



CATÁLISIS HOMOGÉNEA CON METALES DE TRANSICIÓN

TRANSFORMANDO EL MUNDO DE LA QUÍMICA

PARTE 1

Ricardo Rafael Contreras

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

**CONSEJO DE DESARROLLO CIENTÍFICO HUMANÍSTICO
TECNOLÓGICO Y DE LAS ARTES**

VENEZUELA

CATÁLISIS HOMOGÉNEA CON METALES DE TRANSICIÓN

TRANSFORMANDO EL MUNDO DE LA QUÍMICA

PARTE 1

Ricardo R. Contreras

**Laboratorio de Organometálicos
Departamento de Química
Facultad de Ciencias
Universidad de Los Andes**

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES

- Rector
Mario Bonucci Rossini
- Vicerrectora Académica
Patricia Rosenzweig Levy
- Vicerrector Administrativo
Manuel Aranguren Rincón
- Secretario
José María Andréz Álvarez



CONSEJO DE DESARROLLO CIENTÍFICO, HUMANÍSTICO, TECNOLÓGICO Y DE LAS ARTES (CDCHTA –ULA)

- Coordinador General
Alejandro Gutiérrez S.
- Asesora Académica
Mariela Ramírez



- Diagramación y corrección
Ricardo R. Contreras

CATÁLISIS HOMOGÉNEA CON METALES DE TRANSICIÓN. TRANSFORMANDO EL MUNDO DE LA QUÍMICA. PARTE 1

Primera edición, 2021

- © Universidad de Los Andes
- © CDCHTA
- © Ricardo R. Contreras

Ricardo R. Contreras

ORCID ID

<https://orcid.org/0000-0002-8168-5093>



Hecho el depósito de ley
Depósito legal **ME2021000118** (obra completa)
ISBN **978-980-11-2037-7** (obra completa)



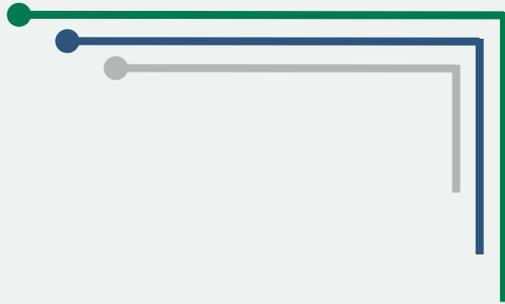
Las publicaciones acreditadas por el CDCHTA-ULA son sometidas a un riguroso proceso de arbitraje por calificados expertos en el área. Este libro fue evaluado, siendo su código **PL-C-01-21-08** correspondiente al programa de publicaciones del CDCHTA-ULA (Venezuela) del año 2021.

CDCHTA-ULA

Av. Tulio Febres Cordero
Edificio Administrativo. Piso 3
Mérida – 5101 – Venezuela

Contreras, R.R. (2021). Catálisis homogénea con metales de transición. Transformando el mundo de la química. Mérida: CDCHTA-ULA.

TABLA DE CONTENIDOS





Abreviaturas y símbolos utilizados	7
Prefacio.....	9
Homenaje	14
CAPÍTULO 1	18
Catálisis homogénea con metales de transición. Consideraciones iniciales	
1.1. ¿Qué es esa cosa llamada catálisis homogénea?	19
1.2. Compuestos organometálicos.....	21
1.3. Factores que afectan la estabilidad de enlaces entre metales de transición, carbono e hidrógeno.....	25
1.4. Complejos hidruro.....	26
1.5. Complejos organometálicos	27
1.6. Carbonilos metálicos y complejos relacionados	28
1.7. Complejos organometálicos de olefinas y otros hidrocarburos insaturados.....	33
1.8. Complejos con acetileno	36
CAPÍTULO 2.....	38
Catálisis homogénea con metales de transición. Conceptos básicos	
2.1. Insaturación coordinativa.....	39
2.2. Adición oxidativa.....	41
2.3. Eliminación reductiva	47
CAPÍTULO 3.....	50
Reacciones catalíticas en moléculas saturadas	
3.1. Catálisis por iones metálicos.....	51
3.2. Catálisis de oxidación o reducción por transferencia de electrones.....	51
3.3. Catálisis de reacciones nucleofílicas utilizando iones metálicos positivos	52
3.4. Activación catalítica de moléculas saturadas	58

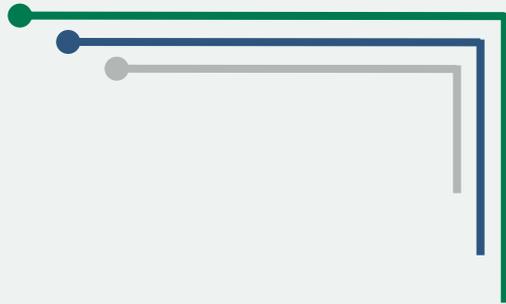
CAPÍTULO 4.....	62
Reacciones catalíticas en moléculas insaturadas. Parte 1	
4.1. Mecanismos y ciclos de hidrogenación	63
4.2. Ejemplos de hidrogenación de moléculas insaturadas.....	68
4.3. Selectividad y estereoquímica de reacciones de hidrogenación.....	78
4.4. Deshidrogenación	79
4.5. Migración de enlaces.....	82
4.6. Reacciones de hidroformilación (reacción oxo)	87
4.7. Oxidación de alquenos y alquinos. Proceso Wacker	96
 CAPÍTULO 5.....	 102
Reacciones catalíticas en moléculas insaturadas. Parte 2	
5.1. Hidratación de alquinos.....	103
5.2. Inserción múltiple de alquenos y alquinos (polimerización).....	104
5.3. Oligomerización de etileno, α -olefinas y butadieno	113
 Bibliografía complementaria	 117
 Sobre el autor	 126

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS UTILIZADOS



acac	anión acetilacetato
acacH	acetilacetona
AsR ₃	arsinas
bipi	2,2'-bipiridina
Bu	butilo (superíndices <i>n, i, s, t</i> : <i>n</i> -butilo, iso-, sec- o ter-butilo)
Bz	bencilo
cat.	catalizador
CAS	número de registro del <i>Chemical Abstracts Service</i>
CO	monóxido de carbono
cod	cicloocta-1,5-dieno
cot	ciclooctatetraeno
Cp	anión ciclopentadienilo (C ₅ H ₅) ⁻
disv.	disolvente
diars	<i>o</i> -fenilenobisdimetilarsina
DMF	<i>N,N'</i> -dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
dmgH	anión dimetilglioximato
depe	1,2-bis(dimetilfosfino)etano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
Δ _o	desdoblamiento de campo cristalino octaédrico
e	electrón
EtOH	etanol
Et	etilo
L	ligando
M	átomo central de un compuesto, generalmente metálico
mol%	relación de moles (A/B) x 100%, p. ej. A = cat. y B = sustrato
OAc	anión acetato
ox	ion oxalato
PEt ₃	trietilfosfina
Ph	fenilo (-C ₆ H ₅)
PPh ₃	trifenilfosfina (P(C ₆ H ₅) ₃)
PR ₃	fosfina
Pr	propilo (superíndices <i>n, i</i> : <i>n</i> -propilo ó iso-propilo)
psi	libra de fuerza por pulgada cuadrada (lbf/in ²) = 0,068 atm
R	grupo alquilo (preferentemente) o arilos
Reac.	reacción química
SbR ₃	estibina
THF	tetrahidrofurano
trien	trietilentetramina
X	haluro

PREFACIO





La catálisis homogénea con metales de transición representa, desde hace varios lustros, una de las áreas de mayor crecimiento en el campo de la química, pues va de la mano con los avances en el desarrollo de métodos para obtener sustancias de interés estratégico para la industria química, petroquímica, farmacéutica y de los alimentos. La síntesis de nuevos medicamentos o de agroquímicos, el procesamiento de alimentos, el mejoramiento de combustibles y la síntesis de otras sustancias de alto valor agregado, requieren de una o varias etapas en las cuales se utilizan procesos catalíticos que, por lo general, hacen uso de un catalizador basado en un metal de transición. Por otro lado, la 'química verde', vista como una estrategia para el desarrollo sostenible, ha incorporado dentro de sus doce principios la necesidad de masificar el uso de catalizadores 'como herramienta para aumentar la economía atómica', esto es, minimizar la generación de productos colaterales o residuos con la finalidad de obtener porcentajes de rendimiento elevados en las reacciones químicas que se desarrollan en las plantas de procesamiento de los grandes parques o polígonos industriales.

Muy temprano en la historia de la catálisis homogénea se optó por el uso de catalizadores que poseen un centro metálico, es decir, 'compuestos complejos' o 'compuestos de coordinación', dentro de los cuales encontramos el grupo de los organometálicos. En un metal de transición, una capa de valencia del tipo $(n-1)d^xns^y$ ofrece ventajas a la hora de interactuar con los sustratos y activar una reacción catalítica, por esta razón resulta fundamental el estudio de los compuestos de coordinación y su reactividad química.

Las reacciones de adición y eliminación, la hidrogenación, la carbonilación o la hidroformilación, la oxidación e hidratación, la inserción u oligomerización y, en general las reacciones de

transformación de grupo funcional, ofrecen muchas posibilidades para los químicos que se ocupan de la investigación y el desarrollo (I&D) de nuevos procedimientos aplicables a la industria química. En consecuencia, es necesario conocer con suficiente profundidad los aspectos básicos y las aplicaciones específicas de la catálisis homogénea, pues ocupa un lugar preponderante en la transformación del mundo de la química. En este orden de ideas, ofrecemos a los lectores interesados en este tema la posibilidad de acceder, de forma rápida y concisa, a la información esencial del área de la catálisis homogénea con metales de transición, a través de un texto que, con un conocimiento previo de química inorgánica, ofrece la posibilidad de visualizar y colocar en perspectiva el fascinante campo de la catálisis homogénea.

En esta Parte 1 del libro intitolado 'Catálisis homogénea con metales de transición: Transformando el mundo de la química', se ha querido abordar los aspectos más esenciales, a fin de hacer una primera aproximación a la catálisis homogénea. En tal sentido, en los capítulos 1 y 2, se expone una serie de consideraciones y conceptos básicos que van desde las características de los compuestos organometálicos o la definición de insaturación coordinativa, hasta las reacciones más fundamentales de adición oxidativa y eliminación reductiva. En el capítulo 3 se exponen las reacciones catalíticas en compuestos insaturados, especialmente la óxido-reducción o la activación de moléculas mediante la intervención de iones de metales de transición. En el capítulo 4 se aborda una de las reacciones más emblemáticas en catálisis homogénea: la hidrogenación de olefinas, así como las reacciones de carbonilación, hidroformilación (proceso oxo) y la oxidación de alquenos y alquinos o el proceso Wacker. Finalmente, en el capítulo 5, se abordan las reacciones de polimerización sobre la base de la catálisis Ziegler-Natta.

En una futura Parte 2, se plantea exponer de manera concisa otros aspectos que involucran directa o indirectamente a la catálisis homogénea, entre ellos merece la pena resaltar la catálisis asimétrica, la catálisis por transferencia de fase (híbrida y bifásica), la biocatálisis, la fotocatalisis, solo por mencionar algunas nuevas formas de enfocar los procesos catalíticos homogéneos.

Por otra parte, hemos querido aprovechar la oportunidad para hacer un homenaje al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), ubicado en Saltillo, Coahuila México, que celebra el cuadragésimo quinto aniversario de su fundación. Es menester señalar que el Departamento de Química de la Universidad de Los Andes, y especialmente el Área Docente de Química Inorgánica, ha encontrado en el CIQA un aliado para la consecución de actividades de formación profesional de los profesores y egresados, mediante estudios de maestría y doctorado, siguiendo altos estándares de calidad académica. Esta oportunidad ha sido muy enriquecedora en función del intercambio científico que se ha llegado a alcanzar entre las instituciones.

Es importante mencionar que, a fin de dar a este libro un atractivo visual que pueda enriquecer al lector en un sentido estético, invitamos al Dr. Wilver Contreras-Miranda que, firmando como Jesús de Luzam y acompañado por su hijo y colaborador Axel Contreras Owen, autorizó la reproducción de seis de sus obras pictóricas con las cuales abrimos cada uno de los capítulos de este libro. Dejamos constancia de nuestro agradecimiento y reconocimiento por la calidad de su trabajo como artista plástico y profesor de la Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales de la ULA.

Adicionalmente, es mi deseo expresar un particular agradecimiento al distinguido Dr. Bernardo Fontal Rivera, pionero a nivel nacional de la investigación en catálisis homogénea con organometálicos, y fundador de la Sociedad Venezolana de Catálisis. Sus cursos y conferencias han orientado la dirección que he seguido al desarrollar esta obra, que comenzó como unos apuntes sobre el tema y, luego de ser ordenados sistemáticamente y enriquecidos con numerosas referencias bibliohemerográficas, terminaron por convertirse en este libro, con el que deseamos brindar al lector la oportunidad de profundizar todos los temas aquí expuestos.

Ricardo R. Contreras
Laboratorio de Organometálicos
Departamento de Química
Facultad de Ciencias
Universidad de Los Andes



Autor: Jesús de Luzam
Título: Mundo frágil...
Técnica: Acrílico sobre tela
Dimensiones: 1,40 x 1,40 m
Fecha: 2010

HOMENAJE



Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), ubicado en Saltillo, Coahuila México, con motivo del cuarenta y quinto aniversario de su fundación.

Fundado el 2 de noviembre de 1976, con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), tuvo como primer director general al Dr. Enrique Campos López (1976–1983), seguido por el Dr. Lothar Krause Sennewald (1983–1992), el Dr. Luis Francisco Ramos de Valle (1992–2002), el Dr. Juan Méndez Nonell (2002–2012) y el Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández (2012–).



El CIQA es un centro público de investigación del sistema CONACYT, dedicado a la investigación básica y aplicada en nuevos materiales, materiales nano-estructurados y polímeros, un área donde la catálisis homogénea con metales de transición y especialmente los organometálicos, tiene particular relevancia.

El espíritu fundacional del CIQA, expresado por su fundador el Dr. Enrique Campos López, ha sido promover las aplicaciones de la ciencia y la tecnología en el desarrollo económico y social así como la cooperación. Con una plantilla de investigadores de alto nivel, agrupados en torno a sus cinco departamentos: Química

Macromolecular y Nanomateriales, Procesos de Polimerización, Procesos de Transformación de Plásticos, Materiales Avanzados, Biociencias y Agrotecnología, el CIQA ha venido ofreciendo la posibilidad de formar a investigadores propios y foráneos mediante estudios de maestría y doctorado, fortaleciendo el intercambio científico.



La contribución al desarrollo de una investigación científica de calidad y con alto impacto en la resolución de problemas de la sociedad, se coloca de manifiesto en los indicadores de productividad académica y en el Premio Nacional de Tecnología e Innovación

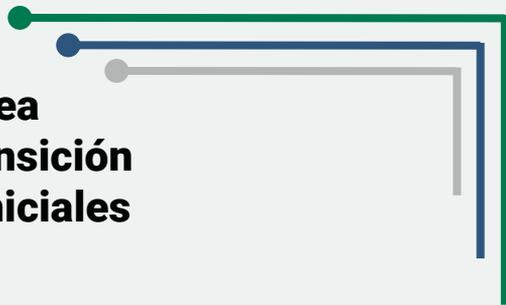
(PNTI), que en el año 2016 le otorgó el Gobierno Federal a través de la Secretaría de Economía (SE) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), como reconocimiento a su ejemplar gestión de tecnología para la innovación.



Autor: Jesús de Luzam
Título: Hamacas al atardecer zuliano
Técnica: Acrílico sobre tela
Dimensiones: 0,40 x 0,40 m
Fecha: 2015

CAPÍTULO 1

**Catálisis homogénea
con metales de transición
Consideraciones iniciales**





1.1. ¿Qué es esa cosa llamada catálisis homogénea?

Por definición, la catálisis¹ contabiliza el efecto que sobre la velocidad de una reacción química produce una sustancia denominada catalizador que, al final del proceso aparece inalterada, es decir, se 'regenera'. Habitualmente, pequeñas cantidades del catalizador son suficientes para conseguir acelerar una reacción o modificar la distribución porcentual de los productos finales (selectividad). Por otro lado, en el caso de la catálisis homogénea, el catalizador se encuentra en la misma fase (líquida o gaseosa) que los reactantes.

Como se puede inferir, el catalizador solo afecta los aspectos cinéticos de una reacción y no interviene en el balance termodinámico de la misma, esto implica que la constante de equilibrio para la reacción global, K° , que responde a la ecuación: $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$, no se ve afectada por el fenómeno catalítico, puesto que es independiente del camino de reacción. Por esta razón, 'un catalizador no puede alterar la constante de equilibrio de una reacción'², en otras palabras, ofrece un camino de reacción alternativo y más rápido que el que tendría lugar en ausencia del catalizador. Este nuevo camino de reacción catalizado tiene una energía de activación (E_a) que es menor al que correspondería si la reacción no estuviera catalizada.

En algunos casos, es necesario precisar el término 'catalizador' y separarlo de la expresión 'precursor catalítico'. El catalizador es la

¹ Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 1996, Vocabulario Científico y Técnico, Madrid: ESPASA.

² Levine IN. 2002. Físicoquímica. Volumen 2. Madrid: McGraw Hill.

especie interviniente en la reacción catalítica, normalmente diferenciable de la sustancia que se manipula antes de comenzar dicha reacción. Esta última se conoce como precursor catalítico, y en la etapa inicial del proceso como consecuencia del equilibrio químico en fase homogénea, sufre algunas transformaciones (pierde ligandos o incorpora moléculas de disolvente a la esfera de coordinación), lo que da lugar a cambios en su estructura y su composición. El resultado de esta reacción inicial es crucial, pues el precursor catalítico se transforma propiamente en el catalizador, la 'especie catalíticamente activa' que interviene en la reacción catalizada y se recupera al final junto con los productos de la reacción.

En general, una reacción catalizada es el resultado de la suma de una serie de reacciones parciales o etapas. En el caso de las reacciones catalizadas por complejos de metales de transición, se observan etapas de adición, eliminación o inserción³ que se han estudiado en detalle. En consecuencia, para describir una reacción catalítica se utilizan comúnmente los ciclos (anillos) de Tolman⁴ o, simplemente, 'ciclos catalíticos'.

Una de las mayores dificultades de la catálisis homogénea con metales de transición se encuentra en la separación de los productos de reacción y el catalizador, especialmente porque se encuentran en la misma fase. Sin embargo, esta dificultad se compensa con la excelente selectividad y las relativamente bajas temperaturas y presiones de trabajo. Estos aspectos han impulsado el desarrollo de procedimientos enmarcados dentro de lo que se conoce como catálisis híbrida⁵, que combina aspectos de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea.

³ Jolly WL, 1977, Principios de Química Inorgánica, Bogotá: McGraw-Hill Latinoamericana.

⁴ Tolman CA, 1972, The 16 and 18 electron rule in organometallic chemistry and homogeneous catalysis, Chemical Society Reviews, Vol. 1972(1), pp. 337–353.

⁵ Nguyen ST, Grubbs RH, 1995, The syntheses and activities of polystyrene-supported olefin metathesis catalysts based on $\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CPh}_2$, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 497(1-2), pp. 195–200.

1.2. Compuestos organometálicos

Generalmente, cuando los químicos hablan de organometálicos⁶ se refieren a compuestos en los que existe uno o varios enlaces metal-carbono, es decir, materiales híbridos que se encuentran en la frontera entre la química inorgánica y la química orgánica. De hecho, el área de mayor interés para el uso de estos compuestos es la catálisis homogénea, donde son utilizados como catalizadores en diversas reacciones de transformación de grupo funcional que son importantes para la síntesis de compuestos de la química fina. Los productos de la química fina⁷ son sustancias puras producidas en volúmenes limitados (<5.000 toneladas/año; generalmente <1000 toneladas/año), y vendidas a un precio elevado (>10 \$/kg) como reactivos químicos específicos para aplicaciones en el área farmacéutica, de la agroquímica, entre otras.

Para definir más exactamente un compuesto organometálico es necesario conocer el enfoque que le da la revista más importante del área, *Organometallics*, una publicación de *American Chemical Society* (ACS) donde se establece que:

[...] un 'organometálico' se define como un compuesto en el que hay un enlace (iónico o covalente, localizado o deslocalizado), entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula de un grupo principal, de transición, lantánido, actínido y un átomo de metal. Tales compuestos pueden incluir, entre otros, representantes de las siguientes clases de compuestos: hidruros metálicos moleculares, alcóxidos metálicos, tiolatos, amidas, y fosfuros, complejos metálicos que contienen organocompuestos de los grupos 15 y 16 como ligandos, nitrosilos metálicos [...]⁸.

Entonces, la definición de un organometálico se encuentra directamente asociada a la existencia de un enlace sigma metal-

⁶ Hill, A, 2002, *Organotransition metal chemistry*, Cambridge: Royal Society of Chemistry.

⁷ Ciriminna R, Pagliaro M, 2013, *Green Chemistry in the Fine Chemicals and Pharmaceutical Industries*, *Organic Process Research & Development*, Vol. 17(12), pp. 1479-1484.

⁸ Contreras RR, 2014, *Materiales híbridos: una aproximación a la química de los compuestos organometálicos*, Mérida: Ediciones del CDCHTA-ULA.

carbono ($\sigma\text{C}-\text{M}$) en la estructura de la molécula⁹. Por otro lado, es importante señalar que los metales de transición pueden formar organometálicos con ligandos que poseen enlaces múltiples (dobles o triples enlaces) y con otros ligandos que poseen un sistema π deslocalizado, por ejemplo el de un anillo aromático.

Adicionalmente, es menester señalar que los enlaces metal-carbono en los organometálicos de metales de transición son normalmente más covalentes que en los análogos de metales de los grupos representativos de la tabla periódica. Aunque originalmente se pensó que los organometálicos eran inestables a causa de la debilidad intrínseca del enlace $\sigma\text{M}-\text{C}$, está claro que la energía de disociación de este enlace es baja y comparable a la energía del metal-carbono con elementos del grupo principal¹⁰.

La formación de enlaces múltiples metal-carbono es estable y es una característica notable de la química organometálica. Los compuestos que tienen enlaces dobles y triples se denominan complejos carbenos ($-\text{C}=\text{M}$) y carbinos ($-\text{C}\equiv\text{M}$)¹¹ respectivamente, y son tan reactivos que en muchas ocasiones se les propone como intermediarios en diversas reacciones catalíticas.

Como consecuencia de la electronegatividad de los metales de transición y del propio carbono, que se encuentran relativamente cercanas, estos enlaces son considerados más covalentes que los presentes en alquilo con metales de los grupos representativos. Los complejos alquilo-metal ($\text{R}_3\text{C}-\text{M}$) son los intermediarios más simples en las reacciones catalíticas, y muchas reacciones orgánicas involucran intermediarios de naturaleza organometálica¹².

⁹ Shriver DF, Weller MT, Overton T et al., 2014, Inorganic chemistry (Sixth edition), New York: WH Freeman and Company.

¹⁰ Housecroft CE, Sharpe AG, 2018, Inorganic chemistry (Fifth edition). United Kingdom: Pearson, Harlow.

¹¹ Crabtree RH, 2019, The organometallic chemistry of the transition metals (Seventh edition), Hoboken, New Jersey: Wiley.

¹² Parshall GW, 1992, Homogeneous catalysis: the applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes (2nd ed), New York: Wiley.

Los complejos tipo carbeno¹³, por ejemplo $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{CH}(\text{OH})$, pueden ser vistos como derivados de carbenos libres $(\text{R}-(\text{C}:)-\text{R}')$ ¹⁴ que tienen reactividades y características químicas muy interesantes, llegando a actuar como intermediarios en la metátesis de olefinas y en reacciones de polimerización. Por su parte, complejos carbinos $(\text{R}-\text{C}:)$ ¹⁵ como el $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{Cr}\equiv\text{CH}$, intervienen de manera similar a las especies estabilizadas en la superficie de los catalizadores heterogéneos. Es importante recalcar que estos ligandos tienen un efecto sinérgico sobre el metal de transición, facilitando condiciones para desarrollar reacciones donde se requiere una alta selectividad que puede ser controlada mediante las propiedades electrónicas y estéricas del catalizador. En este caso, surge naturalmente la premisa: 'catalizadores inteligentes, con ligandos inteligentemente diseñados'¹⁶.

Además del típico enlace covalente coordinado metal-carbono, juega un importante papel en la química organometálica el 'enlace por retrodonación' con influencia de los electrones de no enlace. El enlace covalente coordinado¹⁷ no sólo involucra la donación de electrones de una especie que actúa como una base de Lewis (por ejemplo aminas y fosfinas), sino que también incluye los dobles enlaces ($-\text{C}=\text{C}-$), el η^3 -alilo, los ciclopentadienilos (Cp), los anillos aromáticos (arenos), el enlace sencillo $-\text{C}-\text{H}$ (incluyendo la interacción agóstica¹⁸) o el enlace con la molécula de hidrógeno.

El enlace sigma metal-ligando y la retrodonación, utilizando orbitales vacíos del ligando (π^* , σ^* o incluso orbitales d), 'refuerzan' el enlace ligando-metal, pero debilitan los enlaces en la estructura del ligando, lo cual modifica su reactividad, y hace posible que ocurran reacciones

¹³ Carbenos tipo Fischer, con metales en bajo estado de oxidación, o tipo Schrock con el metal en alto estado de oxidación.

¹⁴ Liu C-Y, Chen D-Y, Lee G-H et al., 1996, Synthesis of Cyclic Diamino-Substituted Metal Carbene Complexes. *Organometallics*, Vol. 15(3), pp. 1055-1061.

¹⁵ Ushio J, Nakatsuji H, Yonezawa T, 1984, Electronic structures and reactivities of metal-carbon multiple bonds; Schrock-type metal-carbene and metal-carbyne complexes. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 106(20), pp. 5892-5901.

¹⁶ Contreras RR, 2017, *Química Verde*, Caracas: Fondo Editorial OPSU.

¹⁷ Bhatt V, 2016, *Essentials of Coordination Chemistry*, London: Academic Press.

¹⁸ Von Frantzius G, Streubel R, Brandhorst K et al., 2006, How Strong Is an Agostic Bond? Direct Assessment of Agostic Interactions Using the Generalized Compliance Matrixt. *Organometallics*, Vol. 25(1), pp. 118-121.

de transformación de grupo funcional sobre el esqueleto molecular del ligando y, en consecuencia, sobre los sustratos que se coordinan durante una reacción catalítica, lo que constituye un principio esencial de la catálisis¹⁹.

Los organometálicos con enlaces iónicos son más bien escasos, un ejemplo lo encontramos en el complejo $[\text{Mn}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (antiferromagnético). De manera similar a los compuestos organometálicos de magnesio (organomagnesianos o reactivos de Grignard²⁰), muchos metales de transición, especialmente del grupo 12, forman complejos organometálicos lineales, en los cuales el metal utiliza un enlace σ , por ejemplo $\text{CH}_3\text{-M-CH}_3$ o compuestos con fórmula general $\text{R-M-R}'$ donde $\text{M} = \text{Zn, Cd, Hg}$, y $\text{R} = \text{CH}_3$ y $\text{R}' = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NO}_3^-$.²¹

El número de electrones que el metal puede aceptar cuando forma un compuesto complejo depende de su naturaleza química y por lo tanto de la capa de valencia que en este caso es: $(n-1)d^xns^y$, $x = 1$ a 10 , $y = 0$ a 2 ; así mismo depende de ligando o átomos donadores. En muchos casos, una vez formado el organometálico, en el entorno del centro metálico hay un total de 18 electrones, lo que se conoce como 'regla de los 18 electrones' o del número atómico efectivo^{22,23}.

Es importante resaltar que los ligandos con enlaces múltiples, especialmente aquellos que poseen pares de electrones en un sistema- π deslocalizado, tienen la tendencia a estabilizar metales de transición en bajos estados de oxidación, siguiendo la teoría de ácidos duros y blandos de Pearson²⁴.

¹⁹ Astruc D, 2007, Organometallic chemistry and catalysis, Berlin: Springer.

²⁰ Ciaccio JA, Volpi S, Clarke R, 1996, Grignard Reaction of an Epoxide: A Mechanistic Study, Journal of Chemical Education, Vol. 73(12), pp. 1196-1198.

²¹ Huheey JE, Keiter EA, Keiter R et al., 2008, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (Fourth edition), New Delhi: Pearson Education.

²² Jensen WB, 2005, The Origin of the 18-Electron Rule, Journal of Chemical Education, Vol. 82(1), p. 28.

²³ Mitchell, PR, Parish RV, 1969, The eighteen electron rule, Journal of Chemical Education, Vol. 46(12), pp. 811-814.

²⁴ Pearson, RG, 1997, Chemical hardness, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

1.3. Factores que afectan la estabilidad de enlaces entre metales de transición, carbono e hidrógeno

La síntesis de complejos de hidruros ($[M(H)_n]$) y complejos σ organometálicos no es tan frecuente como se podría pensar, exceptuando el caso de carbonilos de hidruros como el $[CoH(CO)_4]$ y $[MnH(CO)_5]$. Los complejos con alquilo simples del tipo $[M(R)_m(H)_n]$ son más bien escasos, aunque se conocen compuestos con otros ligandos que estabilizan el complejo, entre los que se puede mencionar ligandos π donadores tipo CO , CN^- , PR_3 . Existen varias explicaciones para la aparente inestabilidad de los complejos $[M(R)_m(H)_n]$, entre las cuales se pueden mencionar algunas consideraciones de naturaleza cinética y termodinámica²⁵ como se explicará a continuación.

- Consideraciones de naturaleza termodinámica

La inestabilidad termodinámica de los compuestos $[M(R)_m(H)_n]$ se atribuye a factores tales como la alta electronegatividad de los metales de transición, que implica la formación de enlaces iónicos con el carbono o el hidrógeno, y las energías o propiedades de solapamiento de los orbitales de valencia, que no conduce a la formación de un enlace covalente fuerte. Podríamos decir que la estabilidad del enlace $M-C$ o $M-H$ es inversamente proporcional al estado de oxidación del metal, y aumenta con la electronegatividad del carbono, por ejemplo el $M-CF_3$ es más estable que $M-CH_3$.

- Consideraciones de naturaleza cinética

La estabilidad cinética de los complejos $[M(R)_m(H)_n]$ es muy importante, especialmente si se toma en cuenta que la disociación de un ligando tipo hidrógeno o alquilo es probablemente irreversible. Se considera que tal estabilidad cinética depende de la diferencia de energía entre el orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital desocupado de menor energía (LUMO). En el caso de los complejos octaédricos, esta diferencia energética corresponde a la energía de desdoblamiento del campo cristalino, Δ_o ($10 Dq$). La estabilización de

²⁵ Johnson DA, 1971, Aspectos termodinámicos de la química inorgánica, Madrid: Editorial Alhambra.

complejos hidruro y organometálicos mediante ligandos π donadores, CO, CN⁻ y PR₃, que dan lugar a un mayor desdoblamiento del campo cristalino (son los últimos de la serie espectroquímica²⁶), se atribuye a este efecto. Sin embargo, es probable que la estabilización termodinámica también esté implicada, reflejando posiblemente el refuerzo simultáneo del enlace químico mediante un mecanismo de donación σ del tipo 'ligando-metal transferencia de carga' (LMTC), a través del hidrógeno o el carbono, y una retrodonación π del metal al ligando, por un mecanismo 'metal-ligando transferencia de carga' (MLTC). Una evidencia de este mecanismo se encuentra en la frecuencia de estiramiento en el infrarrojo del C≡O y el -C≡N⁻ coordinado, que disminuye su energía en la misma medida que comparte sus electrones con el metal de transición²⁷.

1.4. Complejos hidruro

Entre los hidruros de metales de transición²⁸ más conocidos tenemos: [PtBrH(PeEt)₂], [RhH(CO)(PPh₃)₃], [IrClH(CO)(PPh₃)₃], [CoH(CN)₅]³⁻, [RhH(trien)Cl]⁺, [CoH(CO)₄]. Los complejos que contienen fosfinas son particularmente estables, por ejemplo los estudios termodinámicos de la reacción entre [Co(CN)₅]³⁻ y H₂ para formar el [CoH(CN)₅]³⁻ ($\Delta H^\circ = -12$ kcal/mol), indican un valor de 57 kcal/mol correspondiente a la energía de disociación del enlace Co-H. Diversos estudios estructurales y espectroscópicos de estos complejos hidruro han demostrado lo siguiente:

- 1.- En la mayoría de estos complejos, el ligando hidruro es estéricamente activo y ocupa una posición como cualquier otro ligando, contribuyendo con el número de coordinación y la geometría. Para asignar el estado de oxidación, el hidrógeno puede considerarse como ligando aniónico (pseudohalógeno) de tipo H⁻ (1s²).
- 2.- El ligando H⁻ es un buen donador σ como resultado del fuerte desdoblamiento del campo cristalino (ligando) que

²⁶ Gray HB, 1964, Molecular orbital theory for transition metal complexes, Journal of Chemical Education, Vol. 41(1), pp. 2-12.

²⁷ Nakamoto K, 1997, Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds (5th ed), New York: John Wiley.

²⁸ Dedieu A (Ed.), 1990, Transition Metal Hydrides, Weinheim, Germany: VCH.

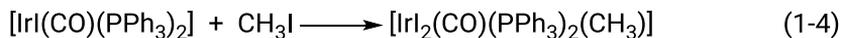
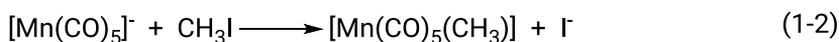
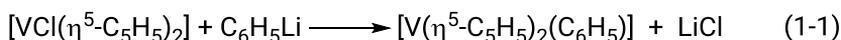
ejerce en complejos como $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$; esto se manifiesta en el efecto sobre la frecuencia de estiramiento de CO y CN⁻. Adicionalmente, se puede observar un alargamiento del enlace del ligando que ocupa la posición opuesta o *trans* al H⁻, lo que se traduce en un 'efecto *trans*' (de naturaleza cinética) ejercido por el H⁻, particularmente en complejos plano-cuadrados como el $[\text{trans-PtHCl}(\text{PEt}_3)_2]$.

1.5. Complejos organometálicos (enlace σ)

Se conocen muchos compuestos organometálicos de metales de transición que contienen enlaces σ metal-carbono²⁹, algunos ejemplos son los alquilos metálicos: $[\text{Ti}(\text{CH}_3)_4]$, $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_4]$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3)]$, $[\text{AuBr}(\text{Et}_2)]$, $[\text{TiBr}_3(\text{CH}_3)]$; los derivados de carbonilos metálicos: $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$, $[\text{Co}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$; los provenientes de complejos π : $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\eta^8\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{CH}_3)_2]$ y finalmente los derivados de fosfinas: $[\text{PdCl}(\text{PEt}_3)_2(\text{CH}_3)]$, $[\text{RuCl}(\text{PR}_3)_4(\text{CH}_3)]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]$, solo por mencionar algunos.

Como en el caso de los complejos hidruro, los organometálicos son estabilizados por la presencia de ligandos que son buenos donadores π , especialmente fosfinas terciarias. Este tipo de ligandos son de campo alto de acuerdo a la serie espectroquímica, y muchas de las características descritas para el hidruro también aplican para ellos.

Algunas de las rutas tradicionales para la preparación de organometálicos se pueden apreciar en las reacciones 1-1 a 1-5:



²⁹ Kubas GJ, 2001, Metal-dihydrogen and σ -bond Complexes, New York: Kluwer Academic.

1.6. Carbonilos metálicos y complejos relacionados

Por definición, los carbonilos metálicos³⁰ son organometálicos que contienen uno o más enlaces del tipo $M-C\equiv O$, donde M es un metal de transición con capa de electrones de valencia d incompleta, $(n-1)d^n$ ($0 < n < 10$). Sin embargo, existen algunos ejemplos de compuestos de este tipo que contiene metales con la capa de valencia vacía (d^0) o completamente llena (d^{10}). Adicionalmente, se conocen carbonilos de cationes de lantánidos y de actínidos, que poseen electrones $4f^n$ o $5f^n$, respectivamente. También existen carbonilos de elementos del grupo 13, por ejemplo carbonilos de boro(III), cuya estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X, y que poseen como característica resaltante una banda de estiramiento en el infrarrojo del tipo $\nu C\equiv O$ ubicada en 2.176 cm^{-1} en el caso del $[B(BCl_2)_3(CO)]$ y en 2251 cm^{-1} para el $[B(CF_3)_3(CO)]$.

Es menester recordar que el monóxido de carbono es el resultado de la combustión incompleta de productos carbonados, con $\Delta H^\circ_f = -6,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y una entalpía de disociación de $61,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que es la más alta observada en las moléculas diatómicas.

Además es necesario señalar que el monóxido de carbono puede experimentar reacciones ácido base. Por ejemplo, con alcoholes o aminas secundarias puede formar compuestos tipo formiato (HCO_2R) y formamida ($HCONR_2$), y puede participar en reacciones de inserción como la transformación del tolueno en *p*-tolilaldehído.

El monóxido de carbono se activa en presencia de ácido sulfúrico concentrado o de una mezcla $HCl/CuCl$, y es capaz de atacar electrofílicamente a los hidrocarburos aromáticos, llegando a formar los correspondientes aldehídos, siguiendo la reacción de Gatterman-Koch³¹. Por su parte, el catión formilo HCO^+ , con una banda $\nu C\equiv O$ en 2110 cm^{-1} , se produce a partir de una presión parcial de CO , en la presencia de HF/SbF_5 . Igualmente, los ácidos carboxílicos se pueden

³⁰ Calderazzo F, 2012, D. Carbonyl Complexes of the Transition Metals. In: Scott RA (Ed.). Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. Hoboken, New York: Wiley.

³¹ Li JJ, 2014, Name reactions: a collection of detailed mechanisms and synthetic applications (Fifth edition), Cham, Suiza: Springer.

obtener a partir de una mezcla de alquenos y CO en medio de ácido sulfúrico concentrado, siguiendo la reacción de Koch.

Los carbonilos metálicos típicos se forman con elementos de la primera serie de transición tales como: $V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ y $Ni(CO)_4$. Una vez que el monóxido de carbono se enlaza a un metal de transición, ocurre un incremento en la carga positiva y en consecuencia aumenta la capacidad electrofílica respecto de la molécula libre ($CO_{(libre)}$), un aspecto que es determinante en los procesos catalíticos de carbonilación e hidroformilación³².

En la tabla 1.1 se han compilado algunas de las propiedades de los carbonilos metálicos más representativos, especialmente de la primera serie de transición. Es interesante observar que, con la excepción de los carbonilos mononucleares del grupo 8 y el tetracarbonilo de níquel, en su mayoría se presentan en estado sólido. También es importante resaltar que los carbonilos mononucleares carecen de color, como en el caso del $Fe(CO)_5$ que es un líquido incoloro, lo cual contrasta con los carbonilos polinucleares que son coloreados, como el $Fe_2(CO)_9$ de color amarillo. En tal sentido, se observa una tendencia hacia colores más oscuros en la misma medida que aumenta el número de átomos metálicos, como en el $Fe_3(CO)_{12}$, un sólido de color verde oscuro, o el $Rh_6(CO)_{16}$ que alcanza un color negro.

Los enlaces ligando-metal tipo σ , y metal-ligando tipo π , como se muestra en la Fig. 1.1, contribuyen al enlace global en los carbonilos de metales de transición³³ reforzándolo, un efecto neto que es mucho más fuerte que los esperados a partir de simples contribuciones aditivas. El enlace π se refleja en una disminución de la frecuencia de estiramiento $\nu_{C\equiv O}$ en el CO coordinado en comparación con el CO libre. La importancia de la contribución tipo π al enlace $M-C\equiv O$ se ve reflejada también en el efecto que tiene el ligando CO para estabilizar carbonilos metálicos de metales de transición con bajos estados de oxidación del tipo $[M^n(CO)_m]$, con $n = 1-, 0$ y $1+$.

³² Cornils B, 1980, Hydroformylation, In: New Syntheses with Carbon Monoxide, Falbe J. (Ed.), Berlin: Springer-Verlag.

³³ Schrock RR, Parshall GW, 1976, σ -Alkyl and -aryl complexes of the group 4-7 transition metals, Chemicals Reviews, Vol. 76(2), pp. 243-268.

Tabla 1.1. Propiedades de algunos carbonilos metálicos representativos³⁴.

Compuesto	Color	Pto. Fus. (°C)	Grupo puntual	IR (ν_{CO}) cm^{-1}	Comentarios
V(CO) ₆	verde oscuro	70 <i>d</i>	<i>O_h</i>	1976	Paramagnético, V-C = 2,008(3) Å
Cr(CO) ₆	blanco	130 <i>d</i>	<i>O_h</i>	2000	Cr-C = 1,913(2) Å; sublima
Mo(CO) ₆	blanco	150 <i>d</i>	<i>O_h</i>	2004	Mo-C = 2,06(2) Å; sublima
W(CO) ₆	blanco	170 <i>d</i>	<i>O_h</i>	1998	W-C = 2,07(4) Å; sublima
Mn ₂ (CO) ₁₀	amarillo	154	<i>D_{4d}</i>	2044, 2013, 1983	Mn-Mn = 2,9038(6) Å Mn-CO = 1,811(3) Å (ax.); 1,856(7) Å (ec.); sublima
Tc ₂ (CO) ₁₀	blanco	160	<i>D_{4d}</i>	2065, 2017, 1984	Tc-Tc = 3,036(6) Å Tc-CO = 1,90 Å (ax.); 2,00 Å (ec.)
Re ₂ (CO) ₁₀	blanco	177	<i>D_{4d}</i>	2070, 2014, 1976	Re-Re = 3,0413(11) Å Re-CO = 1,929(7) Å (ax.) 1,987(15) Å (ec.)
Fe(CO) ₅	amarillo	-20	<i>D_{3h}</i>	2034, 2013	Fe-CO = 1,810(3) Å (ax.) 1,833(2) Å (ec.)
Ru(CO) ₅	incoloro	-22	<i>D_{3h}</i>	2035, 1999	Muy volátil, fotosensible, se descompone formando Ru ₃ (CO) ₁₂
Ru ₃ (CO) ₁₂	anaranjado	150 <i>d</i>	<i>D_{3h}</i>	2060, 2030, 2011	Ru-Ru = 2,8518(4) Å; 2,8595(4) Å; Ru-CO = 1,942(4) Å (ax.); 1,921(5) Å (ec.)
Os(CO) ₅	incoloro	-15	<i>D_{3h}</i>	2034, 1991	Muy volátil y difícil de obtener puro
Fe ₂ (CO) ₉	amarillo	<i>d</i>	<i>D_{3h}</i>	2019, 1829	Fe-Fe = 2,523(1) Å Fe-CO = 1,838(3) Fe-μCO = 2,016(3)
Co ₂ (CO) ₈	anaranjado	51 <i>d</i>	<i>C_{2v}</i> (sólido) <i>D_{3h}</i> (líquido)	<i>C_{2v}</i> : 2112, 2071, 2059, 2044, 2031, 2001 (ν_{CO}) puente: 1886, 1857 <i>D_{3h}</i> : 2107, 2069, 2042, 2031, 2023, 1991	Co-Co = 2,5301(8) Å; 2,5278(8) Co-CO = 1,815(1) Å (ax.); 1,832(4) Å (ec.)
Rh ₆ (CO) ₁₆	negro	220 <i>d</i>	-	2080, 1800	Rh-Rh = 2,78 Å
Ir ₄ (CO) ₁₂	amarillo	210 <i>d</i>	<i>T_d</i>	1950	Ir-Ir = 2,693 Å Ir-CO = 1,87 Å
Ni(CO) ₄	incoloro	-19,3	<i>T_d</i>	2057	Ni-C = 1,838(2) Å ¡Muy tóxico!, inflamable; se descompone fácilmente en el metal

³⁴ Purcell KF, Kotz JC, 1979, Química Inorgánica, Vol. II, Barcelona, España, Editorial Reverté.

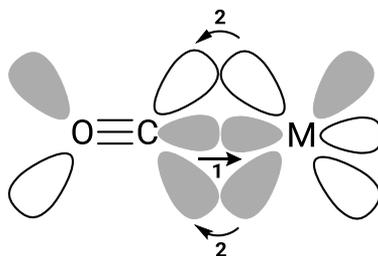


Figura 1.1. Orbitales involucrados en el enlace metal←CO. La vía '1' representa la interacción entre los electrones del orbital σ enlazante (HOMO) del CO y el orbital atómico d del metal de transición (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, p_z , s). La vía '2' representa la retrodonación entre el orbital π^* antienlazante (LUMO) del CO y los electrones del orbital atómico del metal de simetría adecuada (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}).

- Ligandos isoelectrónicos al monóxido de carbono

Una comparación de la serie 'isoelectrónica' de los ligandos desde el monóxido de carbono, pasando por los isonitrilos hasta llegar al cianuro ($C\equiv O$, $C\equiv NR$, $C\equiv N^-$), revela una tendencia hacia el aumento de la carga fórmula versus la carga sobre el carbono. Un incremento del carácter donador del ligando, y una disminución del carácter aceptor, implica finalmente un aumento en la tendencia a estabilizar altos estados de oxidación, este aumento se puede ejemplificar si consideramos los diferentes tipos de complejos de cobalto que se forman con ellos, tal y como se puede apreciar en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Tendencia a formar carbonilos de cobalto con el monóxido de carbono y sus ligandos isoelectrónicos³⁵.

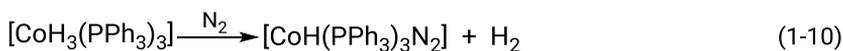
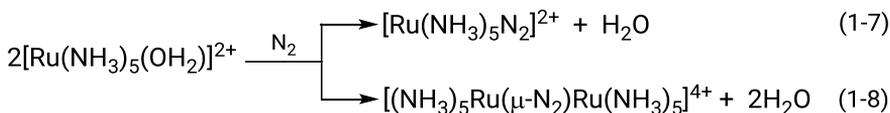
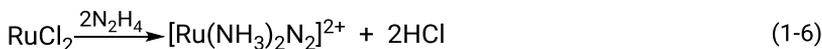
Ligando	Estado de oxidación			
	1-	1+	2+	3+
CO	$[Co(CO)_4]^-$	$[CoH(CO)_4]$	-	-
CNR	-	$[Co(CNR)_5]^+$	$[Co(CNR)_5]^{2+}$	-
CN ⁻	-		$[Co(CN)_5]^{3-}$	$[Co(CN)_6]^{3-}$

³⁵ Elschenbroich C, Salzer A, 1992, Organometallics: A Concise Introduction (2nd Ed), Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

• Nitrógeno como ligando

La molécula de dinitrógeno es isoelectrónica con el monóxido de carbono y es capaz de formar compuestos complejos³⁶, sin embargo su tendencia a coordinar metales de transición es mucho más pobre, lo que significa que es un débil donador σ y un peor aceptor π , en comparación con el CO.

A pesar de que bajo condiciones especiales se forman los complejos metal–dinitrógeno, incluso con el N_2 atmosférico, las investigaciones con los compuestos $M \leftarrow N \equiv N$ no son muy abundantes. A continuación se muestran algunos de los complejos con dinitrógeno y sus métodos de preparación, según las reacciones 1-6 a 1-10.



• Complejos nitrosilo

Muchos complejos nitrosilo³⁷ se formulan mejor con el ion NO^+ (isoelectrónico con CO) y, generalmente, son isoelectrónicos e isoestructurales con los correspondientes carbonilos metálicos, pero en este caso el nitrosilo donará al metal tres electrones en lugar de dos. Los ejemplos clásicos son el $[Co(CO)_3NO]$ (isoelectrónico con $[Co(CO)_4]$) y el $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (isoelectrónico con $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

Otros complejos nitrosilo se formulan mejor con el ligando neutro, como en el caso del complejo nitrosilo de hierro(II) $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$, un

³⁶ Allen AD, Harris OR, Loescher BR et al., 1973, Dinitrogen complexes of the transition metals, Chemicals Reviews, Vol. 73 (1), pp. 11–20.

³⁷ Hayton TW, Legzdins, P, Sharp WB, 2002, Coordination and Organometallic Chemistry of Metal-NO Complexes, Chemicals Reviews, Vol. 102 (1) pp. 935–991.

complejo paramagnético donde el electrón no apareado se ubica en los orbitales antienlazantes- π de nitrosilo.

Existen otros complejos nitrosilo que se formulan mejor utilizando un nitrosilo aniónico NO^- , como en el caso del $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{2+}$ y el $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$, cuyas propiedades se describen de mejor manera con la presencia de un $\text{Co}(\text{III})$.

1.7. Complejos organometálicos de olefinas y otros hidrocarburos insaturados

La existencia de complejos que contienen olefinas coordinadas se conoce desde 1827 con la sal de Zeise³⁸, que contiene el ión $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, cuya estructura se observa en la Fig. 1.2.

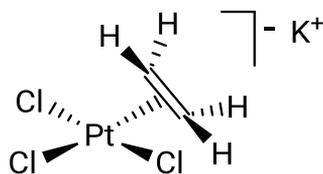


Figura 1.2. En 1827, William Christopher Zeise aisló cristales amarillos con fórmula $\text{KCl}\cdot\text{PtCl}_2\cdot\text{EtOH}$ y, en 1950, se estableció que se trata del tricloro(η^2 -etileno)platinato(II) de potasio³⁹, $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁰.

Otros ejemplos de organometálicos con olefinas incluye: $[\text{RuCl}_5(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^{3-}$, $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^+$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$ y $[\text{CuCl}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$, que se han caracterizado por difracción de rayos X, y se han modificado utilizando diferentes tipos de fosfinas⁴¹. En general, la estabilidad de estos organometálicos decrece en el siguiente orden: $\text{Pt}(\text{I}) > \text{Pd}(\text{II}) > \text{Ru}(\text{II}) > \text{Ag}(\text{I}) > \text{Cu}(\text{I})$, como función de factores cinéticos y termodinámicos o combinación de estos.

³⁸ Chock PB, Halpern J, Paulik, FE, 1990, Potassium Trichloro(Ethene)Platinate(II) (Zeise's Salt), Inorganic Syntheses, Vol. 28. pp. 349–351.

³⁹ Black M, Mais RHB, Owston PG, 1969, The crystal and molecular structure of Zeise's salt, $\text{KPtCl}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallographica, Vol. B25 (9), 1753–1759.

⁴⁰ CAS: 123334-22-5; Sigma-Aldrich: 24,495-3 y Strem: 78-1990.

⁴¹ Quinn HW, Tsai JH, 1970, Olefin Complexes of the Transition Metals, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Vol. 12, pp. 217–373.

• Enlace metal–olefina

Para describir el enlace metal–olefina se utiliza el par de electrones del enlace π y un orbital de simetría adecuada del metal, en este caso y de acuerdo con el modelo de Dewar-Chat-Duncanson⁴², serían el d_z^2 o el $d_{x^2-y^2}$ (el p_z , o el s). Adicionalmente, existe la posibilidad de un enlace por retrodonación que involucra los orbitales π^* (antienlazantes) de la olefina, y los electrones ubicados en orbitales atómicos del metal pero con la simetría adecuada, particularmente el d_{xz} o el p_x , que puede experimentar una interacción tipo $d_{\pi} \rightarrow \pi^*$, según se puede apreciar en la Fig. 1.3.

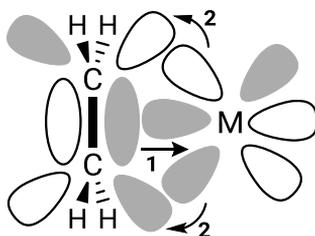


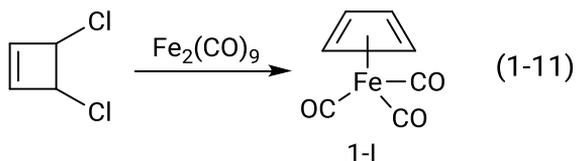
Figura 1.3. Descripción por el modelo de Dewar-Chat-Duncanson de los orbitales moleculares del enlace metal–olefina. La vía '1' representa la interacción entre los electrones del orbital π enlazante (HOMO) de la olefina y el correspondiente orbital atómico d del metal de transición (d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, p_z , s). La vía '2' representa la interacción por retrodonación entre el orbital π^* antienlazante (LUMO) de la olefina y los electrones ubicados en un orbital atómico del metal de simetría adecuada (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}).

Muchos otros hidrocarburos insaturados, incluyendo polienos lineales y cíclicos, forman complejos estables con metales de transición tales como el $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)]$, el $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$ y los complejos 'sándwich' como el $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (ferroceno) y el $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$.

La formación de un enlace covalente coordinado con un metal de transición puede servir para estabilizar una molécula, en esta

⁴² Chatt J, Duncanson LA, 1953, Olefin coordination compounds. Part III. Infrared spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes, Journal of the Chemical Society, Vol. 1953, pp. 2939-2947.

categoría encontramos el $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)]$ (1-I) que ha sido sintetizado a partir de nonacarbonilo de dihierro(0) según la reacción 1-11.



Los complejos que contienen ligandos π alifáticos, conforman una familia de compuestos de gran interés. Algunos ejemplos y sus métodos de preparación se pueden apreciar en la Fig. 1.4, destacando el bis $[\eta^3\text{-alilo}(\mu\text{-cloro})\text{paladio}(\text{II})]$ ⁴³ $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$, que posee importantes aplicaciones en reacciones de acoplamiento cruzado carbono-carbono⁴⁴, cuya invención le valió el Premio Nobel de Química en 2010 a Akira Suzuki, Ei-Ichi Neghishi y Richard Heck. Este compuesto también destaca por sus aplicaciones en catálisis asimétrica⁴⁵.

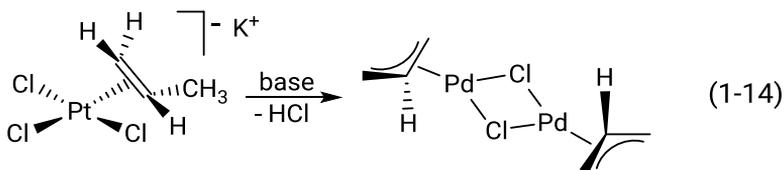
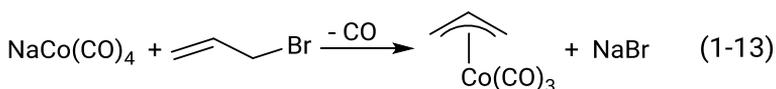
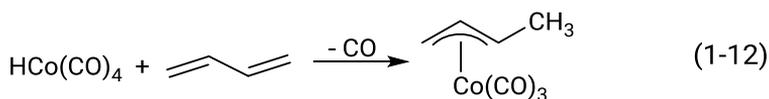


Figura 1.4. Síntesis de complejos que contienen ligandos π alifáticos.

⁴³ CAS: 12012-95-2; Sigma-Aldrich: 22,238-0; Strem: 46-0100.

⁴⁴ Wallow TI, Novak BM, 1994, Highly Efficient and Accelerated Suzuki Aryl Couplings Mediated by Phosphine-Free Palladium Sources. *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 59(17), pp. 5034–5037.

⁴⁵ Trost BM, Van Vranken DL, 1996, Asymmetric Transition Metal-Catalyzed Allylic Alkylations. *Chemical Reviews*, Vol. 96(1), pp. 395–422.

1.8. Complejos con acetileno

El acetileno puede formar una gran variedad de organometálicos con metales de transición⁴⁶, y muchos de estos compuestos tienen importancia en catálisis homogénea⁴⁷. Esta categoría incluye complejos π (1-II), análogos a los formados con olefinas, así como complejos con enlaces σ (1-III) y complejos dinucleares en los que el acetileno actúa como un ligando π en puente (1-IV), tal y como se puede observar en la Fig. 1.5. El complejo 1-III destaca por entrar en la categoría de los metalociclos, y el complejo 1-IV por tener al acetileno en puente μ -C₂H₂.

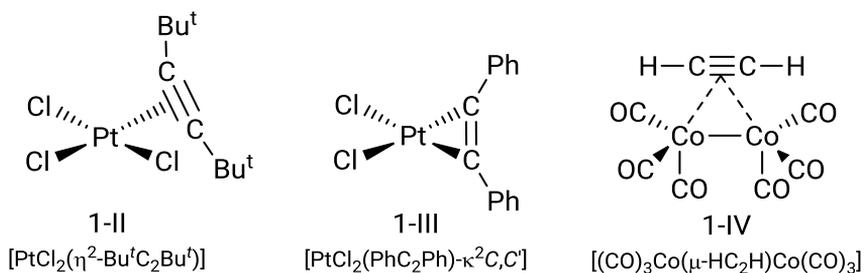


Figura 1.5. Distintas formas en las cuales puede enlazar el acetileno en compuestos complejos de metales de transición.

⁴⁶ Bennett MA, 1962, Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals, Chemicals Reviews, Vol. 62(6), pp. 611-652.

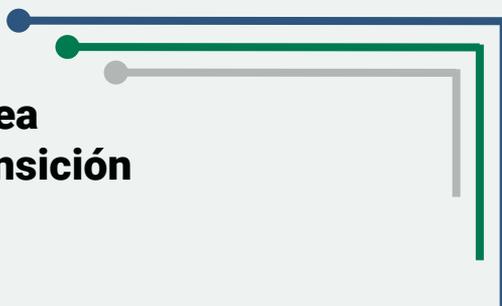
⁴⁷ Otsuka S, Nakamura A, 1976, Acetylene and Allene Complexes: Their Implication in Homogeneous Catalysis, Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 14, pp. 245-283.

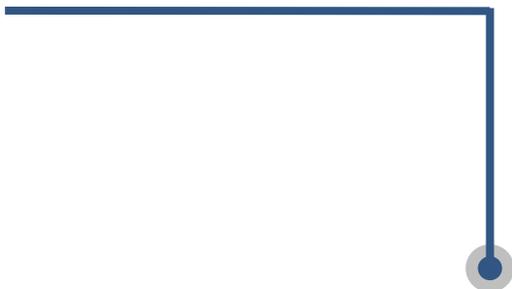


Título: Trabajo de hormigas
Autores: Jesús de Luzam y Axel Owen
Técnica: Mixta cemento, yeso, madera y pigmentos acrílicos
Dimensiones: 0,45 x 045 m
Fecha: 2013

CAPÍTULO 2

**Catálisis homogénea
con metales de transición
Conceptos básicos**





2.1. Insaturación coordinativa

El hecho de que un compuesto complejo tenga una vacante o, en otras palabras, un sitio disponible en la esfera de coordinación del átomo metálico central, genera la posibilidad de que esta molécula actúe como catalizador homogéneo⁴⁸. Un compuesto complejo con estas características estaría 'coordinativamente insaturado', y dicha vacante viene a ser una característica indispensable para activar un sustrato durante la reacción catalítica, pues permite que sea incorporado a la esfera de coordinación del catalizador y, como consecuencia, su estructura ahora estaría disponible para reaccionar químicamente⁴⁹.

Como se puede intuir, los complejos octaédricos con número de coordinación igual a 6 son aquí esenciales, pues sirven de base al momento de entrar a definir cuando se trata de un complejo coordinativamente insaturado y cuando no lo es. En tal sentido, los complejos coordinativamente insaturados tienen número de coordinación inferior a 5, preferiblemente 4, mientras que un compuesto con número de coordinación igual a 6 sería 'coordinativamente saturado'. No obstante, este concepto es relativo, pues un compuesto coordinativamente saturado puede entrar en equilibrio, perder dos o más ligandos y transformarse en un complejo coordinativamente insaturado, que sería la especie catalíticamente activa.

⁴⁸ Oyama ST, Somorjai GA, 1988, Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis, *Journal of Chemical Education*, Vol. 65(9), pp. 765-769.

⁴⁹ Oro LA, Sola E (Eds.), 2000, *Fundamentos y aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, Zaragoza, España CYTED.

Los períodos de inducción y los requisitos de activación, tales como temperatura o irradiación, son indicativos de que el catalizador se está formando en la misma medida que pierde un ligando. Por ejemplo, complejos de configuración d^6 , d^8 y d^{10} (espín bajo, $S \neq 0$, o espín apareado, $S = 0$), con números de coordinación 5 o 6, serían normalmente saturados, mientras que con números de coordinación 2, 3, 4 y 5, serían coordinativamente insaturados. La insaturación coordinativa se pierde fácilmente por la acción de ligandos que pueden formar puentes, especialmente haluros, hidróxido o azufre, ligandos que regularmente no aparecen en la estructura de los catalizadores homogéneos.

Los complejos coordinativamente insaturados son especialmente activos en reacciones de migración o adición oxidativa. Sin embargo, ligandos como CO, PR_3 , ArR_3 , SbR_3 , pueden ocupar estas vacantes 'envenenando' el catalizador y, en consecuencia, destruyendo la actividad catalítica.

Complejos de rutenio(II) e iridio(III), d^6 , pentacoordinados y con ligandos fosfinados (2-I, 2-II y 2-III), constituyen un bien conocido ejemplo de especies coordinativamente insaturadas (Fig. 2.1). Este tipo de complejos son excelentes catalizadores en la hidrogenación de olefinas terminales, y en reacciones de adición estereoespecífica *cis* a olefinas (sin impedimento estérico) e hidrogenación de aldehídos⁵⁰.

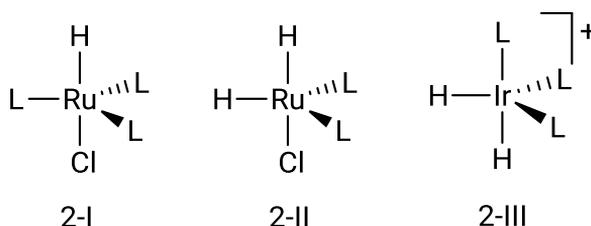


Figura 2.1. Complejos coordinativamente insaturados y pentacoordinados de rutenio(II) e iridio(III), d^6 , con ligandos fosfinados, L = PPh_3 .

⁵⁰ Herrmann, WA, Cornils B, 1997, Organometallic Homogeneous Catalysis—Quo vadis? *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol. 36(10), pp. 1048–1067.

2.2. Adición oxidativa

El término ‘adición oxidativa’⁵¹ se utiliza para designar una clase amplia de reacciones, generalmente de complejos de metales de transición de espín bajo, en las que el aumento en el estado de oxidación está acompañado de un incremento en el número de coordinación. El número de coordinación típico de algunos complejos de espín bajo se puede observar en la tabla 2.1.

Normalmente, el número de coordinación más favorable es inversamente proporcional al número de electrones d^n , y se acerca a los 18 electrones, que es la configuración de valencia más estable y típica de un gas noble (regla de los 18 electrones).

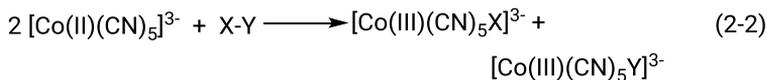
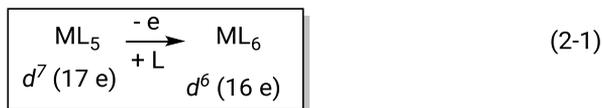
En la Fig. 2.2 se describen tres tipos de reacciones características que siguen el esquema de la adición oxidativa para complejos ML_5 , ML_4 y ML_2 que poseen configuraciones d^7 , d^8 y d^{10} respectivamente.

Tabla 2.1. Algunos complejos de bajo espín y su número de coordinación característico⁵².

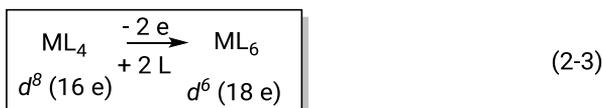
Número de coordinación	Ejemplo	Configuración electrónica	Número total de electrones de valencia
8	$[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$	d^1 , d^2	17, 18
6	$[M(CN)_6]^{2-}$ (M = Cr, Mn, Fe, Co)	d^3 , d^4 , d^5 , d^6	15-18
5	$[Co(CN)_5]^{2-}$, $[Ni(CN)_5]^{3-}$	d^7 , d^8	17, 18
4 (plano cuadrado)	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	d^8	16
4 (tetraédrico)	$[Cu(CN)_4]^{3-}$, $Ni(CO)_4$, $[Pt(P(C_6H_5)_3)_4]$	d^{10}	18
3	$[Pt(P(C_6H_5)_3)_3]$	d^{10}	16
2	$[Ag(CN)_2]$, $[Pt(P(C_6H_5)_3)_2]$	d^{10}	14

⁵¹ Halpern J, 1970, Oxidative Addition Reactions of Transition Metal Complexes, Accounts of Chemical Research, Vol. 3 (11), pp. 386-392.

⁵² Cotton FA, Wilkinson G, Murillo CA et al., 1999, Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc.: New York.



X-Y = H₂, Br₂, H₂O, H₂O₂, CH₃I, ICN, otros



X-Y = H₂, Cl₂, HCl, CH₃I, RSO₂-Cl, RHg-Cl, R₃Si-H, otros

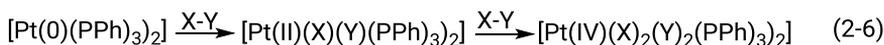
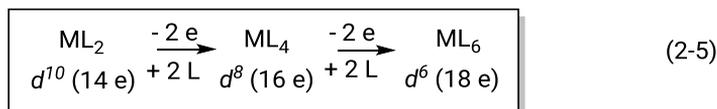
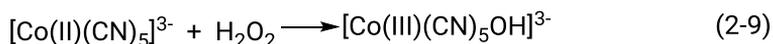
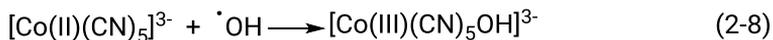
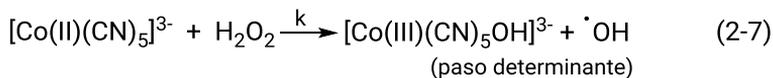


Figura 2.2. Reacciones de adición oxidativa para complejos ML₅ d⁷, ML₄ d⁸ y ML₂ d¹⁰, de cobalto(II), iridio(I) y platino(0) respectivamente.

• Reacciones de adición oxidativa de complejos d⁷

En los estudios que se han llevado a cabo sobre complejos [Co(CN)₅]³⁻, se observó que la mayoría de las reacciones proceden por mecanismos vía radical libre, excepto cuando involucran H₂ y probablemente H₂O⁵³. Un ejemplo representativo es la hidroxilación del ion pentacianocobaltato(II) en presencia de peróxido de hidrógeno, que posee una cinética de segundo orden según se puede apreciar en las reacciones 2-7 a 2-9.

⁵³ Chock PB, Halpern J, 1969, Reactions of pentacyanocobaltate(II) with some organic halides, Journal of the American Chemical Society, Vol. 91(3), pp. 582-588.



$$k = [(\text{Co(II)(CN)}_5)^{3-}] [\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{segundo orden})$$

Reactividad: $\text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI} < \text{CH}_3\text{I} < \text{EtI} < \text{Bu}^t\text{I} < \text{BzI}$

Como se mencionó, el mecanismo de adición oxidativa⁵⁴ en complejos ML_5 ocurre fundamentalmente por una vía que involucra la formación de un radical libre, y considera la ruptura homolítica del enlace $\text{A}-\text{B}$, con la posibilidad de formar complejos *cis* o *trans*. Un camino de reacción que toma en cuenta la ruptura heterolítica del enlace $\text{A}-\text{B}$, que debería estar fuertemente polarizado, arrojaría como resultado un producto mayoritariamente *cis*, como se puede apreciar en la Fig. 2.3.

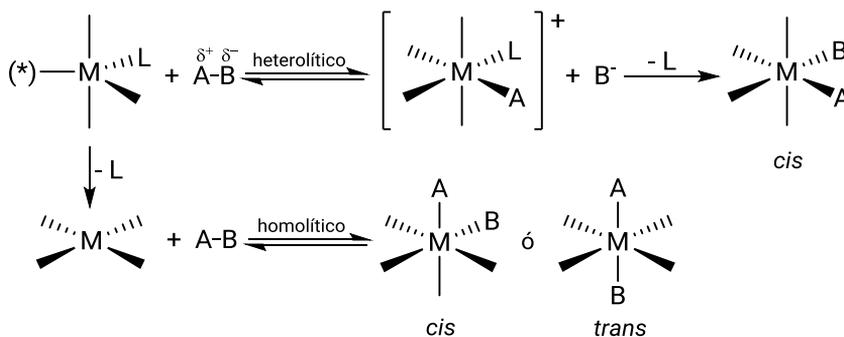


Figura 2.3. Mecanismo de reacción propuesto para la adición oxidativa sobre complejos ML_5 . (*) Se omite representar en la esfera de coordinación el ligando 'L' (p. ej. fosfina o halogenuro), con la finalidad de simplificar la figura. Se exceptúa aquellos casos en los cuales el ligando ocupa una posición de interés mecanístico.

⁵⁴ Edwards, JO (Ed.), 1970, Inorganic reaction mechanisms, New York: Interscience Publishers.

• Reacciones de adición oxidativa de complejos d^8

Los estudios sobre complejos plano cuadrado de iridio(I) d^8 , del tipo $[\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_2\text{X}]$, donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ y $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PCH}_3\text{Ph}_2, \text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}_2$, en los cuales se observa una adición oxidativa (a veces reversiblemente) de moléculas del tipo A-B (p. ej.: $\text{H}_2, \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2, \text{CH}_3\text{COCl}, \text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}, \text{C}_3\text{F}_7\text{I}, \text{SnCl}_4$)⁵⁵, arrojan como resultado la formación de diversos complejos octaédricos, tal y como se puede apreciar en la Fig. 2.4.

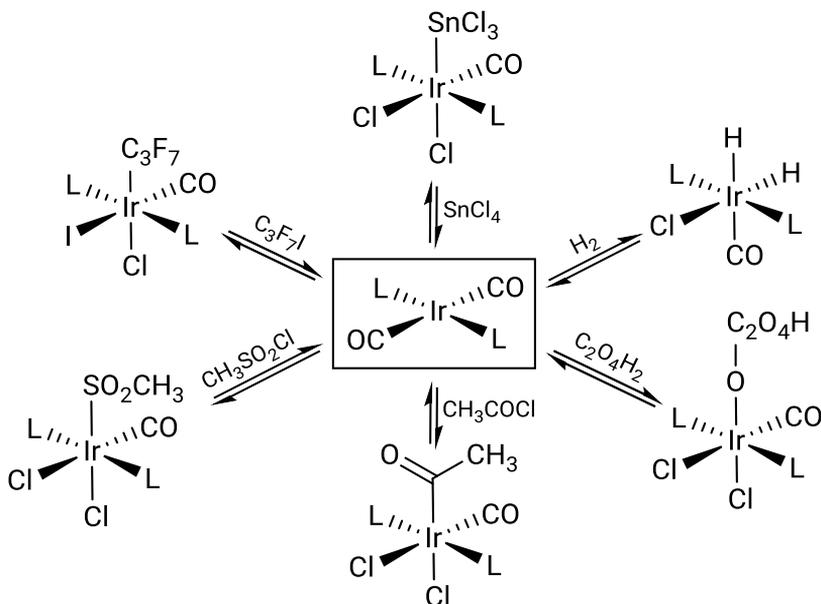


Figura 2.4. Productos de la adición oxidativa de moléculas tipo A-B (p. ej.: $\text{H}_2, \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2, \text{CH}_3\text{COCl}, \text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}, \text{C}_3\text{F}_7\text{I}, \text{SnCl}_4$), sobre complejos de iridio(I) del tipo $[\text{Ir}(\text{CO})\text{L}_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ y $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PCH}_3\text{Ph}_2, \text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}_2$).

Las adiciones oxidativas se interpretan basándose en dos mecanismos límite donde el iridio(I) pasa a iridio(III), y aumenta en

⁵⁵ Collman J, Roper WR, 1969, Oxidative Addition Reactions of d^8 Complexes, Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 7, pp. 53-94.

dos unidades su estado de oxidación⁵⁶. La adición simultánea del H₂ implica la formación de un complejo con hidrógenos en posición mutuamente *cis* (2-IV), mientras que la adición vía S_N2 implica la adición mutuamente *trans* (2-V) del grupo R-X, según la Fig. 2.5.

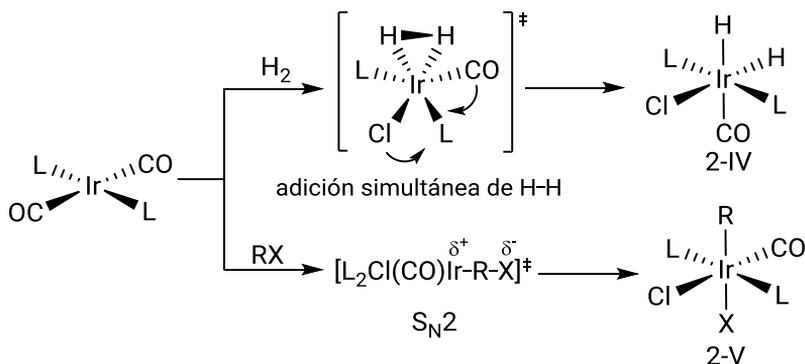
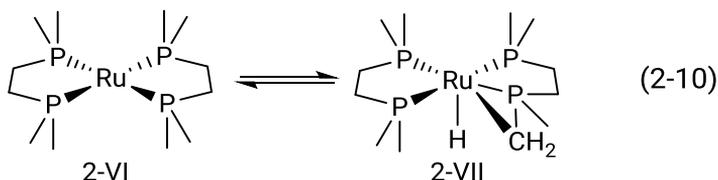


Figura 2.5. Mecanismos típicos de adición oxidativa sobre complejos de iridio(I). L = ligando, por ejemplo, fosfina o halogenuro.

La reactividad para adiciones oxidativas decrece en el siguiente orden: Os(0) > Ru(0) > Fe(0), Ir(I) > Rh(I) > Co(I), Pt(II) > Pd(II) >> Ni(II), Au(II); ahora bien, la alta reactividad de Ru(0) e Ir(I) produce una adición oxidativa intramolecular que se puede apreciar en la reacción 2-10, e involucra al complejo bis(dimetilfosfinoetano-κ²P,P')rutenio(0) (2-VI), que se transforma en un complejo de rutenio(II) (2-VII)⁵⁷.



⁵⁶ Johnson CE, Eisenberg R, 1985, Stereoselective oxidative addition of hydrogen to iridium(I) complexes. Kinetic control based on ligand electronic effects, Journal of the American Chemical Society, Vol. 107(11), pp 3148-3160.

⁵⁷ Twigg MV (Ed.), 1984, Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions, Boston, MA: Springer.

• Reacciones de adición oxidativa de complejos d^{10}

Uno de los sistemas mejor estudiados para la adición oxidativa es el que involucra complejos de paladio(0) y platino(0), por ejemplo los distintivos complejos plano cuadrado [tris(trifenilfosfina- κ^2P,P')platino(0)] o [bis(trifenilfosfina- κ^2P,P')platino(0)]. Una gran variedad de sistemas que tienen como punto de partida un complejo plano cuadrado de metal(0) d^{10} (2-VIII), arrojan mucha información mecanística, como se desprende de la Fig. 2.6, donde se observa la formación de un complejo σ alquilo, un metalociclopropeno y complejos μ -dioxo, entre otros⁵⁸.

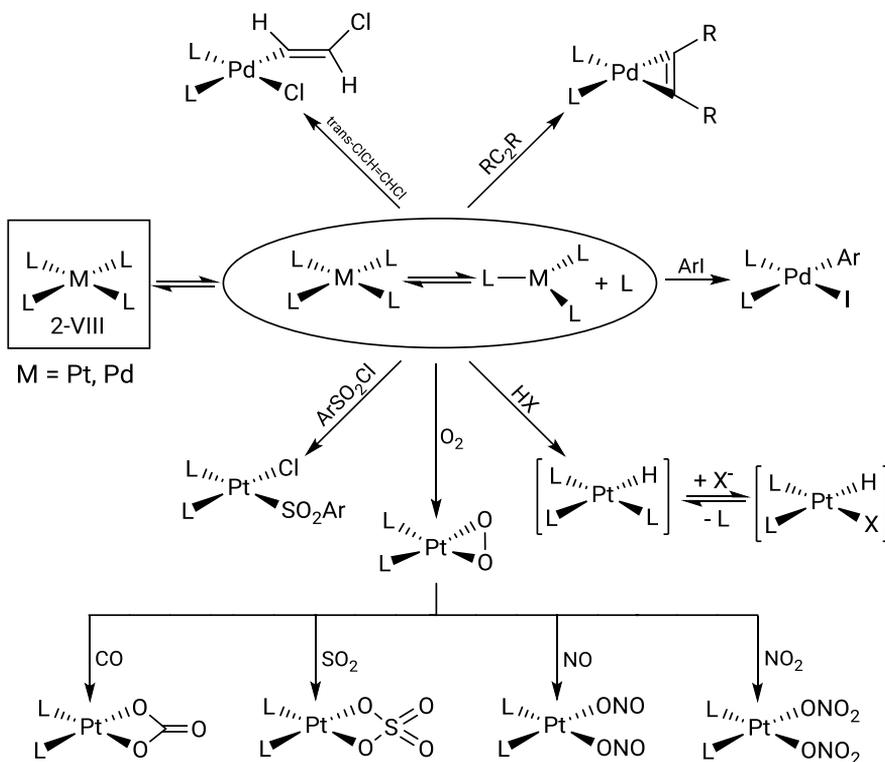


Figura 2.6. Mecanismo de adición oxidativa sobre complejos plano cuadrado de metal(0) d^{10} . L = ligando, por ejemplo, fosfina o halogenuro.

⁵⁸ Ugo R, 1968, The coordinative reactivity of phosphine complexes of platinum(0), palladium(0) and nickel(0), Coordination Chemistry Reviews, Vol. 3(3), pp. 319-344.

2.3. Eliminación reductiva

La eliminación reductiva⁵⁹ puede ser considerada simplemente como el proceso inverso a la adición oxidativa, y por lo tanto no se estudia con tanto detalle. No obstante, se pueden hacer ciertas consideraciones al respecto, comenzando por el hecho de que este tipo de reacciones se presentan en complejos donde el estado de oxidación del centro metálico es elevado pues, a la inversa que en la adición oxidativa, el metal de transición se reduce en dos unidades.

La eliminación reductiva es especialmente favorable en estados de oxidación que involucran metales d^8 como Ni(II), Pd(II) y Au(III), y también cuando el centro metálico adquiere una configuración d^6 , como en el caso de Ir(III), Rh(III), Pd(IV) y Pt(IV). Adicionalmente, esta reacción puede ser inducida fotoquímicamente, como sucede en varias reacciones de hidruros metálicos.

Por otro lado, existen algunos grupos funcionales que se eliminan con mayor facilidad y, en este sentido, es posible afirmar que si la eliminación da lugar a la formación de grupos R-H, R-R', RCHO, R₂CO, RSiR₃, estas reacciones ocurrirán con mucha mayor probabilidad, atendiendo fundamentalmente a razones termodinámicas. Las reacciones que involucran átomos de hidrógeno son muy rápidas, debido a que el estado de transición implica la formación de un complejo σ alquilo [L_nM(R-H)] que es estable.

Es importante señalar que la eliminación reductiva constituye intrínsecamente la última etapa en la mayoría de los procesos catalíticos⁶⁰, lo cual es especialmente cierto cuando el fragmento L_nM tiene suficiente estabilidad como para regenerarse y seguir reaccionando con los sustratos, un aspecto esencial en las reacciones catalíticas.

Existen diferencias mecanísticas en el camino que siguen algunos metales de transición a la hora de experimentar la eliminación

⁵⁹ Atwood, JD, 1997, Inorganic and organometallic reaction mechanisms (2nd ed), New York: VCH Publishers.

⁶⁰ Heaton B, 2005, Mechanisms in homogeneous catalysis : a spectroscopic approach. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

reductiva. Los complejos de níquel(II) tipo $[\text{NiRR}'(\text{PR}_3)_2]$ pueden experimentar la pérdida de un grupo R-R', mientras que en los análogos de paladio(II), $[\text{PdRR}'(\text{PR}_3)_2]$, una de las fosfinas debe salir primero de la esfera de coordinación antes de que se produzca la eliminación del grupo R-R', aspecto que también se ha observado en los complejos de oro(III).

El platino(IV) es mucho más inactivo frente a las reacciones de eliminación reductiva, no obstante, la adición oxidativa del grupo R-X que genera el platino(IV), favorece la eliminación reductiva al final de la reacción catalítica, impulsada por la salida del grupo R-R'.

Finalmente, en algunos casos, la adición de un quinto ligando a la esfera de coordinación del complejo plano cuadrado, especialmente en complejos de níquel(II), favorece la eliminación reductiva.



Título: Esperanza
Autor: Jesús de Luzam y Axel Owen
Técnica: Mixta cemento yeso madera,
malla metálica y pigmentos acrílicos
Dimensiones: 0,45 x 0,45 m
Fecha: 2013

CAPÍTULO 3

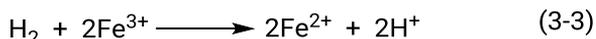
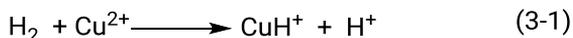
**Reacciones catalíticas
en moléculas saturadas**





3.1. Catálisis por iones metálicos

Un ejemplo clásico de la catálisis inducida por iones metálicos lo encontramos en la reacción de ruptura de la molécula de dihidrógeno⁶¹ catalizada por iones Cu(II)⁶², según las reacciones 3-1 a 3-3.



Esta reacción tiene una entalpía de 26 kcal/mol, mientras que en la reacción no catalizada es igual a 40 kcal/mol.

3.2. Catálisis de oxidación o reducción por transferencia de electrones

Uno de los ejemplos emblemáticos de este tipo de sistemas es la autooxidación de hidrocarburos catalizada por iones metálicos⁶³, según el esquema de la Fig. 3.1.

⁶¹ De acuerdo a la IUPAC, los alótropos se nombran utilizando el multiplicador correspondiente: dihidrógeno, H₂, dinitrógeno, N₂, dióxígeno, O₂, trióxígeno, O₃ (ozono). Damhus, T., Hartshorn, RM, Hutton T, 2005, Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005. CHEMISTRY International, p. 49.

⁶² Teichert, JF (Ed.), 2020, Homogeneous hydrogenation with non-precious catalysts. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

⁶³ Shilov AE, Shul'pin GB, 2000, Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

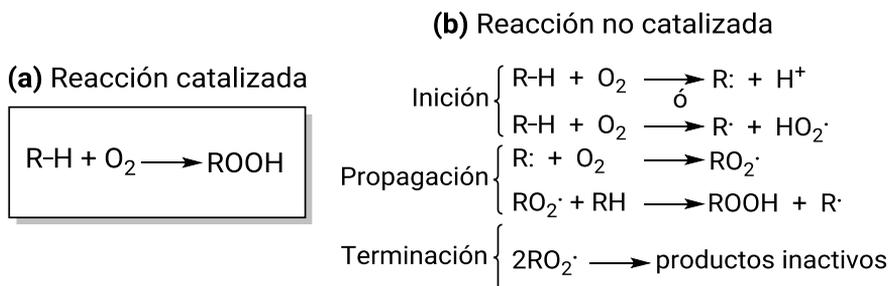
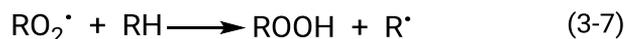
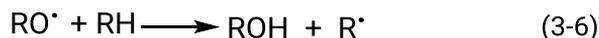


Figura 3.1. Reacción de autooxidación de hidrocarburos: **(a)** Reacción catalizada por iones metálicos en una sola etapa. **(b)** Reacción no catalizada que ocurre en tres etapas.

Entre los sistemas más representativos de este tipo de procesos encontramos la reacción de autooxidación de hidrocarburos catalizada por iones cobalto(II)⁶⁴, que se puede visualizar a través de las reacciones 3-4 a 3-7.



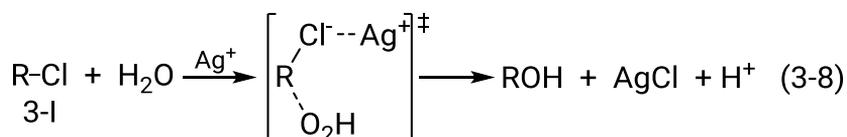
3.3. Catálisis de reacciones nucleofílicas utilizando iones metálicos positivos

Una premisa fundamental en catálisis homogénea considera que la coordinación de un sustrato a un ion metálico aumenta la densidad de carga positiva en el aducto resultante, haciéndolo más susceptible a un ataque nucleofílico. El ión metálico actúa como un ácido de Lewis, y su actividad catalítica es similar a la de los ácidos Brønsted pero menos eficiente. No obstante, hay circunstancias en las que los

⁶⁴ Tomás RAF, Bordado JCM, Gomes JFP, 2013, p-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: A Literature Review Oriented toward Process Optimization and Development, Chemical Reviews, Vol. 113(10), pp. 7421–7469.

iones metálicos son más eficientes que los protones para catalizar reacciones nucleofílicas⁶⁵.

Las bases con dureza intermedia (o blanda) según el concepto de ácidos y bases duras y blandas de Pearson⁶⁶, como en el caso del ion cloruro, es posible observar una particularidad química, y es que interaccionan muy bien con iones de metales de transición, a pesar de que se comportan como bases conjugadas débiles del ion hidronio. Esta característica facilita su uso en reacciones nucleofílicas, una situación en la cual este comportamiento es responsable de la catálisis de la reacción de producción de alcoholes (3-8) a partir del cloruro de alquilo (3-1)⁶⁷.



En este tipo de catálisis es determinante la formación de un quelato entre el sustrato y el ion metálico, lo cual es especialmente cierto para el caso de la hidrólisis de ésteres de aminoácidos mediante complejos de manganeso(II), cobalto(II) y cobre(II) (Fig. 3.2)⁶⁸.

⁶⁵ Leeuwen PWNM van, Chadwick JC, 2011, Homogeneous catalysts: activity-stability-deactivation. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag.

⁶⁶ Teoría ABDB o teoría HSAB, por sus siglas en inglés. Pearson RG, 1991, Hard and soft acids and bases - the evolution of a chemical concept, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 100, pp. 403–425.

⁶⁷ Rudakov ES, Kozhevnikov IV, Zamashchikov V, 1974, Hydrolysis of Alkyl Halides Induced by Metal Ions: $M + - S_N1$ and $M + - S_N2$ Reactions, Russian Chemical Reviews, Vol. 43(4), pp. 305–316.

⁶⁸ Nolan, KB, Coles, BR, Hay RW, 1973, Base hydrolysis of amino-acid esters and amides in the coordination sphere of cobalt(III). Part II. Hydrolysis of 2-aminoethyl acetate. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, Vol. 1973(22), pp. 2503–2509.

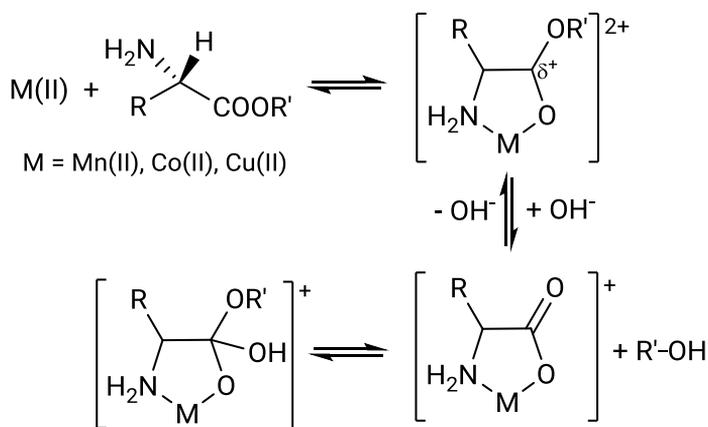
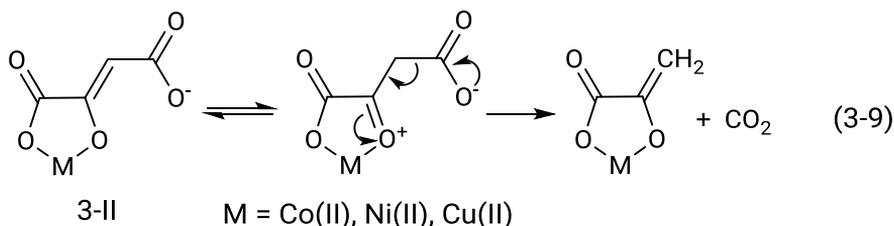


Figura 3.2. Mecanismo de hidrólisis de ésteres de aminoácidos mediante complejos de manganeso(II), cobalto(II) y cobre(II), a través de intermediarios tipo quelato.

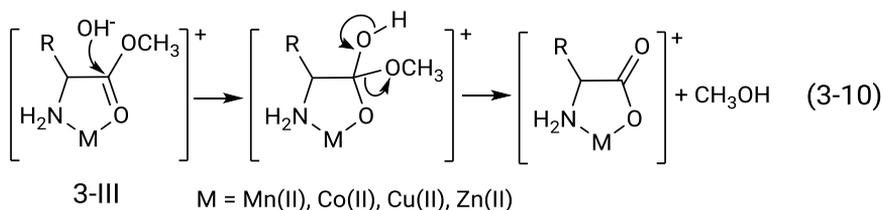
La descarboxilación de β -cetoácido (3-9) como el ácido oxaloacético o compuestos análogos, es otra reacción catalizada por iones Co(II), Ni(II) o Cu(II), en cuyo mecanismo también se propone como paso determinante la formación de un quelato (3-II)⁶⁹.



Los procesos de hidrólisis de sustratos deben ser contemplados aquí, pues se trata de una reacción muy común en la química fina, y como ejemplo se puede citar la hidrólisis de amidas (3-III) catalizada por Mn(II), Co(II), Cu(II) o Zn(II)⁷⁰ (3-10).

⁶⁹ Munakata M, Matsui M, Tabushi M et al., 1970, Selectivity in the Metal-Complex-Catalyzed Decarboxylation of Oxaloacetic Acid and a Role of Metal Ion in an Enzyme System, Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 43(1), pp. 114–118.

⁷⁰ Sayre LM, 1986, Metal ion catalysis of amide hydrolysis, Journal of the American Chemical Society, Vol. 108(7), pp. 1632–1635.



Los compuestos fosforados también pueden experimentar una reacción de hidrólisis catalizada por metales de transición (Fig. 3.3). Esto es lo que se observa en el salicilfosfato cuando se hidroliza por acción de un catalizador de M(II) y en un medio ácido (3-IV)⁷¹.

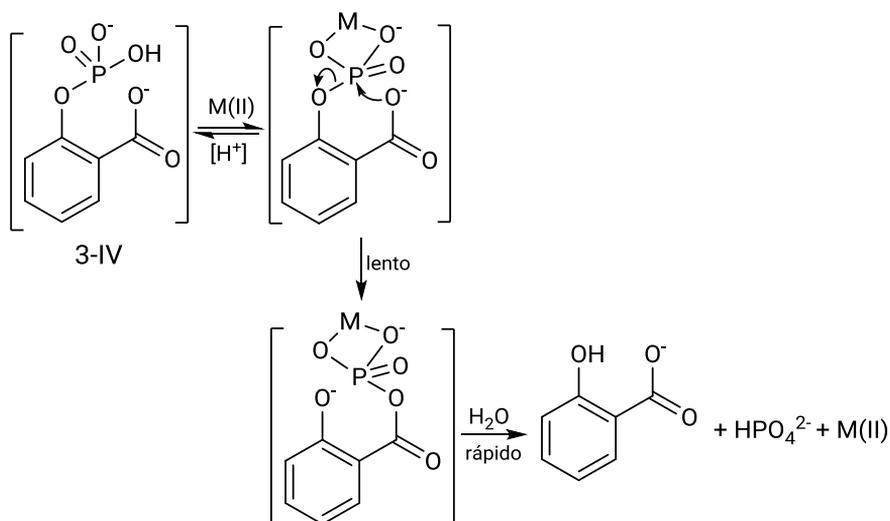


Figura 3.3. Reacción de hidrólisis de compuestos fosfinados catalizada por metal de transición. M = Cu(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II).

Otra reacción catalítica a tomar en cuenta es la sustitución electrofílica promovida a través de la pérdida del protón de un ligando coordinado, una situación que se repite en la condensación del piruvato (base conjugada del ácido pirúvico) (3-V), en presencia de

⁷¹ Hay RW, Basak, AK, 1983, The copper(II) promoted hydrolysis of salicyl phosphate (2-carboxyphenyl dihydrogen phosphate), *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 79, pp. 255-256.

aldehídos y con Mg(II) actuando como catalizador (Fig. 3.4)⁷². Esta es una reacción de mucho interés en el estudio de procesos bioquímicos.

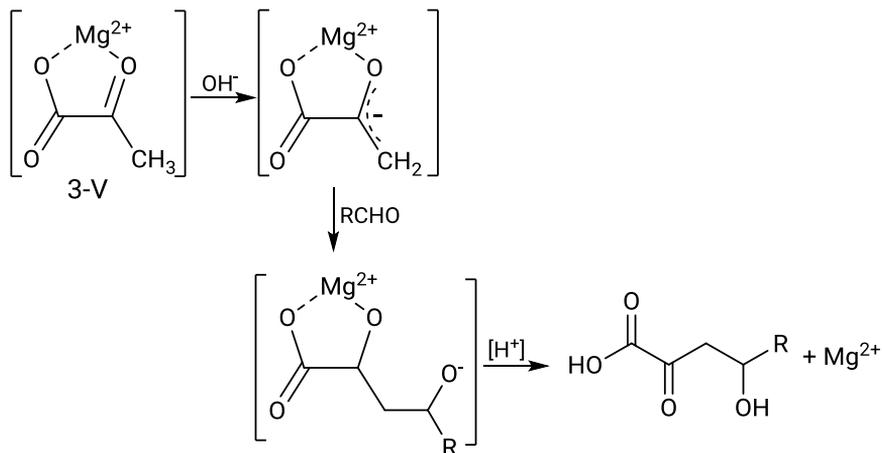


Figura 3.4. Reacción de condensación del piruvato (3-V), en presencia de aldehídos y catalizada por iones Mg(II).

Merece la pena resaltar las reacciones catalíticas con ‘efecto molde’ o ‘plantilla’ (*template effects*)⁷³, que son consecuencia de la coordinación simultánea de dos o más reactivos a un átomo metálico⁷⁴, dando como resultado una orientación favorable para la reacción deseada. Aquí se puede citar la síntesis de porfirinas a partir de pirrol (3-VI) con un catalizador de cinc(II), la ciclotrimerización de butadieno (3-VII) con un catalizador de níquel(II), y la condensación de *o*-aminobenzaldehído (3-VIII) con iones metálicos divalentes (Fig. 3.5)⁷⁵.

⁷² Voet D, Voet JG, 1992, Bioquímica, Barcelona, España: Ediciones Omega.

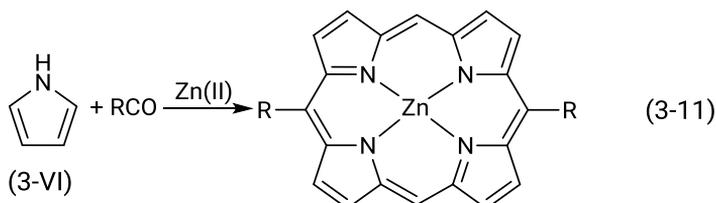
⁷³ Cameron, JH, 1995, Template Synthesis of Macrocyclic Complexes: A Laboratory Project for Advanced Undergraduate Students, Journal of Chemical Education, Vol. 72(11), pp. 1033–1036.

⁷⁴ Hayes II JW, Taylor CJ, Hotz RP, 1996, Novel Preparation of a Tetraaza Macrocyclic: An Advanced Inorganic Chemistry Laboratory, Journal of Chemical Education, Vol. 73(10), pp. 991–992.

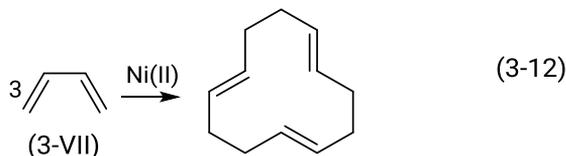
⁷⁵ Gilchrist TL, 1997, Heterocyclic chemistry (3rd ed), Harlow, England: Longman Scientific & Technical.

Las reacciones catalíticas con efecto molde finalizan con una reacción de desmetalización que permite separar el ión metálico y recuperar el producto.

Síntesis de porfirinas



ciclotrimerización de butadieno



ciclocondensación de o-aminobenzaldehído

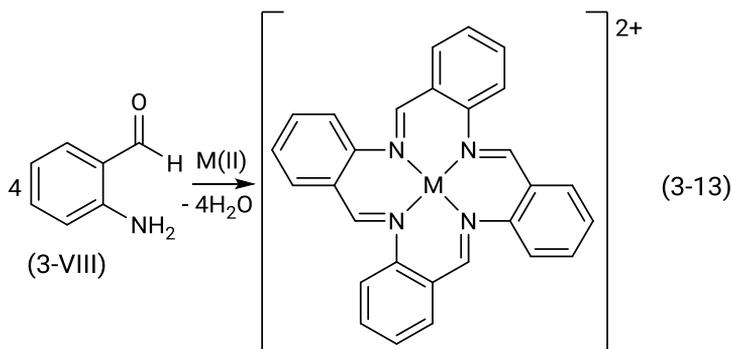


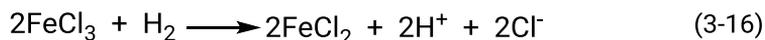
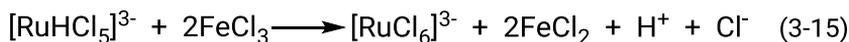
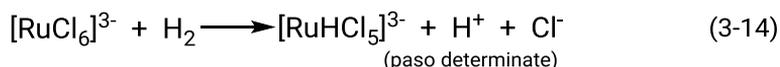
Figura 3.5. Reacciones que se basan en el efecto molde (*template effects*). El centro metálico coordina el sustrato y, mediante una reacción intramolecular, ocurre la formación (condensación) que genera el producto.

3.4. Activación catalítica de moléculas saturadas

Los complejos de metales de transición catalizan una gran variedad de reacciones sobre moléculas saturadas⁷⁶, generalmente a través de mecanismos que promueven la disociación de dicha molécula mediante la estabilización por coordinación de sus fragmentos, como ocurre con la molécula de dihidrógeno. Se reconocen tres mecanismos de activación del H₂: 1°) El rompimiento heterolítico, 2°) El rompimiento homolítico y 3°) La inserción. Sobre estos mecanismos se han realizado numerosos estudios experimentales y muchas investigaciones teóricas utilizando las herramientas de la química computacional⁷⁷.

• Rompimiento heterolítico⁷⁸

Algunos mecanismos heterolíticos incluyen la oxidación del H₂ en disolución, utilizando compuestos de Pd(II), Pt(II), Cu(II), Ag(I) y Ru(III)⁷⁹, siguiendo las reacciones 3-14 a 3-16.



Estas reacciones involucran la sustitución de un ligando, en este caso Cl⁻, que es reemplazado por H⁺, y la actividad catalítica está relacionada con: 1) La labilidad o posibilidad de sustitución de los

⁷⁶ Harmon RE, Gupta SK, Brown DJ, 1973, Hydrogenation of organic compounds using homogeneous catalysts, Chemical Reviews, Vol. 73(1), pp. 21–52.

⁷⁷ Devarajan D, Ess DH, 2012, Metal-Mediated Dihydrogen Activation. What Determines the Transition-State Geometry? Inorganic Chemistry, Vol. 51(11), pp. 6367–6375.

⁷⁸ Almeida KQ, Guari Y, Kamer PCJ et al., 2013, Heterolytic activation of dihydrogen by platinum and palladium complexes. Dalton Transactions, Vol. 42(18), 6495–6512.

⁷⁹ Brothers PJ, 2007, Heterolytic Activation of Hydrogen by Transition Metal Complexes, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 28, pp. 1–61

ligandos, 2) La estabilidad y reactividad del hidruro intermediario y, 3) La disponibilidad de una base adecuada, que puede ser el propio disolvente y que tiene por finalidad estabilizar el H⁺.

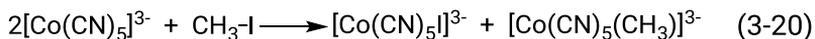
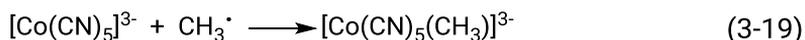
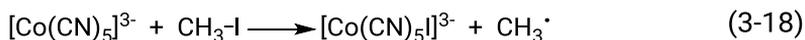
• Rompimiento homolítico⁸⁰

El mecanismo homolítico involucra el rompimiento de una variedad de moléculas del tipo A-B (3-17), tales como H₂, H₂O, H₂O₂, Br₂, ICN, NH₂OH, CH₃I, en reacciones catalizadas por el ion pentacianocobaltato(II) 3-IX, siguiendo la reacción 3-17.



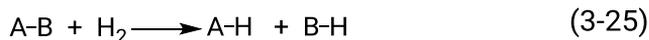
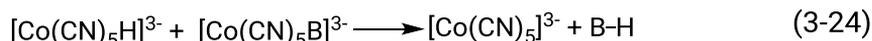
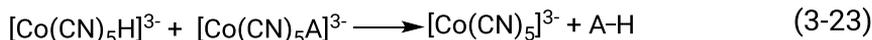
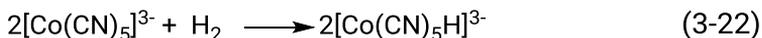
3-IX

El mecanismo puede ser simultáneo (como en el caso del H₂) o más generalmente 'paso a paso', por un mecanismo vía radical libre (3-18 a 3-19), que es responsable de la reacción final (3-20).



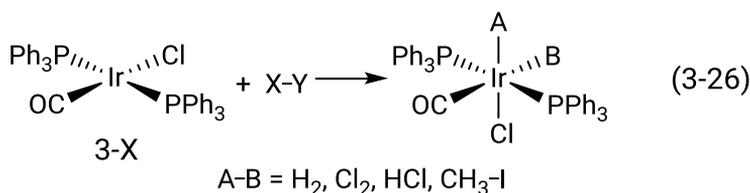
Estas reacciones proporcionan un camino a la catálisis por hidrogenólisis de moléculas A-B (HOOH, Br₂ y haluros de alquilo), como se puede visualizar en las reacciones 3-21 a 3-25.

⁸⁰ Kubas, GJ, 2014, Activation of dihydrogen and coordination of molecular H₂ on transition metals, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 751, pp. 33-49.



• Inserción⁸¹

Los mecanismo de inserción (reacción 3-26) son característicos de complejos d^8 plano cuadrados de metales de la segunda y tercera serie de transición de la tabla periódica, tales como el iridio(I) (3-X), el rodio(I) y el platino(I).



La susceptibilidad del metal a oxidarse está determinada por su ubicación en la tabla periódica, así como por el tipo de ligandos presentes en su esfera de coordinación. Este último factor tiene una influencia determinante en la reactividad de los complejos metálicos.

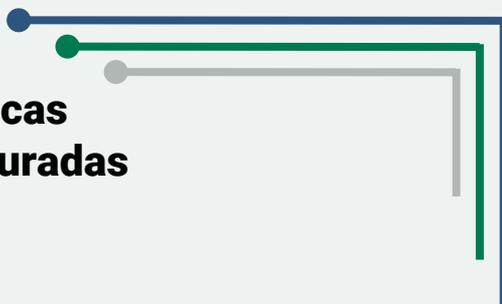
⁸¹ Crabtree RH, Lee D-H, 2003, Activation of Substrates with Non-Polar Single Bonds, Fundamentals of Molecular Catalysis, Vol. 2003, pp. 65–113.



Título: Madre...Naturaleza, seca,
sin sabia, ni suelos fértiles, erosionados,
futuro nuestro ejemplificado
en la cuenca del río Guayabones
Autor: Jesús de Luzam
Técnica: Acrílico sobre madera
Dimensiones: 0,65 x 0,65 m
Fecha: 1992

CAPÍTULO 4

Reacciones catalíticas en moléculas insaturadas Parte 1

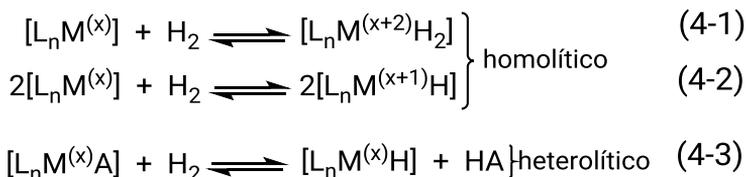




4.1. Mecanismos y ciclos de hidrogenación

• Activación de hidrógeno⁸²

En el caso de los complejos d^8 plano cuadrado, existe la posibilidad de que un orbital antienlazante del H_2 acepte un electrón de un orbital lleno del metal, pero también es factible que los electrones enlazantes del H_2 ocupen un orbital vacante del metal. En todo caso, el resultado es el mismo, la formación de un 'complejo hidruro'. Los mecanismos propuestos son de naturaleza homolítica o heterolítica como se observa en las reacciones 4-1 a 4-3, con M = metales de los grupos 8, 9 y 10.



Los elementos de los grupos 8, 9 y 10 son reconocidos por su actividad como catalizadores de hidrogenación, y adicionalmente poseen iones con una configuración estable $3d^6$ y $3d^8$. Los complejos coordinativamente saturados no son reactivos frente al H_2 , a menos que posean en su esfera de coordinación ligandos de naturaleza lábil, capaces de disociarse y salir de la esfera de coordinación por efecto de un incremento en la temperatura o mediante fotólisis.

⁸² Kubas GJ, 2001, Metal Dihydrogen and σ -Bond Complexes: Structure Theory and Reactivity (1st ed.). Boston, MA: Springer USA.

Los complejos coordinativamente insaturados tienen vacantes y pueden reaccionar con el H₂, pero también se observa una fuerte dependencia con la naturaleza de los ligandos que rodean al centro metálico.

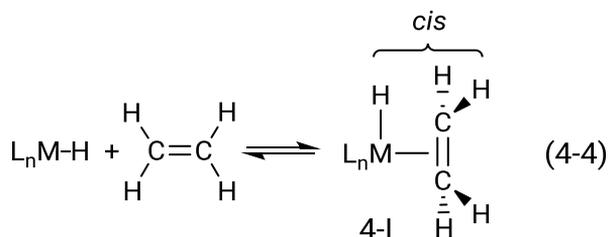
Es importante resaltar que la activación homolítica del H₂ es la más común, y el orden de reactividad hacia la adición oxidativa utilizando complejos de metales *d*⁸ aumenta del níquel al hierro, y del hierro al osmio. El tal sentido, los ligandos que son buenos donadores σ y aceptores π , como en el caso de las fosfinas o el monóxido de carbono, estabilizan muy bien el enlace L_nM-H.

Por otro lado, la presencia de un efecto *trans* en el ligando, debilita el enlace correspondiente, haciendo que un ligando tenga mayor prioridad para salir de la esfera de coordinación, un aspecto que debe ser tomado en cuenta a la hora de escoger un catalizador. Adicionalmente, un requisito muy importante para la actividad catalítica es que el rompimiento del H₂ debe ser reversible.

- Activación del sustrato⁸³

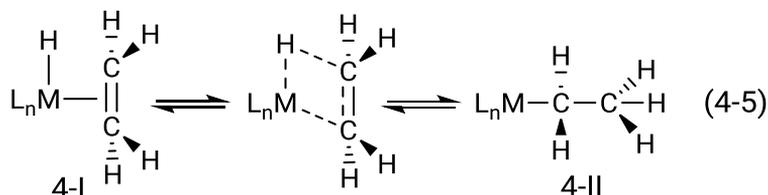
Para efectos de una reacción de hidrogenación, es necesario que el sustrato, p. ej. una olefina, se coordine al centro metálico y pase a ocupar una posición en la esfera de coordinación. La formación del complejo metal-olefina (4-1) implica una disminución en el carácter de doble enlace, que se traduce en una activación de dicho sustrato, pero es necesario considerar que ocupa una posición mutuamente *cis* con el ligando hidruro, que es el arreglo favorable a la interacción entre ellos (reacción 4-4). Las observaciones experimentales indican que la transferencia del hidruro a la olefina tiene una cinética rápida.

⁸³ Karunananda MK, Mankad NP, 2017, Cooperative Strategies for Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons, ACS Catalysis, Vol. 7(9), pp. 6110–6119.



• Transferencia de hidruro⁸⁴

La transferencia de hidruro a una olefina coordinada (reacción 4-5) se propone a través de un mecanismo de inserción, similar al obtenido en una carbonilación y, adicionalmente, en posiciones mutuamente *cis*. El producto, que es reversible, termina por ser un intermediario con un enlace σ alquilo (4-II).



La evidencia acerca de la reversibilidad de este intermediario alquilo-metal (4-II), se obtuvo estudiando reacciones de intercambio sustrato-átomo de hidrógeno y reacciones de isomerización. La inserción de 1-alcenos puede proceder por adición anti-Markovnikov, es decir, el hidrógeno va al carbono menos sustituido del sustrato, que es la única ruta capaz de producir isomerización (Fig. 4.1).

⁸⁴ Cervenyy, L, 1986, Catalytic hydrogenation, New York: Elsevier.

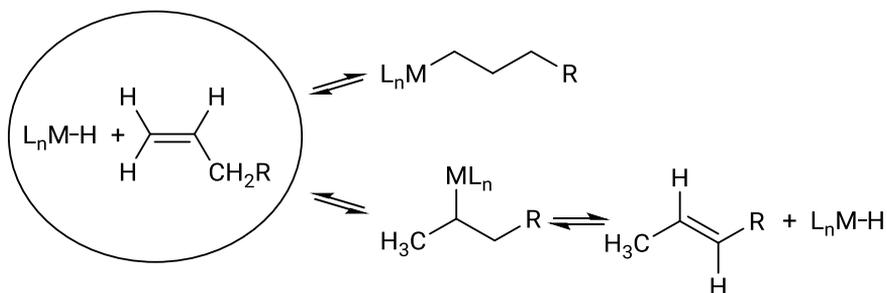
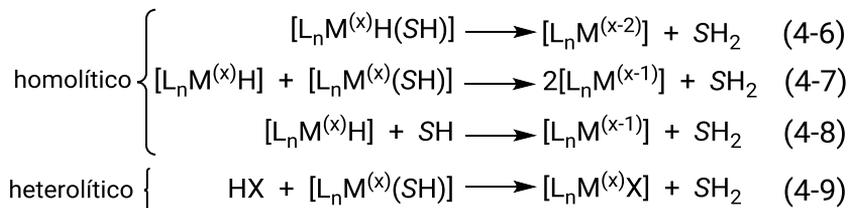


Figura 4.1. Reacción de isomerización de olefinas utilizando un catalizador metálico L_nM-H , con M igual a metales de los grupos 8, 9 y 10.

Los efectos estéricos pueden ser decisivos para determinar cuál de los mecanismos predomina. Si el grupo carbonado ($-R$) es grande, se inhibe la formación del complejo alquilo secundario y la velocidad de isomerización del 1-alceno a 2-alceno, que requiere adición Markovnikov, es más lenta que el intercambio de H por adición anti-Markovnikov. La reacción entre $[Co(CN)_5H]^{3-}$ y olefinas no coordinadas que poseen en su estructura sustituyentes atractores de electrones, muy probablemente sigue un mecanismo de transferencia del átomo de hidrógeno.

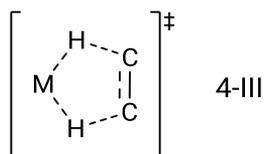
• Formación del producto de hidrogenación⁸⁵

De acuerdo a las reacciones 4-6 a 4-9, se distinguen cuatro tipos de transferencias de hidrógeno a grupos alquílicos, dando como resultado productos hidrogenados del sustrato (SH_2) y el catalizador ($L_nM^{(x)}$).



⁸⁵ Takaya H, Noyori R, 1991, Homogeneous Catalytic Hydrogenation of C=C and C≡C. Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 1991, pp. 443-469.

En las transferencias homolíticas de hidrógeno (reacción 4-6), puede suceder que la transferencia *cis* de dos hidrógenos ocurra simultáneamente, con un estado de transición característico y muy probablemente 'concertado' como se aprecia en 4-III.



Esta transferencia homolítica también podría ocurrir por etapas, con rompimiento del enlace metal-alquilo (L_nM-R) y retención de configuración. La transferencia, de acuerdo a las reacciones 4-7 y 4-8, se proponen en el caso del $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$. En la Fig. 4.2 se pueden apreciar los ciclos catalíticos de hidrogenación homogénea tipo 1 a 3, que involucran el rompimiento homolítico del H_2 , y tipo 4, que involucra un rompimiento heterolítico. L_nM ó L_nM-H son las especies activas y catalizadoras (con $M =$ grupos 8, 9 y 10) y S es el sustrato⁸⁶.

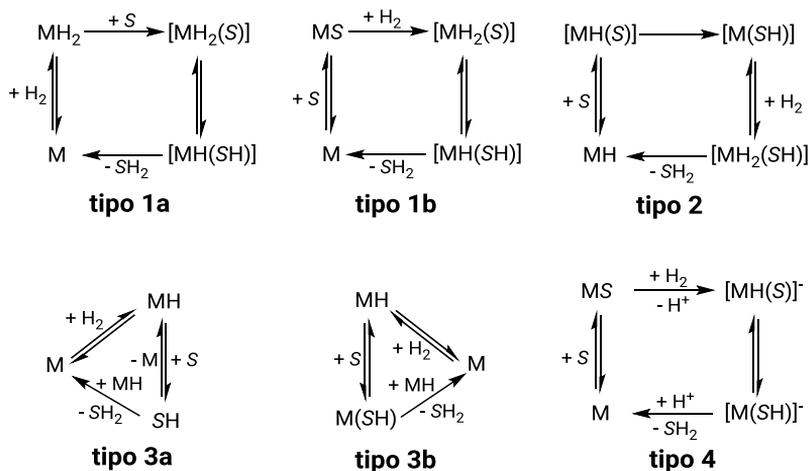


Figura 4.2. Clasificación de los ciclos catalíticos de hidrogenación según el tipo de rompimiento del H_2 : tipo 1, 2 y 3 con rompimiento homolítico y 4 con rompimiento heterolítico. $M =$ grupos 8, 9 y 10 y S es el sustrato.

⁸⁶ Fontal B, 1971, Curso de Química Inorgánica Avanzada, Trujillo, Perú: Universidad Nacional de Trujillo.

4.2. Ejemplos de hidrogenación de moléculas insaturadas

• Catálisis híbrida⁸⁷

Muchos metales de transición, especialmente complejos de Cu(II), Cu(I), Ag(I), Pd(II), Pt(I), Co(I), Co(II), Rh(I), Rh(II), Ir(I) y Ru(III), catalizan reacciones de hidrogenación, no obstante existen limitaciones prácticas que restringen este procedimiento. Los catalizadores homogéneos no son tan activos como los heterogéneos y en general, es más difícil de separar el producto de reacción a menos que éste último cristalice o pueda separarse por decantación, extracción o destilación. Una manera de evitar estos procedimientos es ‘anclando’ el complejo a otra sustancia química que le sirva de soporte. Por ejemplo, el catalizador de Wilkinson ha sido anclado (soportado) a un polímero, p. ej. poliestireno, y a continuación se han desarrollado reacciones catalíticas, lo cual constituye el principio de una ‘catálisis híbrida’⁸⁸ (Fig. 4.3). Este procedimiento puede ser visto como la ‘heterogenización de la catálisis homogénea’.

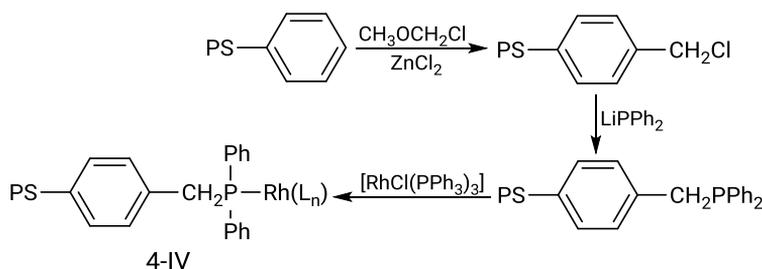


Figura 4.3. El catalizador de Wilkinson soportado en un poliestireno (PS) modificado (4-IV)⁸⁹, principio activo de la catálisis híbrida. L = PPh_3 .

⁸⁷ Genna DT, Wong-Foy AG, Matzger AJ et al., 2013, Heterogenization of homogeneous catalysts in metal-organic frameworks via cation Exchange, Journal of the American Chemical Society, Vol. 135, pp. 10586–10589.

⁸⁸ Abdulhussain S, Breitzke H, Ratajczyk T et al., 2014, Synthesis, Solid-State NMR Characterization, and Application for Hydrogenation Reactions of a Novel Wilkinson’s-Type Immobilized Catalyst, Chemistry - A European Journal, Vol. 20, pp. 1159–1166.

⁸⁹ Grubbs RH, Kroll LC, 1971, Catalytic reduction of olefins with a polymer-supported rhodium(I) catalyst, Journal of the American Chemical Society, Vol. 93(12), pp. 3062–3063.

Muchos otros catalizadores han sido soportados en materiales mesoporosos tipo MCM-41 y MCM-48, obteniendo excelentes resultados⁹⁰.

• Hidrogenación catalítica con cloruros de rutenio(II)⁹¹

La hidrogenación del ácido fumárico por cloruro de rutenio(II) en solución acuosa, sigue un mecanismo de reacción que se basa en el rompimiento heterolítico del H₂ por el complejo [Ru(II)(olefina)] (4-V), que es el paso determinante (Fig. 4.4). Las condiciones generales para este tipo de reacciones se basan en el uso de 10 mol% de Ru(II)(cloruro)/HCl⁹² y un disolvente apolar, una temperatura de 80 °C y 1 atm (14,7 psi) de presión de hidrógeno.

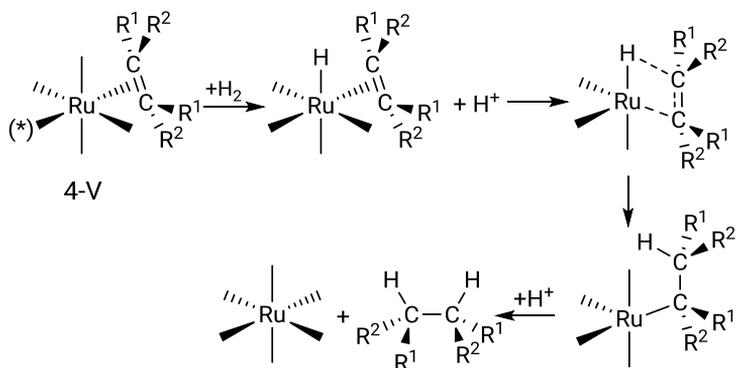


Figura 4.4. Hidrogenación de olefinas con Ru(II)(cloruro)/HCl⁹³. (*) Se omite representar en la esfera de coordinación el ligando 'L' (p. ej. fosfina o halogenuro), con la finalidad de simplificar la figura.

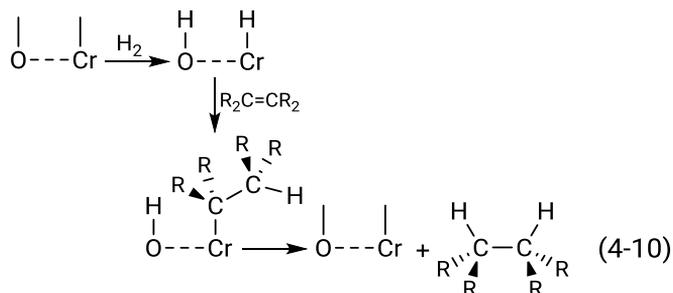
⁹⁰ Vielma-Puente JE, Cárdenas-Murillo JG, Fontal B, Contreras RR, et al., 2018, Study of catalytic activity on hydrogenation reactions of 1-hexene by RuCl₂(Py)₄ and RuCl₂(DMSO)₂(NC₅H₄CO₂Na)₂ supported on functionalized MCM-48, Avances en Química, Vol. 13(3), pp. 49–54.

⁹¹ Abel EW, Stone F, Gordon A, 1991, Organometallic chemistry, Cambridge: Royal Society of Chemistry.

⁹² El cloruro de rutenio(II) se prepara *in situ* por reducción del acuopentaclororrutenato(III) de amonio, [Ru(H₂O)Cl₅](NH₄)₂, en una solución de HCl (1 M) y en presencia de TiCl₃.

⁹³ Halpern J, Harrod, JF, James BR, 1966, Homogeneous Catalysis of the Hydrogenation of Olefinic Compounds by Ruthenium(II) Chloride. Journal of the American Chemical Society, Vol. 88(22), pp. 5150–5155.

El mecanismo de esta reacción tiene muchos aspectos en común con los propuestos para la hidrogenación catalítica heterogénea utilizando un catalizador de gel de óxido de cromo, tal y como se puede apreciar en la reacción 4-10.



Un estudio cinético detallado apunta a un ciclo catalítico del tipo 4 (Fig. 4.2), donde el H₂ se activa heterolíticamente. Esta propuesta se basa en analogías con el mecanismo de intercambio D₂/H₂O por Ru(II)(cloruro), que se obtuvo investigando la dependencia HD/H₂ con la concentración de H⁺ y Cl⁻.

- Hidrogenación con el clorohidrurotris(trifenilfosfina-κP)rutenio(II)⁹⁴

El complejo RuClH(PPh₃)₃, preparado por la reacción de RuCl₂(PPh₃)₂ con H₂ en presencia de Et₃N, es un catalizador de hidrogenación homogénea muy activo⁹⁵ y considerablemente selectivo hacia 1-alquenos de estructura RCH=CH₂. La hidrogenación se inhibe con un exceso PPh₃ y la piridina envenena el catalizador. Las condiciones generales para la reacción se basan en el uso de 0,1-0,5 mol% de [RuClH(PPh₃)₃]⁹⁶ como precursor catalítico y un disolvente apolar (C₆H₆), una temperatura de 25 °C y 1 atm de presión de hidrógeno.

Este catalizador puede actuar siguiendo un ciclo tipo 2 (Fig. 4.2), por analogía con estudios desarrollados sobre el [Rh(CO)H(PPh₃)₃]

⁹⁴ Khan, MMT, 2014, Activation of Small Inorganic Molecules, Saint Louis: Elsevier Science.

⁹⁵ Naota, T, Takaya H, Murahashi S-I, 1998. Ruthenium-Catalyzed Reactions for Organic Synthesis. Chemical Reviews, Vol. 98(7), pp 2599–2660.

⁹⁶ CAS: 55102-19-7; Sigma-Aldrich: 33,501-0; Strem: 93-4401.

basados en la selectividad de la reacción, la dependencia de la ley de velocidad con la concentración del alqueno y las velocidades relativas de isomerización e intercambio de hidrógeno. La alta selectividad observada podría ser el resultado de una interacción estérica entre los ligandos PPh₃ (*trans*) y el sustrato, especialmente durante la etapa de formación del complejo alquilo.

• Hidrogenación con el ion pentacianocobaltato(II)⁹⁷

El pentacianocobaltato(II) hidrogena olefinas mediante un mecanismo de rompimiento homolítico de H₂, como en el caso de la hidrogenación de butadienos en solución acuosa. En esta reacción se utiliza 10-15 mol% del ion [Co(CN)₅]³⁻ (4-VI) y disolventes polares como H₂O ó ROH, una temperatura de 25 °C y 1-10 atm de presión de hidrógeno. Los estudios realizados al sistema proponen un mecanismo de reacción como el representado en la Fig. 4.5.

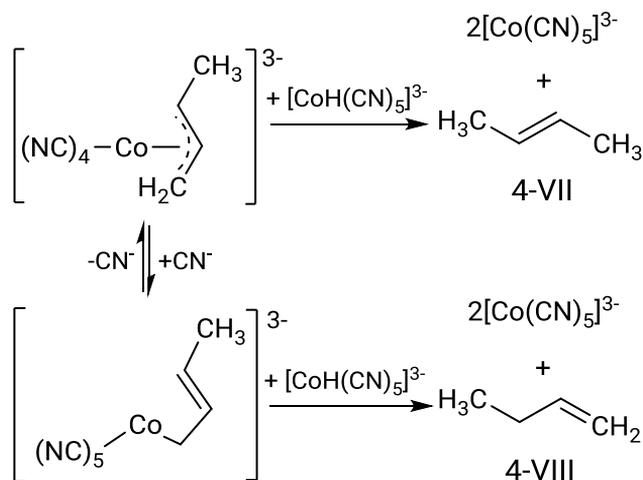


Figura 4.5. Mecanismo propuesto para la hidrogenación de olefinas utilizando en ion pentacianoanocobaltato(II) como catalizador. La formación del hidruropentacianocobaltato(III), [CoH(CN)₅]³⁻, se encuentra cinéticamente favorecida a través de una reacción que involucra el par Co(II)/Co(III): 2[Co(CN)₅]³⁻ + H₂ ⇌ 2[CoH(CN)₅]³⁻.

⁹⁷ Kwiatek J, 1968, Reactions Catalyzed by Pentacyanocobaltate(II). Catalysis Reviews, Vol. 1(1), pp. 37-72.

La dependencia del equilibrio σ/π -alílico con CN^- , es responsable de que a altas concentraciones de este ion, la hidrogenación arroje como producto mayoritario el 1-buteno (4-VIII), mientras que a bajas concentraciones de CN^- , predomina el *trans*-2-buteno (4-VII). También existe una dependencia con la concentración de $[\text{CoH}(\text{CN})_5]^{3-}$ y el disolvente, haciendo que sea más probable un ciclo catalítico tipo 3a (Fig. 4.2)

• Hidrogenación con el octacarbonilo de dicobalto(0)⁹⁸

La hidrogenación es una reacción colateral en la reacción de hidroformilación de olefinas catalizada con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, pero puede convertirse en la reacción principal si la olefina es ramificada ($\text{CH}_2=\text{CRR}'$) o posee sustituyentes que la activan a través de un fuerte efecto inductivo. Las condiciones generales de esta reacción se basan en el uso de 2 mol% de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁹⁹ ($[\text{CoH}(\text{CO})_3]$ ó $\text{Co}(\text{CO})_4$), una temperatura de 110 °C y 200 atm de presión de gas de síntesis ('syngas' en inglés), $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$. Se propone un ciclo catalítico en el que la especie activa es $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ coordinativamente insaturada según la Fig. 4.6.

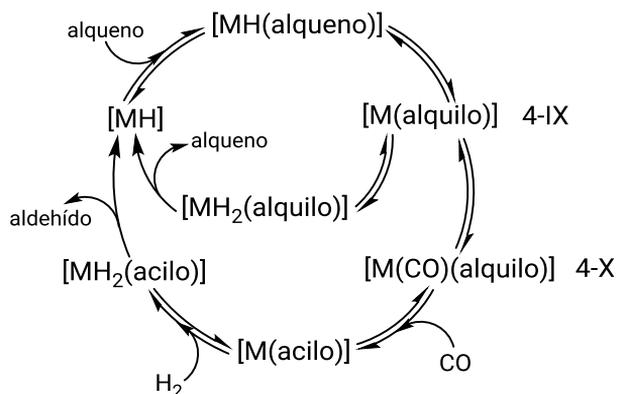


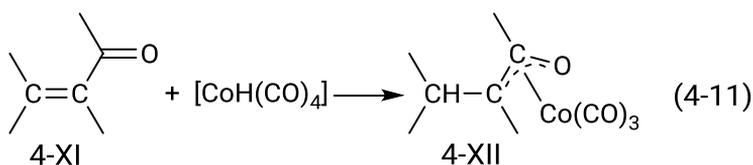
Figura 4.6. Mecanismo propuesto para la reacción de hidrogenación con carbonilos de cobalto(0). $\text{M} = \text{Co}(\text{CO})_3$.

⁹⁸ Pfeffer M, Grellier M, 2007, Cobalt Organometallics, Comprehensive Organometallic Chemistry III, Vol. 2007, pp. 1-119.

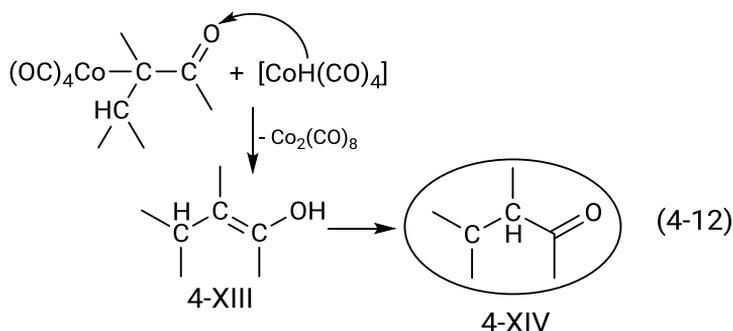
⁹⁹ CAS: 10210-68-1; Strem: 10210-68-1.

La relación de productos de hidrogenación e hidroformilación depende de la concentración relativa de los intermediarios 4-IX y 4-X, así como de la disponibilidad de estas especies a la adición de H₂. Por ejemplo, la hidrogenación de isobutileno (2-metilpropeno) a isobutano se favorece, mientras que la hidroformilación ocurre principalmente en el carbono primario y no en el terciario, de hecho el 97% del producto obtenido es isovaleraldehído o 3-metilbutanal, (CH₃)₂CHCH₂CHO, que es un saborizante presente en varios alimentos.

Por otro lado, las cetonas y aldehídos α- y β-insaturados (4-XI) se hidrogenan exclusivamente en presencia del [CoH(CO)₄], según la reacción 4-11. La formación de un intermediario π-oxopropenil (4-XII) puede estabilizar el producto de hidrometalación en vez de la inserción del monóxido de carbono.



Proponiendo un ciclo catalítico tipo 3a (Fig. 4.2), en el que [CoH(CO)₄] es la especie activa, se puede obtener el producto ceto (4-XIV), a través de un intermediario alcohol vinílico (4-XIII), según la reacción 4-12.



- Hidrogenación con el clorotris(trifenilfosfina-κP)rodio(I) o catalizador de Wilkinson¹⁰⁰

La hidrogenación catalítica de etileno y otras olefinas con el catalizador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Fig. 4.7), ha sido estudiada extensivamente y se ha propuesto un mecanismo emblemático para la catálisis homogénea (Fig. 4.8)¹⁰¹, donde la presencia de un exceso de PPh_3 inhibe la hidrogenación.

La evidencia cinética apunta a un ciclo catalítico en el que, luego de la adición oxidativa del H_2 , la olefina se coordina y ocurre la adición estereoespecífica y cisoide del H_2 sobre el doble enlace.

Las condiciones generales implican utilizar 0,1 mol% de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ¹⁰², un disolvente apolar tipo C_6H_6 , una temperatura de 25 °C y 1 atm de presión de hidrógeno.

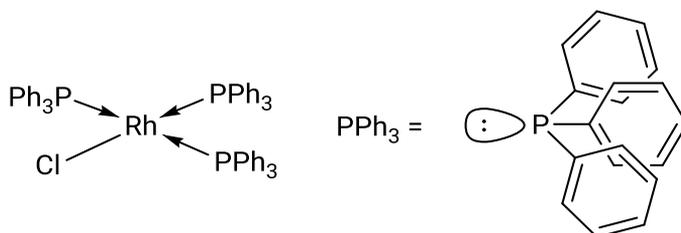


Figura. 4.7. Catalizador de Wilkinson clorotris(trifenilfosfina-κP)rodio(I), $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Ph = fenilo, $-\text{C}_6\text{H}_5$), con un entorno C_{2v} para el átomo de rodio(I).

¹⁰⁰ Contreras RR, Cardozo E, García-Molina LOJ, 2017, Transformando la catálisis homogénea: cincuenta años del catalizador de Wilkinson, Avances en Química, Vol. 12(2-3), pp. 61–67.

¹⁰¹ Jardine FH, 1981, Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I): Its chemical and catalytic reactions, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 28, pp. 63–202.

¹⁰² CAS: 14694-95-2; Sigma-Aldrich: 20,503-6; Merck Index: 12,2226; Strem: 45-0650.

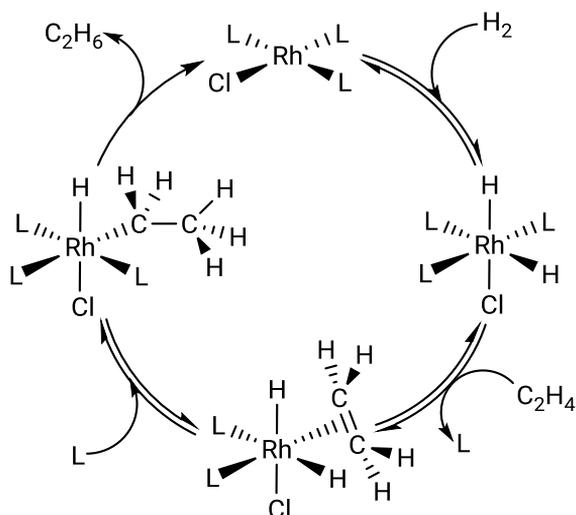


Figura 4.8. Mecanismo de hidrogenación simplificado para el catalizador de Wilkinson, clorotris(trifenilfosfina- κP)rodio(I), $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Ph = fenilo, $-\text{C}_6\text{H}_5$). L = PPh_3 ó disolvente.

Las olefinas terminales $\text{RCH}=\text{CH}_2$ se hidrogenan a la misma velocidad y las olefinas internas y cíclicas y alquinos terminales se hidrogenan más lentamente¹⁰³. Las olefinas con impedimento estérico y los dienos conjugados se hidrogenan mucho más lentamente y requieren por lo menos 60 atm de presión de hidrógeno. Estas características parecen ser el resultado de la configuración cisoide de las fosfinas en el intermediario $[\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{alqueno})]$.

- Hidrogenación con el carbonilhidrurottris(trifenilfosfina- κP)rodio(I)¹⁰⁴

El complejo $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ es altamente selectivo para la hidrogenación de 1-alquenos, y la evidencia experimental indica que el ciclo catalítico involucra la coordinación de la olefina a la especie

¹⁰³ Osborn JA, Jardine FH, Young JF, Wilkinson G, 1966, The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions there of including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives, Journal of Chemical Society A, Vol. 1966, pp. 1711–1732.

¹⁰⁴ Claver, C (Ed.), 2018, Rhodium catalysis, Cham, Switzerland: Springer.

activa bis(fosfina): $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, con un paso inicial que involucra la adición oxidativa del H_2 al complejo Rh–alquilo, el cual se considera el paso determinante de la reacción, tal y como se aprecia en la Fig. 4.9.

Las condiciones generales de la reacción se basan en la utilización de 0,25 mol% de $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^{105}$, un disolvente apolar como el tolueno, una temperatura de 25 °C y 2,5 atm de presión de hidrógeno.

Las olefinas terminales $\text{RCH}=\text{CH}_2$ se hidrogenan rápidamente, mientras que aquellas con una estructura tipo $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ se hidrogenan muy poco, un comportamiento similar a lo observado con olefinas conjugadas, internas o cíclicas y con los acetilenos.

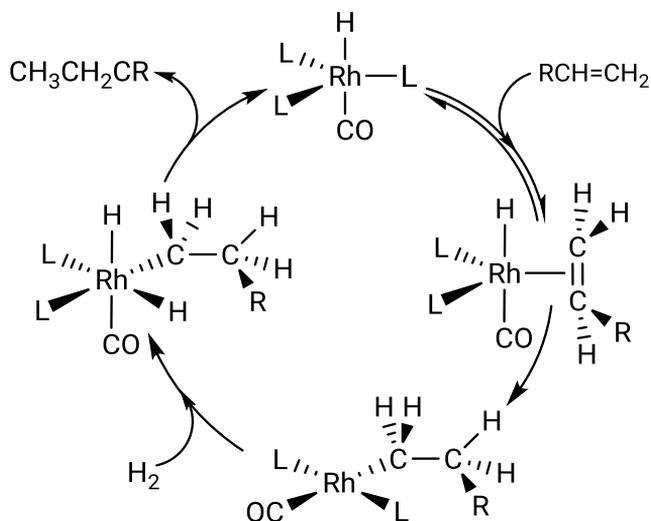


Figura 4.9. Mecanismo de hidrogenación propuesto para el catalizador carbonilhidrurotris(trifenilfosfina- κP)rodio(I), $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (Ph = fenilo, $-\text{C}_6\text{H}_5$), L = PPh_3 ó disolvente.

- Hidrogenación con el *trans*-carbonilclorobis(trifenilfosfina- κP)iridio(I) o complejo de Vaska¹⁰⁶

¹⁰⁵ CAS: 17185-29-4; Sigma-Aldrich: 22,566-5; Merck Index: 12,9887.

El complejo de Vaska¹⁰⁷ es un catalizador de hidrogenación de olefinas¹⁰⁸ (Fig. 4.10), requiriendo 5 mol% del *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂]¹⁰⁹, un disolvente apolar, una temperatura de 80 °C y 1 atm de presión de H₂. No obstante, es un catalizador menos eficiente que su análogo *trans*-[IrX(CO)(PPh₃)₂] con X = H, pero es más activo si el disolvente es dimetilacetamida, con reactividad que cambia según sea X = Cl < Br < I.

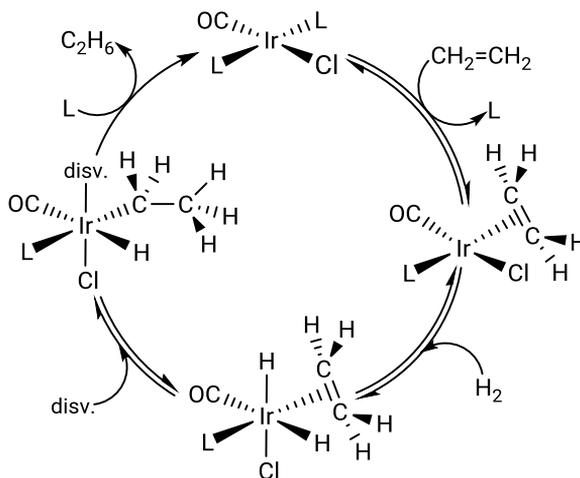


Figura 4.10. Mecanismo de hidrogenación con el complejo de Vaska¹¹⁰, *trans*-[IrCl(CO)(PPh₃)₂]. disv = dimetilacetamida, L = PPh₃ ó disolvente.

¹⁰⁶ Vaska L, 1968, Reversible activation of covalent molecules by transition-metal complexes, The role of the covalent molecule, Accounts of Chemical Research, Vol. 1(11), pp. 335–344.

¹⁰⁷ Contreras RR, Cardozo-Villalba E, Fontal B, 2020, El complejo de Vaska y la química organometálica. Revista NOVASINERGIA Vol. 3(1), pp. 96-110.

¹⁰⁸ James BR, Memon NA, 1968, Kinetic study of iridium(I) complexes as homogeneous hydrogenation catalysts. Canadian Journal of Chemistry, Vol. 46(2), pp. 217–223.

¹⁰⁹ CAS: 14871-41-1; Sigma-Aldrich: 20,348-3; Strem: 77-0300.

¹¹⁰ Tadros ME, Vaska L, 1982, para-Hydrogen conversion and hydrogen-deuterium equilibration catalyzed by diamagnetic iridium, platinum, and ruthenium complexes in nonaqueous solution, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 85(2), pp. 389–410.

4.3. Selectividad y estereoquímica de reacciones de hidrogenación

El resultado estereoquímico de la hidrogenación de una olefina depende de la posible isomerización del doble enlace antes de la saturación, así como de las características estructurales que se pongan de manifiesto en el catalizador, especialmente las de naturaleza estérica. Por ejemplo, la hidrogenación del 4-*ter*-butilometilenociclohexano (4-XV), arroja diversas proporciones de los productos *cis* y *trans* (Fig. 4.11) que se pueden apreciar en la tabla 4.1¹¹¹.

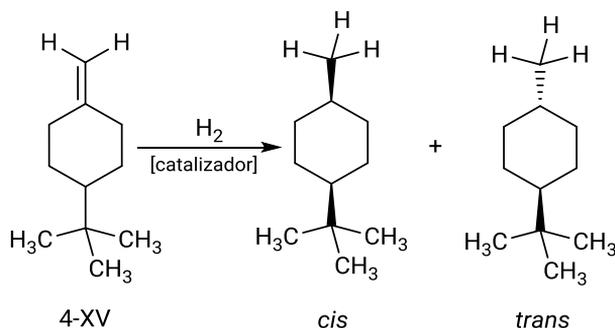


Figura 4.11. Productos de hidrogenación del 4-*ter*-butilometilenociclohexano con un catalizador de metal de transición, según la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos para la hidrogenación de 4-*ter*-butilometilenociclohexano con diversos catalizadores.

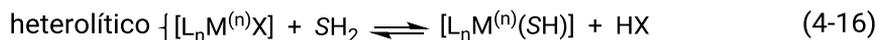
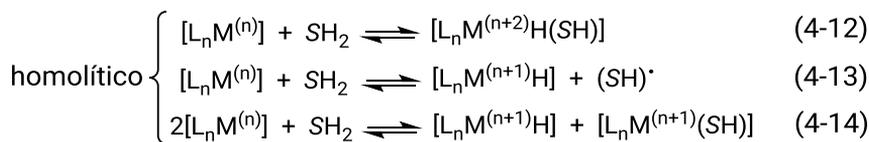
Disolvente	Catalizador	% <i>cis</i>	% <i>trans</i>
MeOH	[PtCl ₆ H ₂]; SnCl ₂	7	93
C ₆ H ₆	[OsCl(CO)H(PPh ₃) ₃]	64	36
C ₆ H ₆	[RhCl(PPh ₃) ₃]	68	32
C ₆ H ₆	5% Rh/carbono	80	20
HOAc	PtO ₂	83	17

¹¹¹ Paál Z, Menon PG, 1988, Hydrogen effects in catalysis: fundamentals and practical applications, New York: M. Dekker.

4.4. Deshidrogenación

Las reacciones de deshidrogenación de compuestos orgánicos son ampliamente conocidas, y para llevarlas a cabo se utilizan metales del grupo 10 (Ni, Pd, Pt) soportados en carbono o alúmina¹¹², es decir, en condiciones de catálisis heterogénea. Este proceso se encuentra energéticamente favorecido hacia la formación de productos saturados. Sin embargo, la deshidrogenación catalítica, incluyendo la posibilidad de reaccionar sobre hidrocarburos saturados, es posible gracias a que ocurren reacciones que son inversas a las observadas en la hidrogenación catalítica.

En la deshidrogenación catalítica de sustratos insaturados se pueden considerar los mecanismos descritos en las reacciones 4-12 a 4-15¹¹³.



El equilibrio se puede desplazar removiendo H₂ o formando un intermediario L_nM–H. La estabilidad del enlace metal–carbono está afectada por los mismos factores que determinan la estabilidad del enlace metal–hidrógeno. Así, la estabilidad térmica de derivados orgánicos enlazados σ sobre níquel, paladio o platino, aumenta con el número atómico. Se observa el siguiente orden de estabilidad para derivados alquílicos: CH₃ > Et > Prⁱ > Bu^t.

¹¹² Roth JF, Abell JB, Fannin LW, Schaefer AR, 1970, Catalytic Dehydrogenation of Higher Normal Paraffins to Linear Olefins, *Advances in Chemistry*, Vol. 1970, pp.193–203.

¹¹³ Tanaka M, Sakakura T, 1992, Functionalization of Hydrocarbons by Homogeneous Catalysis, *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions*, Vol. 1992, pp. 181–196.

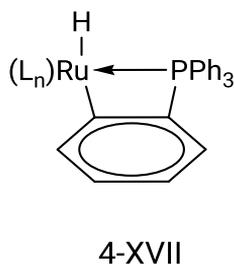
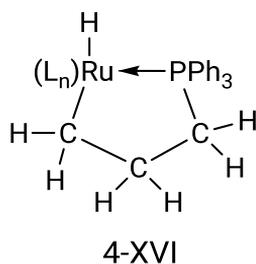
La estabilidad también aumenta con la habilidad de formar un complejo π (alqueno > arilo > alquilo) y con la electronegatividad (C-CN > C-COOR > C-R).

• Enlace C-H insaturado

Una comparación de las energías de disociación entre los enlaces H-H, 104 kcal/mol, isopropil-H, 94 kcal/mol, alilo-H, 77 kcal/mol y bencilo-H, 78 kcal/mol¹¹⁴, puede llevar a la conclusión de que el rompimiento del enlace C-H ocurre con cierta facilidad, siempre y cuando dicho enlace se encuentre muy próximo a un centro metálico coordinativamente insaturado. En este caso, es importante examinar la actividad de los catalizadores mono- y polihidruro, así como la posibilidad de que ocurra intercambio de hidrógeno, un estudio que se ha realizado mediante intercambio de deuterio (H₂/D₂).

a) Catalizadores monohidruro¹¹⁵

Utilizando [RuHCl(PPh₃)₃] y complejos tipo [RuHX(PR₃)₃], el intercambio con D₂ ocurre en el hidrógeno *orto* al fósforo de la fosfina. Si se utiliza Ph₃PCH₂CH₂CH₃, también ocurre deuteración de los C-H metílicos. En este caso es necesario examinar las estructuras 4-XVI y 4-XVII, la primera involucra un metalaciclo de cinco miembros, que obviamente es más estable que los de cuatro miembros. Las velocidades de intercambio de C-H *orto* y metílicos son equivalentes, y tienen una energía de activación de 6 kcal/mol.



¹¹⁴ Johnson DA. 1982, Some thermodynamic aspects of inorganic chemistry (2nd ed), Cambridge: Cambridge University Press.

¹¹⁵ Lippard, SJ (Ed.), 1984, Progress in inorganic chemistry (Vol. 31), New York: Wiley.

b) Catalizadores polihidruro¹¹⁶

En los compuestos $TaH_3(C_5H_5)_2$ y $NbH_3(C_5H_5)_2$, donde las reacciones de intercambio entre benceno y D_2 se encuentran catalizadas por polihidruros, es posible observar lo siguiente:

- 1) Solamente intercambia C-H arílico;
- 2) El intercambio ocurre en etapas (un C-H a la vez);
- 3) Hay poca deuteración en posición *orto* a grupos grandes (por ejemplo $-CH_3$ ó $-CF_3$);
- 4) El efecto $k_H/k_D = 2$ a 3 indica que ocurre rompimiento del enlace C-H en el paso determinante.

Para esta reacción se ha propuesto el mecanismo descrito en la Fig. 4.12.

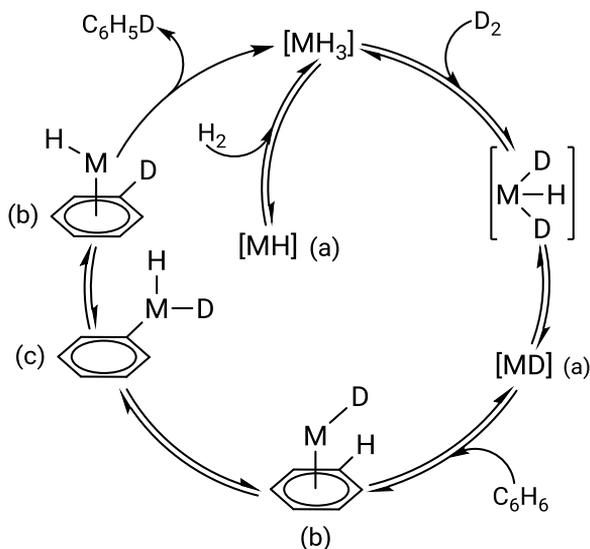


Figura 4.12. Mecanismo propuesto para la reacción de intercambio de deuterio en reacciones entre benceno y D_2 catalizadas por polihidruros. (a) Especie coordinativamente insaturada. (b) Complejo π al benceno. (c) Complejo σ arilo (adición oxidativa).

¹¹⁶ Ishii Y, Tsutsui M (Eds.), 1975, Organotransition-metal chemistry, New York: Plenum Press.

4.5. Migración de enlaces

La migración de enlaces $-C=C-$ en monoolefinas o dienos no conjugados da lugar a una reacción de isomerización que probablemente involucra la activación del enlace σ , a través de la formación de su correspondiente complejo π metal \leftarrow olefina. Un fenómeno que está acompañado de la inversión de la geometría. En tal sentido, la proporción entre isómeros *trans* y *cis* está gobernada por un equilibrio termodinámico en el cual, como se puede esperar, la especie predominante es el isómero *trans*¹¹⁷.

Los carbonilos metálicos de Fe y Co, los iones metálicos del grupo 10 y los compuestos de Ag(I), catalizan reacciones de migración del doble enlace, debido a una habilidad para formar complejos metal \leftarrow olefina. La reactividad de estos metales depende de la estabilidad cinética y termodinámica de los complejos formados.

- Migración de enlaces olefínicos catalizada por carbonilos metálicos

a) Carbonilos de cobalto¹¹⁸

La reacción del 1-hexeno con $Co_2(CO)_8$ produce 2- y 3-hexeno, con un porcentaje de rendimiento que dependen de la temperatura, y teniendo como especie activa al $[CoH(CO)_3]$.

La reacción directa con $[CoH(CO)_5]$ y α -olefinas produce isomerización de 1-penteno a 2-penteno, a través de mecanismos vía tricarbonilhidrurocobalto(I) (4-XVIII) como se puede apreciar en la Fig. 4.13.

¹¹⁷ Chaloner, PA, Esteruelas, MA, Joó F, Oro LA, 1994, Homogeneous Hydrogenation. Dordrecht, Netherlands: Springer.

¹¹⁸ Hapke M, Hilt G, 2020, Cobalt catalysis in organic synthesis: methods and reactions. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

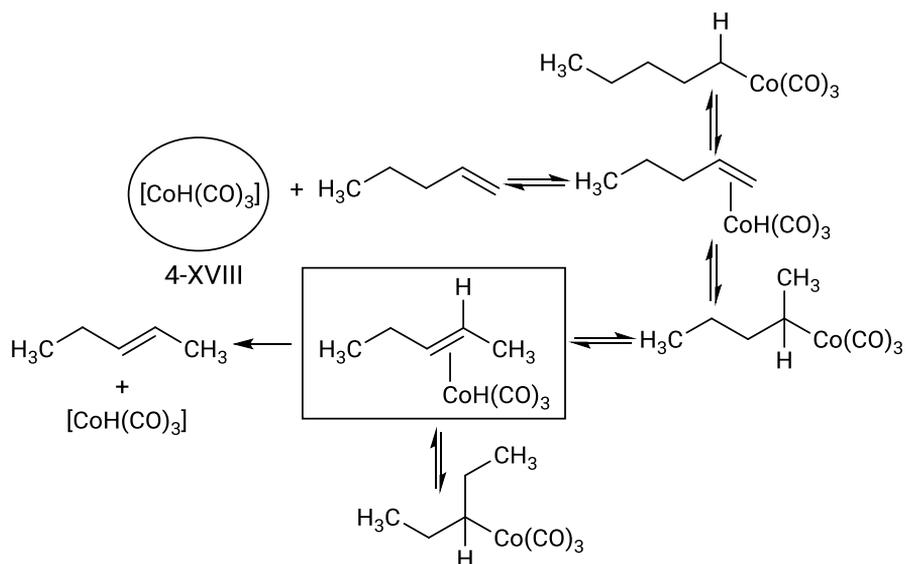


Figura 4.13. Mecanismo sugerido para la reacción de isomerización de 1-penteno a 2-penteno mediante la especie activa $[\text{CoH}(\text{CO})_3]$.

b) Carbonilos de hierro¹¹⁹

En las reacciones de isomerización catalítica se han utilizado los carbonilos $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ¹²⁰, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, que pierden un CO por cada enlace σ formado con la olefina¹²¹. El producto de isomerización depende de la naturaleza de la olefina, el disolvente y la temperatura. La reacción se inhibe con CO y aumenta con pequeñas cantidades de sustancias polares como acetona, metanol, etanol, entre otros. La relación de isómeros obtenidos por rearrreglo de los dobles enlaces, está controlada por la estabilidad termodinámica. En el caso de isómeros geométricos, el isómero *trans* (más estable) se produce en mayor proporción. El orden de reactividad observado para las olefinas

¹¹⁹ Chirik P.J., 2010, Modern Alchemy: Replacing Precious Metals with Iron in Catalytic Alkene and Carbonyl Hydrogenation Reactions. In Catalysis without Precious Metals; Bullock, R.M. (Ed.); Berlin, Germany: Wiley-VCH Verlag (Chapter 4).

¹²⁰ CAS: 17685-52-8; Strem: 26-2500.

¹²¹ Babich, I.M., Garcia, R.R.P., 1997, Olefin Hydrogenation with Iron Carbonyls as Catalyst. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 8, pp. 215–218.

es el siguiente: olefinas terminales > olefinas internas *cis* > olefinas internas *trans* > olefinas trisustituidas.

Como en el caso del cobalto, se proponen compuestos hidrurocarbonil del tipo $[\text{FeH}(\text{CO})_n]$, p. ej. $[\text{FeH}(\text{CO})_3]$, como especie activa en el mecanismo de isomerización¹²². Tradicionalmente, se plantean dos mecanismos para la isomerización de monoolefinas (Fig. 4.14), en el primero, por analogía con el mecanismo propuesto para el carbonilo de cobalto(0), se produce isomerización geométrica por rotación del grupo $-\text{CH}_2\text{R}$ en el complejo σ alquilo (4-XIX) y, el segundo, involucra un intermediario π alílico (4-XX).

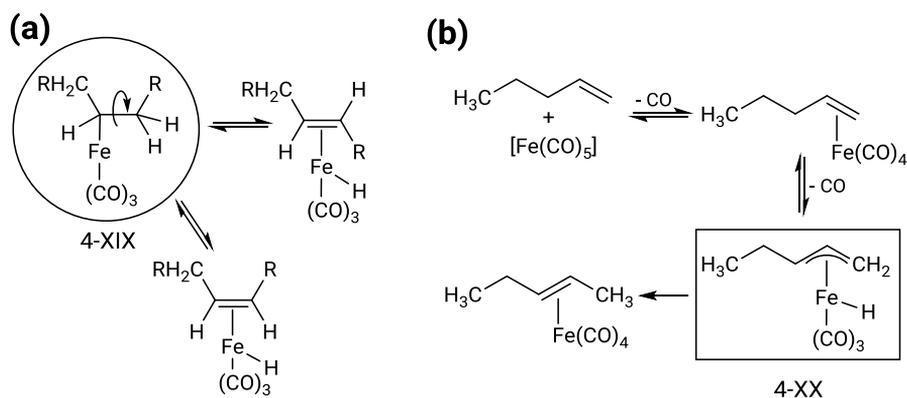


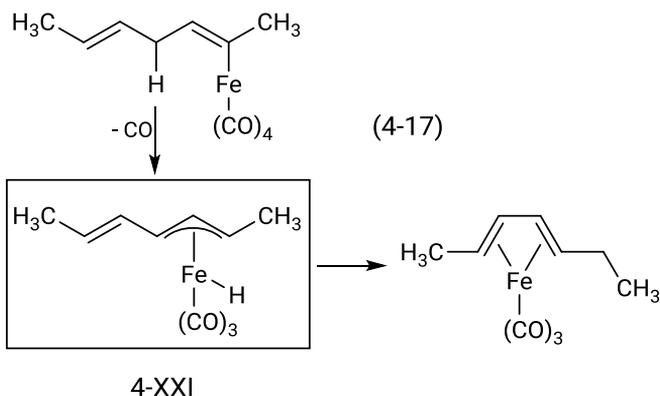
Figura 4.14. Mecanismos propuestos para la isomerización de monoolefinas con carbonilos de hierro. (a) Mecanismo por rotación del complejo grupo $-\text{CH}_2\text{R}$ en el complejo σ alquilo. (b) Mecanismo con intermediario π alílico.

Generalmente, las diolefinas isomerizan produciendo sistemas conjugados en los cuales los productos más estables tienen los sustituyentes en posición mutuamente *trans*, con la finalidad de minimizar los efectos estéricos¹²³. Se propone la formación de un

¹²² Asatryan R, Ruckenstein E, 2013, Mechanism of Iron Carbonyl-Catalyzed Hydrogenation of Ethylene. 1. Theoretical Exploration of Molecular Pathways, The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 117(42), pp. 10912–10932.

¹²³ Cais M, Maoz N, 1971, Organometallic Studies. Part XXXIII. Hydrogenation of Olefins and Ligand Exchange Reactions Catalysed by Iron Carbonyl Complexes. Journal of Chemical Society A, Vol. 1971, pp. 1811–1820.

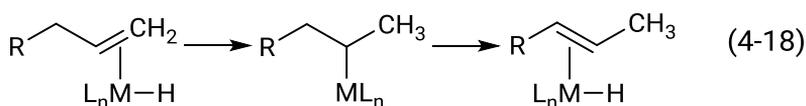
intermediario π alílico (4-XXI), que requiere la presencia de hidrógenos alifáticos como en la reacción 4-17.



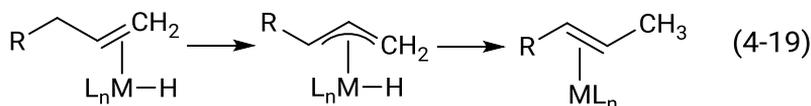
- Migración del enlace olefínico catalizada por complejos de metales de transición¹²⁴

Los complejos de Pt(II), Pd(II), Rh(I), Ir(I) y Co(I), son activos en las reacciones de isomerización, especialmente el paladio(II)¹²⁵. Se mencionan dos mecanismos para la isomerización, que se describen en las reacciones 4-18 y 4-19 (M = Rh, Pd, Pt, Ni).

a) Adición y eliminación de hidruros metálicos:



b) Mecanismo π alílico:



¹²⁴ Hartwig J, 2010, Organotransition Metal Chemistry, Sausalito, CA: University Science Books.

¹²⁵ Negishi E, de Meijre A, 2002, Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, New York: Wiley.

El mecanismo de adición y eliminación de hidruros metálicos es más factible¹²⁶, especialmente a la hora de interpretación los resultados de isomerización de α -olefinas con catalizadores tales como $\text{Rh(I)}/\text{H}^+$, $[\text{PtCl}_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]_2/\text{H}^+$, $[\text{PtCl}_6\text{H}_2]/\text{H}_2/\text{SnCl}_2$, $[\text{Ni}((\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P})_4]/\text{H}^+$, entre otros sistemas estudiados en términos de su hidricidad¹²⁷ (del inglés *hydricity*)¹²⁸.

El mecanismo 4-18 también explica la isomerización del 1-buteno con catalizadores de rodio(I)¹²⁹, en la que se incorpora deuterio al 1-buteno en la posición-2 y los isómeros *cis*- y *trans*-2-buteno no están deuterados según se puede observar en la Fig. 4.15.

El mecanismo 4-19 que toma como base a un sistema π alílico, se propone en la isomerización del 1-penteno con PdCl_2 ¹³⁰ para generar el 2-penteno.

¹²⁶ Bullock RM, 2004, Catalytic Ionic Hydrogenations, Chemistry: A European Journal, Vol. 10, pp. 2366–2374.

¹²⁷ La hidricidad, traducido del inglés *hydricity*, sería la tendencia en un hidruro de metal de transición para que un ion H^- se transfiera a un sustrato.

¹²⁸ Wiedner ES, Chambers MB, Pitman CL, Bullock RM, Miller AJM, Appel AM, 2016, Thermodynamic Hydricity of Transition Metal Hydrides, Chemical Reviews, Vol. 116(15), pp. 8655–8692.

¹²⁹ Cramer R, Lindsey RV, 1966, The Mechanism of Isomerization of Olefins with Transition Metal Catalysts, Journal of the American Chemical Society, Vol. 88(15), pp. 3534–3544.

¹³⁰ CAS: 7647-10-1; Strem: 46-1850.

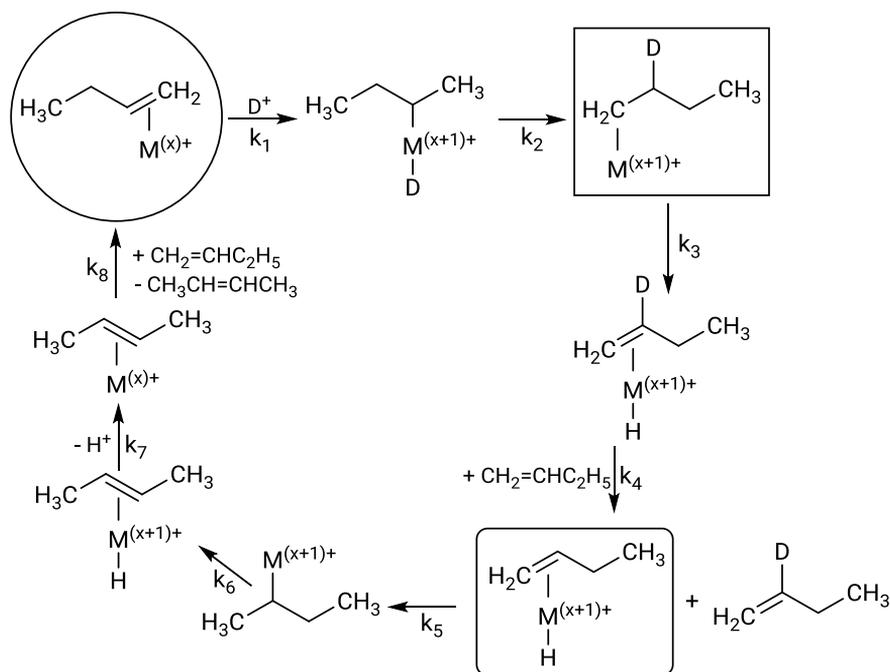


Figura 4.15. Isomerización/deuteración de 1-buteno con hidruros metálicos con M = Rh(I) o Pt(II). El D⁺ se incorpora al 1-buteno en la posición-2 y se producen *cis*- y *trans*-2-buteno. En el paso gobernado por k₄ se desplaza 1-buteno-2-D por 1-buteno. Los pasos que se rigen por k₅ a k₈ producen el *cis*- y *trans*-2-buteno.

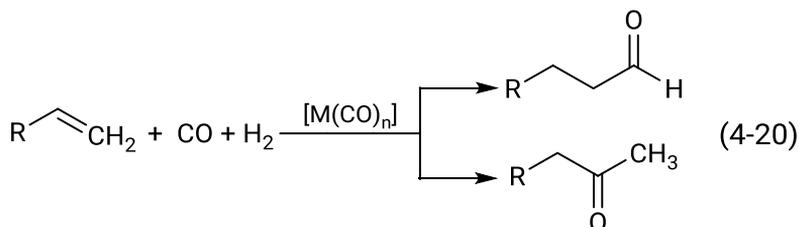
4.6. Reacciones de hidroformilación (reacción oxo)

La hidroformilación o reacción 'oxo' se puede representar esquemáticamente según la reacción (4-20)¹³¹. Los catalizadores comúnmente utilizados son carbonilos metálicos¹³² del tipo [M(CO)_n] (M = Co, Rh, Fe, Mn) o los complejos [RhH(PPh₃)₂] y [RhH(CO)(PPh₃)₃]. Los principales productos de hidroformilación de olefinas son

¹³¹ Franke R, Selent D, Börner A, 2012. Applied Hydroformylation, Chemical Reviews, Vol. 112(11), pp. 5675–5732.

¹³² Herrmann WA, Cornils B, 2000, Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds: a comprehensive handbook: applications, developments. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

aldehídos¹³³, los cuales se pueden transformar en alcoholes¹³⁴ mediante una reacción de hidrogenación.



• Reacción de hidroformilación con carbonilos de cobalto¹³⁵

La hidroformilación de olefinas con octacarbonilo de dicobalto se lleva a cabo con 2 mol% de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, una temperatura de 110 °C y una presión de 200 atm de gas de síntesis, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$. Una temperatura por debajo de 120 °C favorece la formación de aldehídos y, por encima de 180 °C, los productos mayoritarios son alcoholes. Temperaturas bajas y presiones altas de gas de síntesis favorecen la formación de isómeros de cadena larga, mientras que a temperaturas altas y presiones bajas se obtienen mayores porcentajes de isómeros de cadena ramificada.

La relación moles de catalizador a moles de sustrato influye en la distribución de los productos. Por encima del 1,6 mol%, disminuye la cantidad de isómeros de cadena larga, y la velocidad de reacción en el rango de 0,05-0,5 mol% llega a ser una función lineal de la concentración del catalizador. Cuando las condiciones de temperatura, presión y concentración del catalizador son constantes, la velocidad de hidroformilación de olefinas depende de la concentración del sustrato¹³⁶.

¹³³ Ouellette, RJ, Rawn JD, 2014, Aldehydes and Ketones, Vol. 2014, Organic Chemistry, pp. 595–628 (chapter 18).

¹³⁴ Torres GM, Frauenlob R, Franke R, Börner A, 2015, Production of alcohols via hydroformylation, Catalysis Science & Technology, Vol. 5(1), pp. 34–54.

¹³⁵ Van Boven, M, Alemdaroglu NH, Penninger, JML, 1975, Hydroformylation with Cobalt Carbonyl and Cobalt Carbonyl-Tributylphosphine Catalysts, Product R&D, Vol. 14(4), pp. 259-264.

¹³⁶ Fischer, S, 2002, Dicobalt Octacarbonyl, Synlett, Vol. 2002(9), pp. 1558–1559.

La velocidad relativa de este tipo de reacciones disminuye en el siguiente orden: olefinas terminales de cadena lineal > olefinas internas de cadena lineal \approx olefinas cíclicas > olefinas terminales ramificadas > olefinas internas ramificadas¹³⁷.

En la reacción de hidroformilación catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, la especie activa es el $[\text{CoH}(\text{CO})_3]$ (4-XXII) o $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ (4-XXIII)¹³⁸, según la Fig. 4.16.

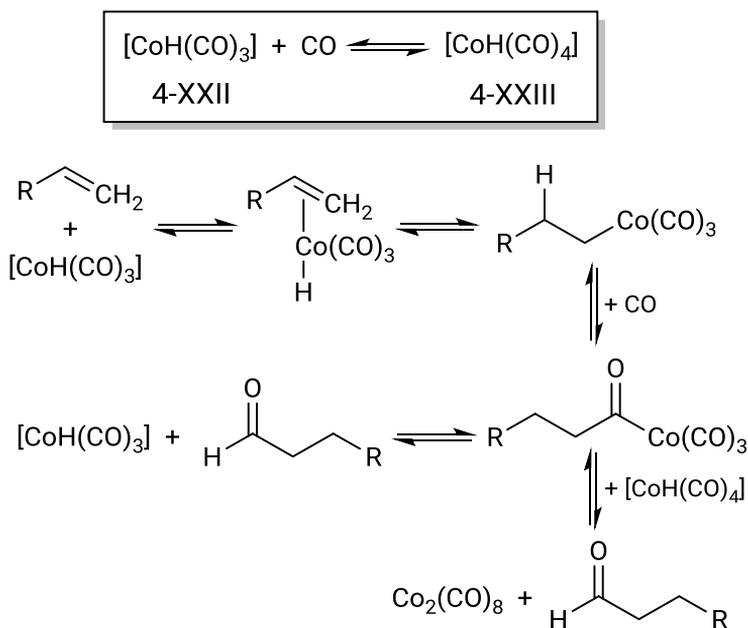


Figura 4.16. Mecanismo propuesto para la reacción de hidroformilación catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹³⁹. La especie activa es el $[\text{CoH}(\text{CO})_3]$ (4-XXII) o $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ (4-XXIII).

¹³⁷ Pauson PL, Stambuli JP, Chou T-C, Hong B-C, 2014, Octacarbonyldicobalt, Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, pp. 1–26.

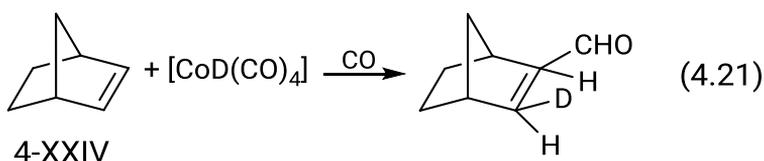
¹³⁸ Hebrard F, Kalck P, 2009, Cobalt-Catalyzed Hydroformylation of Alkenes: Generation and Recycling of the Carbonyl Species, and Catalytic Cycle, Chemical Reviews, Vol. 109(9), pp. 4272–4282.

¹³⁹ Mirbach MF, 1984, On the mechanism of the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ catalyzed hydroformylation of olefins in hydrocarbon solvents, A high pressure UV and IR study, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 265(2), pp. 205–213.

En el rango de temperatura de 60 °C a 100 °C y presiones de 50 atm hasta 250 atm, se cumple la siguiente ley de velocidad:

$$\frac{d[\text{aldehído}]}{dt} = k \frac{[\text{olefina}] [\text{cobalto}] [\text{H}_2]}{[\text{CO}]}$$

En los experimentos con carbonilos de cobalto deuterados, la estereoquímica del producto es mayoritariamente cisoide, tal como se aprecia en el producto de hidroformilación del norborneno (biciclo[2.2.1]hept-2-eno) (4-XXIV)¹⁴⁰.



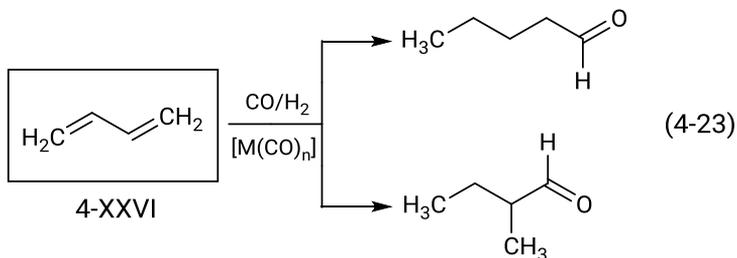
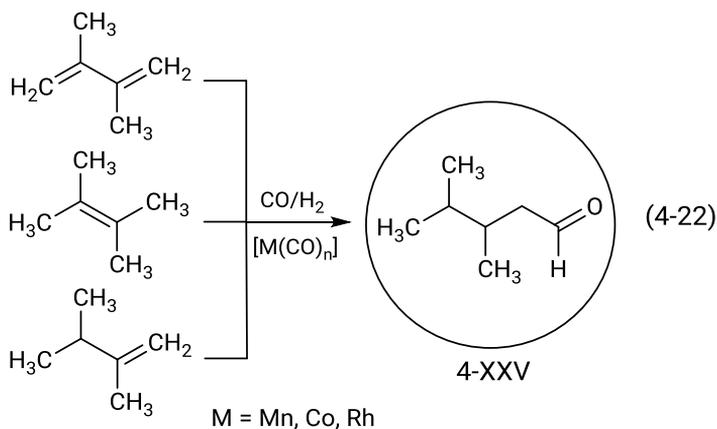
• Productos de reacción de la reacción de hidroformilación

El principal producto de la reacción oxo de una olefina típica C_nH_{2n}, es un aldehído del tipo (C_{n+1}H_{2n})HO, como el 3,4-dimetilpentanal (4-XXV), que se puede obtener a partir de diferentes tipos de olefinas (reacción 4-22)¹⁴¹.

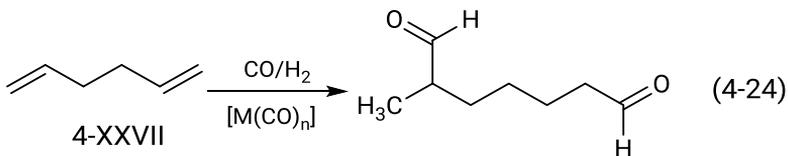
También es factible que a partir de una misma olefina se obtengan distintos tipos de aldehídos (reacción 4.23), como en el caso del butadieno (4-XXVI).

¹⁴⁰ Fichteman WL, Orchin M, 1969, Stereochemistry of the hydroformylation of norbornene, The Journal of Organic Chemistry, Vol. 34(9), 2790–2791.

¹⁴¹ Li C, Widjaja E, Garland M, 2003, The Rh₄(CO)₁₂-Catalyzed Hydroformylation of 3,3-Dimethylbut-1-ene Promoted with HMn(CO)₅. Bimetallic Catalytic Binuclear Elimination as an Origin for Synergism in Homogeneous Catalysis, Journal of the American Chemical Society, Vol. 125(18), pp. 5540–5548.



Las α -diolefinas, como el hexa-1,5-dieno (4-XXVII), mediante la reacción de hidroformilación, conducen a la formación del correspondiente dialdehído (reacción 4-24)¹⁴².

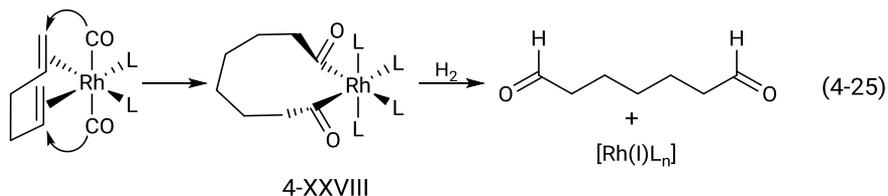


En la reacción con RhCl_3 ¹⁴³ y hexa-1,5-dieno (4-25), la adición 1,6- de monóxido de carbono para formar un complejo diácido de rodio(III)

¹⁴² Eilbracht P, Bäracker L, Buss C et al., 1999, Tandem Reaction Sequences under Hydroformylation Conditions: New Synthetic Applications of Transition Metal Catalysis, Chemical Reviews, Vol. 99(11), pp. 3329–3366.

¹⁴³ CAS: 10049-07-7; Sigma-Aldrich: 30,786-6; Strem: 45-1878.

(4-XXVIII), puede ocurrir simultáneamente o en etapas¹⁴⁴. La velocidad de hidroformilación con complejos de rodio es comparable a la correspondiente de cobalto, pero bajo condiciones más suaves. El orden de reactividad para carbonilos es: Rh > Co > Ir.



La dietilcetona (4-XXIX) es uno de los productos más importante en la reacción oxo del etileno con tetracarbonilhidrocobalto(I) (Fig. 4.17)¹⁴⁵.

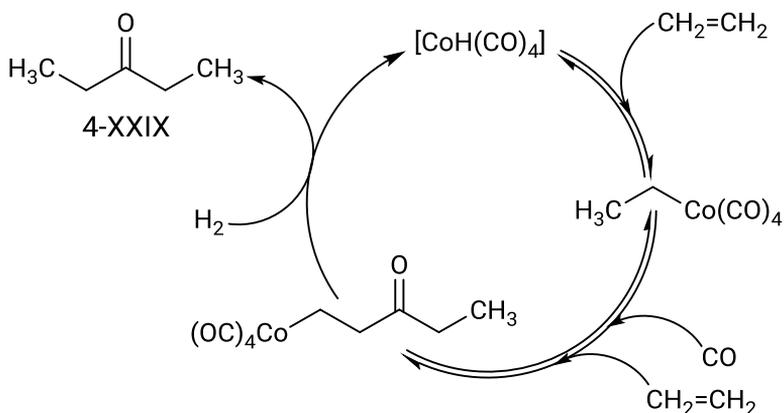


Figura 4.17. Mecanismo propuesto para la reacción de hidroformilación de etileno y tetracarbonilhidrocobalto(I).

La reacción del 1,4-pentadieno con $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ da lugar a cetonas cíclicas¹⁴⁶, mientras que olefinas terminales e internas pueden

¹⁴⁴ Börner A, Franke R, 2016, Hydroformylation: fundamentals, processes, and applications in organic synthesis, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

¹⁴⁵ Pruett RL, 1979, Hydroformylation. Advances in Organometallic Chemistry, Vol. 17, pp. 1-60.

conducir al mismo producto de hidroformilación, en virtud de que se puede producir una isomerización previa de la olefina. Como ejemplo de este caso tenemos las reacciones de isómeros de 4-metilpentenos.

- Hidroformilación de alquenos con $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ ¹⁴⁷

Con el catalizador carbonilhidrurotris(trifenilfosfina-κP)rodio(I), se obtiene un 95% de rendimiento en aldehídos de cadena larga con 1-alquenos. La velocidad de hidroformilación tiene el siguiente orden: 1-alqueno \gg alquenos > 1-alquenos ramificados. Un mecanismo sugerido para esta reacción se puede apreciar en la Fig. 4.18.

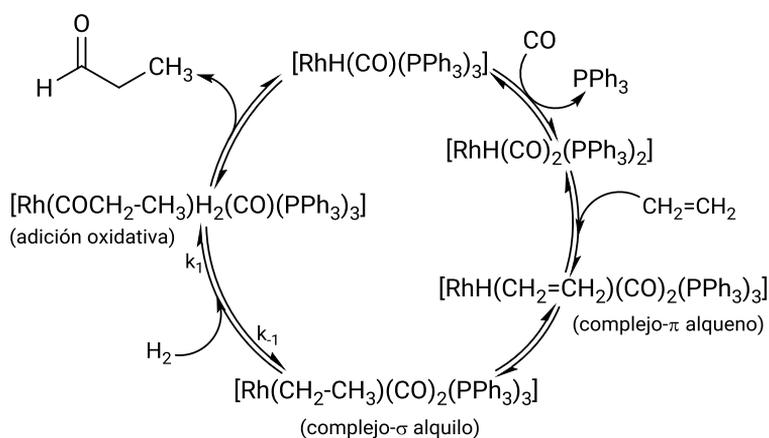


Figura 4.18. Mecanismo propuesto para la reacción de hidroformilación de alquenos catalizada por $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. El complejo dicarbonilhidruro, que es la especie activa, $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, se forma en el medio de reacción como consecuencia de la presión parcial de CO.

- Productos de reacciones secundarias

Durante el curso de una reacción tipo oxo, se pueden obtener junto con aldehídos y cetonas otros productos de reacción que pueden

¹⁴⁶ Bird CW, 1962, Synthesis of Organic Compounds by Direct Carbonylation Reactions Using Metal Carbonyls. Chemical Reviews, Vol. 62(4), pp. 283–302.

¹⁴⁷ Bohnen H-W, Cornils B, 2002, Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance. Advances in Catalysis, Vol. 47, pp. 1-64.

tener importancia para usos específicos industriales o de la química fina. En este sentido, en la tabla 4.2 se aprecia una relación de productos secundarios de la reacción oxo.

Tabla 4.2. Productos secundarios obtenidos en las condiciones de la reacción oxo con catalizadores de uso común¹⁴⁸.

Intermediario oxo	Reacción	Catalizador	Condiciones	Producto secundario
Aldehídos saturados	Hidrogenación bajo condiciones oxo	Co(CO) ₃ ó Fe(Co) ₅	CO + 2H ₂ 50-300 atm 200 °C	Alcoholes saturados
		RhCl(PPh) ₃	CO + 2H ₂ 50 atm 50 °C	
	Reacción con HCHO	—	Reacción de Tishchenko	Formiatos
	Reacción con alcoholes y fenoles	Co ₂ (CO) ₈	CO + H ₂ 150-200 atm 160 °C	Esteres o Acetales
	Reacción con aminas		CO + H ₂ 150-200 atm 160 °C	Amidas o Nitrilos
	Hidroformilación		—	Aminas
	Aldolización		Condiciones oxo	Alcoholes y alcoholes mayores
Alcoholes insaturados	Hidroxi-aldehídos			
Aldehídos, aldehídos aromáticos y alcoholes	Hidrogenación			Hidrocarburos saturados

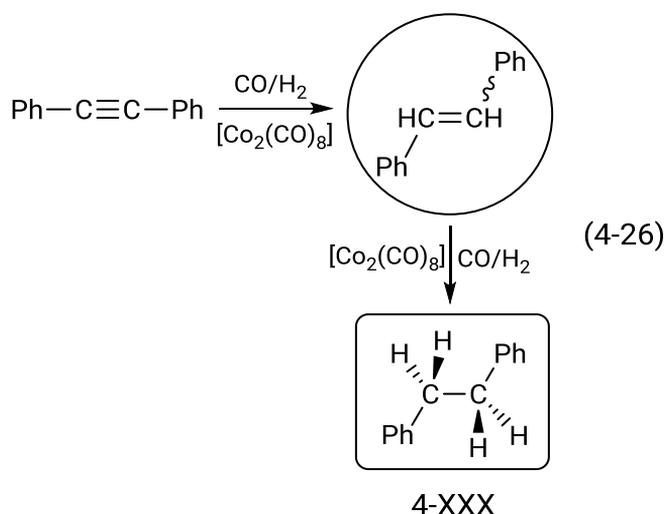
La reacción oxo sobre alquenos utilizando el catalizador de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] produce, en condiciones suaves, una distribución de productos muy similar a los obtenidos con Co₂(CO)₈.

¹⁴⁸ Henri-Olivé G, Olivé S, 1984, The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide. Heidelberg, Berlin: Springer.

• Reacciones de alquinos¹⁴⁹

En las condiciones de la reacción oxo, los alquinos producen hidrogenación y p. ej. el 1,2-difeniletano (4-XXX) se obtiene con altos porcentajes de rendimiento (> 80%), durante la reacción entre el difenilacetileno y el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (4-26).

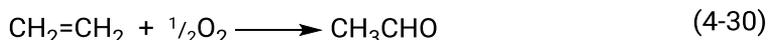
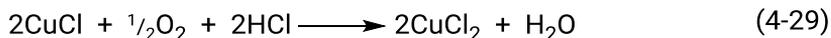
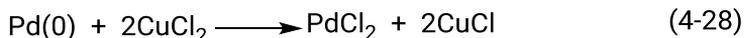
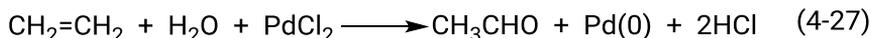
Esta reacción tiene como intermediario al estilbeceno, cuya forma más estable es el *trans*-(*E*)-estilbeceno, sin embargo, para efectos de la reacción catalítica, el *cis*-(*Z*)-estilbeceno producido también reaccionará para generar 1,2-difeniletano y contribuir con el rendimiento global de la reacción.



¹⁴⁹ Quintero-Duque S, Dyballa KM, Fleischer I, 2015, Metal-catalyzed carbonylation of alkynes: key aspects and recent development, Tetrahedron Letters, Vol. 56(21), pp. 2634-2650.

4.7. Oxidación de alquenos y alquinos. Proceso Wacker

El proceso Wacker¹⁵⁰, muy utilizado industrialmente, ha impulsado los estudios en el campo de la oxidación catalítica de olefinas, pues se trata de un proceso que produce acetaldehído a partir del etileno, tal y como se describe en las reacciones 4-27 a 4-30¹⁵¹.



La oxidación de olefinas por paladio(II) se restringe a aquellas que tienen al menos un hidrógeno en cada carbono del doble enlace. De esta manera, el etileno produce acetaldehído, mientras que el propileno y las α -olefinas generan mezclas de aldehídos y cetonas. Las olefinas internas, generan como producto mayoritario cetonas.

El proceso Wacker ocurre a temperatura ambiente y depende de la naturaleza de la olefina, del tipo de catalizador de paladio(II) utilizado, de la acidez del medio y de la naturaleza, así como de la concentración de los aniones en solución. Se sugiere un mecanismo que se puede apreciar en la Fig. 4.19¹⁵².

¹⁵⁰ Fiaud JC, Malleron J-L, Legros JY, 1997, Handbook of Palladium-catalysed Organic Reactions: Synthetic Aspects and Catalytic Cycles, Burlington: Elsevier.

¹⁵¹ Keith JA, Nielsen RJ, Oxgaard J et al., 2009, Comment on "Mechanism and Kinetics of the Wacker Process: A Quantum Mechanical Approach.", Organometallics, Vol, 28(6), pp. 1618–1619.

¹⁵² Stille JK, Divakaruni R, 1978, Stereochemistry of the hydroxypalladation of ethylene. Evidence for trans addition in the wacker process, Journal of the American Chemical Society, Vol. 100(4), pp. 1303–1304.

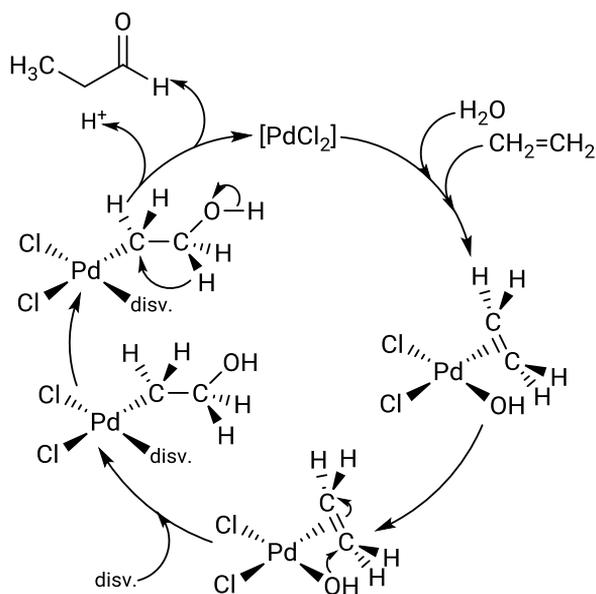


Figura 4.19. Mecanismo propuesto para la oxidación de etileno¹⁵³ utilizando cloruro de paladio(II)¹⁵⁴.

En la oxidación del estireno se plantea un mecanismo que involucra un equilibrio σ/π . El ataque del grupo hidroxilo puede ocurrir sobre dos posiciones diferenciables, lo cual produce cetonas o aldehídos. La relación entre estos dos productos depende de la naturaleza de los sustituyentes en los grupos fenilo o el carbono- α .

Los sustituyentes donadores de electrones sobre el grupo fenilo, inhiben el paso de transferencia de hidruro, e implican la producción de una mayor cantidad de cetona. Este tipo de sustituyentes, especialmente sobre el carbono- α , producen el efecto contrario y favorecen la formación de aldehídos, tal y como se observa en la Fig. 4.20.

¹⁵³ Stille JK, Divakaruni R, 1978, Additions and Corrections - Stereochemistry of the Hydroxypalladation of Ethylene. Evidence for Trans Addition in the Wacker Process, Journal of the American Chemical Society, Vol. 100(20), pp. 6544–6544.

¹⁵⁴ CAS: 7646-10-1; Strem: 46-1850.

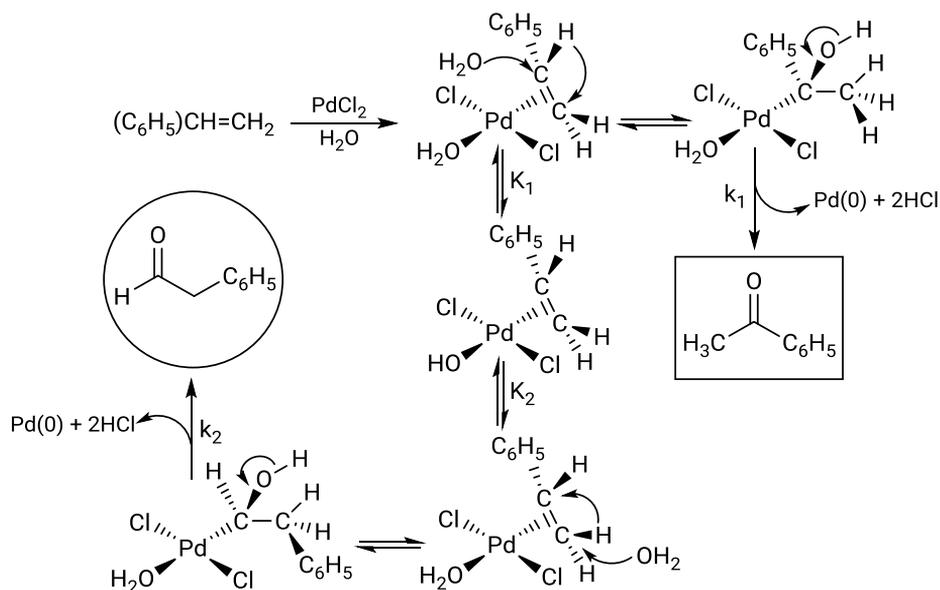
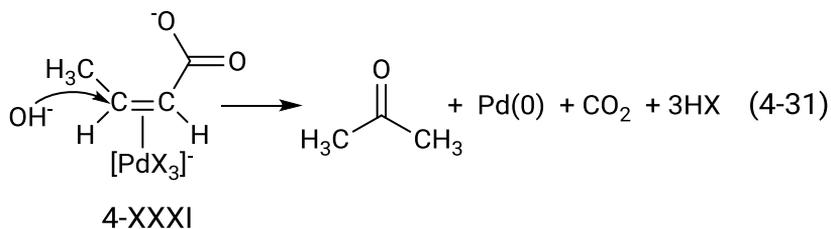


Figura 4.20. Mecanismo sugerido para la oxidación de estireno¹⁵⁵ utilizando PdCl₂.

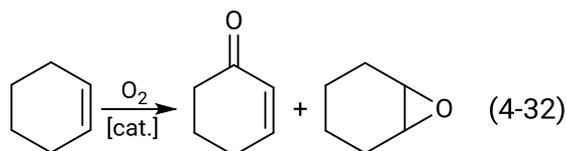
Si el doble enlace carbono-carbono está conjugado con grupos como -C=C-, -C=O, -COCOOH o -NO₂, el ataque del OH⁻ ocurre en el carbono no sustituido (4-XXXI), en el que además ocurre una descarbonilación¹⁵⁶, según la reacción 4-31.



¹⁵⁵ Muzart J, 2007, Aldehydes from Pd-catalysed oxidation of terminal olefins, *Tetrahedron*, Vol. 63(32), pp. 7505-7521.

¹⁵⁶ Poli G, Giambastiani G, Heumann A, 2000, Palladium in Organic Synthesis: Fundamental Transformations and Domino Processes, *Tetrahedron*, Vol. 56(33), pp. 5959-5989.

El ciclohexeno (4-XXXII) y el ciclopropeno, se pueden oxidar utilizando complejos de metales con ligandos fosfinados¹⁵⁷ tales como $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{PtO}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$, $[\text{IrCl}(\text{N}_2)(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, utilizando un disolvente apolar como el benceno, tolueno o xilenos, según la reacción 4-32.



4-XXXII

• Reacciones de oxidación de alquenos y alquinos por elementos de los grupos 12¹⁵⁸ y 13¹⁵⁹

Los iones metálicos de la serie isoelectrónica $\text{Hg}(\text{II})$ ¹⁶⁰ y $\text{Tl}(\text{III})$ ¹⁶¹, pueden ser utilizados en la oxidación de olefinas hasta producir derivados carbonilos, glicoles o sus ésteres (Fig. 4.21). En este caso, el elemento experimenta una reducción de dos electrones, similar a la experimentada en la reacción $\text{Pd}(\text{II}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}(\text{0})$.

¹⁵⁷ Pignolet LH, 1983, Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes. New York: Plenum Press.

¹⁵⁸ Enthaler S, 2013, Rise of the Zinc Age in Homogeneous Catalysis? ACS Catalysis, Vol. 3(2), pp. 150–158.

¹⁵⁹ Koellner CA, Piro NA, Kassel W et al., 2015, Synthesis and Characterization of α -Diimine Complexes of Group 13 Metals and Their Catalytic Activity toward the Epoxidation of Alkenes, Inorganic Chemistry, Vol. 54(15), pp. 7139–7141.

¹⁶⁰ Bloodworth AJ, 1977, The Organic Chemistry of Mercury. The Chemistry of Mercury, 137–258

¹⁶¹ Henry P, 1974, Oxidizing Olefins by $\text{Pd}(\text{II})$ and $\text{Tl}(\text{III})$, Homogeneous Catalysis, Vol. 1974, 126–154 (Chapter 6).

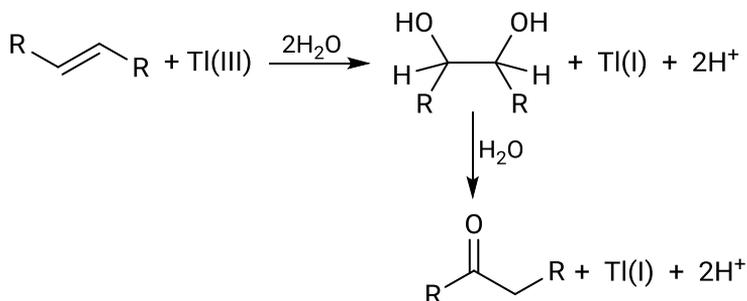


Figura 4.21. Reacción de oxidación de olefinas con talio(III)¹⁶².

El mecanismo propuesto involucra un complejo π al talio(III) y un rearrreglo π/σ . Los estudios cinéticos indican que la velocidad de reacción viene dada por ecuación 4-33, y el siguiente orden para la velocidad de reacción: isobuteno > propileno > 1-buteno > *cis*-2-buteno > *trans*-2-buteno > etileno.

$$-\frac{d[\text{Tl(III)}]}{dt} = -k [\text{Tl(III)}][\text{olefina}] \quad (4-33)$$

¹⁶² Ouellette RJ, 1973, Oxidation by Thallium(III), Oxidation in Organic Chemistry, Part B, Vol. 1973, pp. 135–175 (Chapter III).



Título: Ciudad Mariposa. Serie Avatar
Autores: Axel Owen y Jesús de Luzam
Técnica: Mixta en concreto, yeso,
madera, papel y pigmentos acrílicos
Dimensiones: 0,45 x 0,45 m
Fecha: 2013

CAPÍTULO 5

**Reacciones catalíticas
en moléculas insaturadas
Parte 2**





5.1. Hidratación de alquinos

La hidratación de acetileno y en general alquinos, puede ser catalizada por iones Cu(I) ¹⁶³, Ag(I) ¹⁶⁴, Au(I) ¹⁶⁵, Tl(III) ¹⁶⁶, Ru(I) ¹⁶⁷, Ru(III) ¹⁶⁸, Os(II) ¹⁶⁹, Rh(III) ¹⁷⁰, Ir(III) , Pd(II) ¹⁷¹, and Pt(IV) ¹⁷², con una reacción que involucra la activación del enlace $\text{-C}\equiv\text{C-}$ y la adición o inserción en el enlace M-OH , a través de un mecanismo de adición

¹⁶³ Hassam M, Li W-S, 2015, Copper-catalyzed Markovnikov hydration of alkynes, *Tetrahedron*, Vol. 71(18), pp. 2719–2723.

¹⁶⁴ Saha S, Sarbajna A, Bera JK, 2014, Bulky, spherical, and fluorinated anion BARF induces “on-water” activity of silver salt for the hydration of terminal alkynes, *Tetrahedron Letters*, Vol. 55(8), pp. 1444–1447.

¹⁶⁵ Marion N, Ramón RS, Nolan SP, 2009, [(NHC)Au]-Catalyzed Acid-Free Alkyne Hydration at Part-per-Million Catalyst Loadings, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131(2), 448–449.

¹⁶⁶ McKillop A, Oldenzel OH, Swann BP et al., 1973, Thallium in organic synthesis. XXXIV. Oxidations of acetylenes with thallium(III) nitrate (TTN), *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 95(4), pp. 1296–1301.

¹⁶⁷ Labonne A., Kribber T, Hintermann L, 2006, Highly Active in Situ Catalysts for Anti-Markovnikov Hydration of Terminal Alkynes. *Organic Letters*, 8(25), 5853–5856

¹⁶⁸ Khan Taqui MM, Halligudi SB, Shukla S, 1990, Hydration of acetylene to acetaldehyde using $\text{K}[\text{Ru(III)(EDTA-H)Cl}]_2\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 58(3), pp. 299–305.

¹⁶⁹ Harman WD, Dobson JC, Taub, H, 1989, Alkyne addition reactions on pentaammineosmium(II): the formation of π -enol and π -vinyl ether complexes, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 111(8), pp. 3061–3062.

¹⁷⁰ Blum J, Huminer H, Alper H 1992, Alkyne hydration promoted by RhCl_3 and quaternary ammonium salts, *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 75(2), pp. 153–160.

¹⁷¹ Imi K, Imai K, Utimoto, K, 1987, Regioselective hydration of alkynones by palladium catalysis, *Tetrahedron Letters*, Vol. 28(27), pp. 3127–3130.

¹⁷² Baidossi W, Lahav M, Blum J, 1997. Hydration of Alkynes by a $\text{PtCl}_4\text{-CO}$ Catalyst, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 62(3), pp. 669–672.

cis, similar a la hidrogenación o la reacción oxo. La disociación del ion metálico en el último paso de la reacción, produce como resultado un alquino hidratado, tal y como se puede apreciar en la Fig. 5.1¹⁷³.

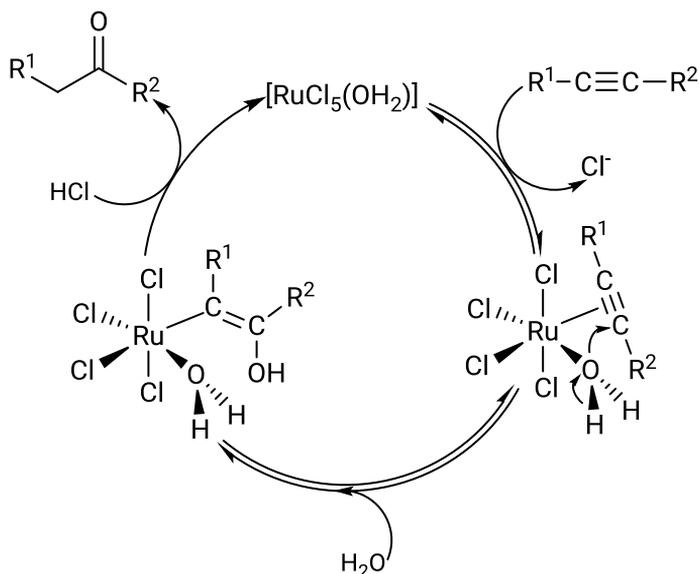


Figura 5.1. Mecanismo propuesto para la hidratación de alquinos catalizada por un complejo de rutenio(III).

5.2. Inserción múltiple de alquenos y alquinos (polimerización)

La inserción múltiple consiste en una secuencia de pasos donde una serie de alquenos o alquinos se insertan sobre un enlace metal-ligando ($M\leftarrow L$), produciendo cadenas de peso molecular intermedio, como en el caso de un oligómero o también de alto peso molecular, dando origen a polímero y, en algunos casos, genera como resultado sistemas cíclicos.

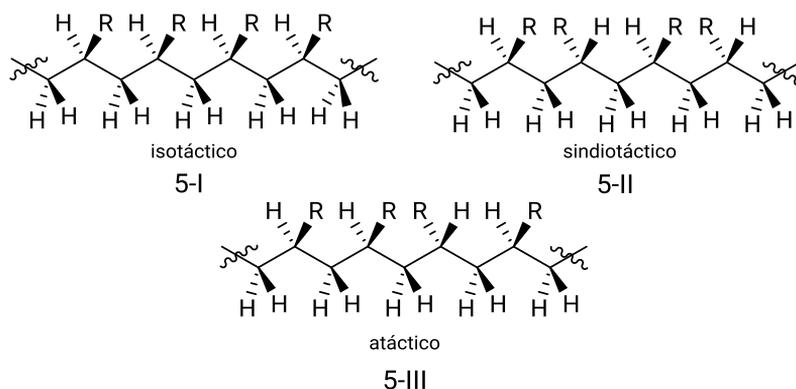
La naturaleza del complejo metálico y sus ligandos controlan el peso molecular y la estereoquímica del oligómero o del polímero.

¹⁷³ Bennett MA, Matheson, TW, 1982, Catalysis by Ruthenium Compounds, Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 32, pp. 931–965.

En este tipo de reacciones ocurre una catálisis donde participan, por una parte, los complejos de metales de transición y, por otro lado, alquilos de aluminio o haluro-alquilos de aluminio. Este sistema se conoce como catálisis Ziegler-Natta¹⁷⁴, y es uno de los procesos químicos industriales más importantes desde un punto de vista comercial.

• Polimerización de etileno y olefinas. Catalizadores Ziegler-Natta

La polimerización del etileno a polietileno, con un catalizador con base en $\text{Et}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ y un disolvente apolar, p. ej. un hidrocarburo saturado, temperaturas del orden de $50\text{ }^\circ\text{C}$ a $75\text{ }^\circ\text{C}$ y presiones de etileno de entre 1 atm y 20 atm, fue descubierta por el químico alemán Karl Ziegler¹⁷⁵ en 1955, dando como resultado un polietileno cuyas propiedades eran muy superiores a los polímeros conocidos hasta ese momento. Por su parte, el químico italiano Giulio Natta¹⁷⁶, sobre la base de la reacción de Ziegler, obtuvo polipropileno cristalino y estereoespecífico. Para el polipropileno existen tres arreglos posibles, isotáctico (5-I), sindiotáctico (5-II) y atáctico (5-III)¹⁷⁷.



¹⁷⁴ Eisch JJ, 2012, Fifty Years of Ziegler–Natta Polymerization: From Serendipity to Science. A Personal Account, *Organometallics*, Vol. 31(14), 4917–4932.

¹⁷⁵ Karl Ziegler (1898–1973), químico y profesor universitario de origen alemán, receptor del Premio Nobel en Química del año 1963 por sus trabajos en la tecnología de los polímeros de alta masa molecular.

¹⁷⁶ Giulio Natta (1903-1979), químico y profesor universitario de origen italiano, receptor del Premio Nobel de Química del año 1963 por sus trabajos en la tecnología de los polímeros de alta masa molecular.

¹⁷⁷ Carey FE, 2000, *Organic chemistry* (4th ed), Boston: McGraw-Hill.

En la catálisis Ziegler-Natta, la pureza del polímero depende del catalizador, la temperatura, la presión y disolvente empleado. Los sistemas estereoespecíficos se han obtenido con catalizadores heterogéneos basados en $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$. Los catalizadores homogéneos dan polímeros no estereoespecíficos. En la tabla 5.1 se puede apreciar una lista de reacciones de inserción múltiple para alquenos.

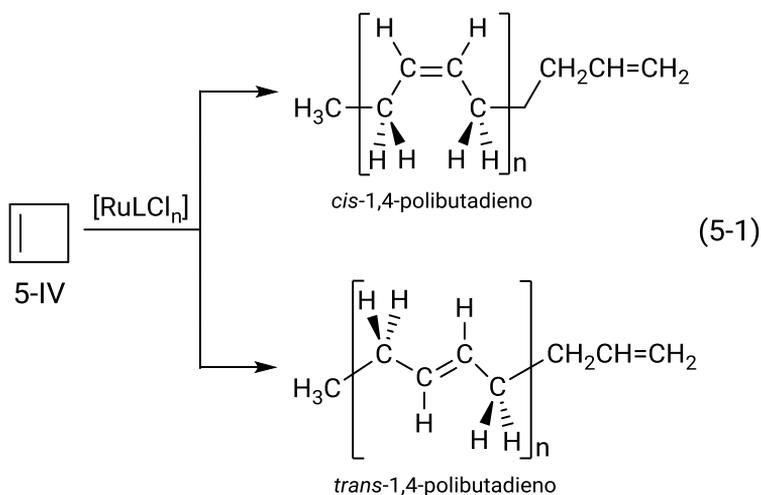
Tabla 5.1. Reacciones de inserción múltiple para alquenos con catalizadores Ziegler-Natta y otros sistemas típicos¹⁷⁸.

Catalizador	Medio	Sustrato	T, °C	Productos
$\text{TiCl}_3/\text{AlR}_3$	Heterogéneo	Propileno	60 – 90	Polipropileno isotáctico
		2-buteno (<i>cis</i> o <i>trans</i>)	–	Polímero de alto peso molecular con unidades 2-buteno
		Olefina y haloolefina		copolímero
$(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_3$	Homogéneo (hidrocarburo)	Etileno	30	Polietileno
$\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{Ph})_3$		Estireno	–	Poliestireno
$\text{Cr}(\text{III})/\text{AlR}_2\text{Cl}$	EtOH	Etileno	60	Polietileno
RuCl_3		Ciclobuteno	-30	Ciclobutilenómeros
		3-metil-ciclobuteno	20	Polibutadieno (1,4- <i>trans</i> 85 %; 1,4- <i>cis</i> 15 %)
	H ₂ O	Ciclobuteno		Polibutadieno (1,4- <i>trans</i>)
AgClO_4	Etanol	Cloruro de vinilo	50	Polímero vinílico
ReCl_5		Estireno	–	Poliestireno

Las reacciones del ciclobuteno (5-IV) con catalizadores de rutenio(III)¹⁷⁹, que tienen como ligandos cloruros o carbenos, producen isómeros de polibutadieno, cuyas cantidades relativas dependen del disolvente y la temperatura, según la reacción 5-1.

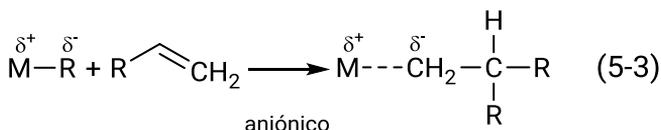
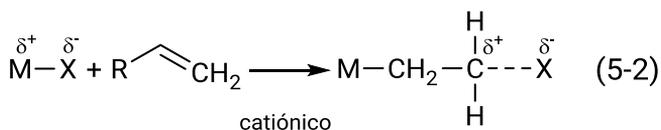
¹⁷⁸ Kaminsky W, Sinn, (Hansjörg), 1988, Transition metals and organometallics as catalysts for olefin polymerization, Berlin: Springer-Verlag.

¹⁷⁹ Leroux F, Pascual S, Montembault V, Fontaine L, 2015, 1,4-Polybutadienes with Pendant Hydroxyl Functionalities by ROMP: Synthetic and Mechanistic Insights, Macromolecules, Vol. 48(12), pp. 3843–3852.



• Mecanismos de polimerización de alquenos

La polimerización de alquenos en medio homogéneo, ocurre por mecanismos de coordinación iónica¹⁸⁰, a través de la formación de un enlace covalente coordinado con el metal de transición y antes de los pasos de propagación. Los mecanismos pueden ser de naturaleza catiónica, reacción 5-2, o aniónica, reacción 5-3¹⁸¹.



¹⁸⁰ Bernardi F, Bottoni, A, Miscione, GP, 1998, A Theoretical Study of Homogeneous Ziegler-Natta Catalysis, Organometallics, Vol. 17(1), pp. 16-24.

¹⁸¹ Cossee P, 1966, On the mechanism of cis-ligand insertion. Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas, Vol. 85(11), pp. 1151-1160.

En el caso de los catalizadores Ziegler-Natta se propone para la reacción el mecanismo de la Fig. 5.2¹⁸².

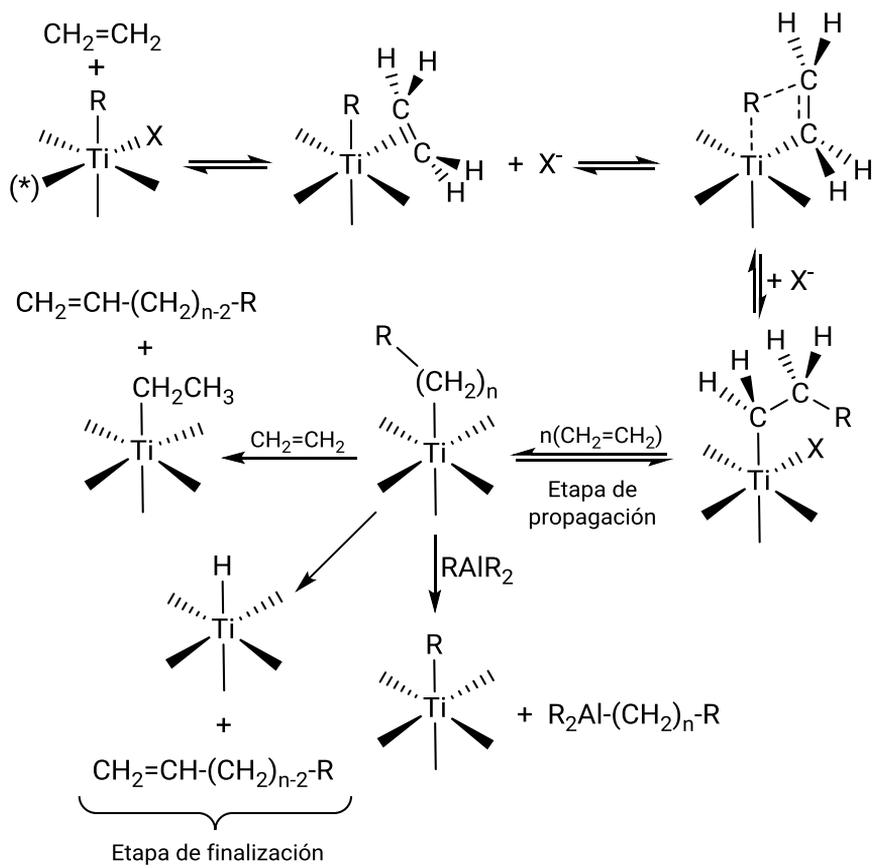


Figura 5.2. Mecanismo propuesto para la reacción de polimerización de alquenos con catalizadores Ziegler-Natta¹⁴⁸. (*) Se omite representar en la esfera de coordinación el ligando X (halogenuro), con la finalidad de simplificar la figura. Se exceptúa aquellos casos en los cuales el ligando ocupa una posición de interés mecanístico.

¹⁸² Henrici-Olivé G, Olivé S, 1971, Influence of Ligands on the Activity and Specificity of Soluble Transition Metal Catalysts, Angewandte Chemie International Edition in English, Vol. 10(2), pp. 105-115.

La polimerización catiónica del estireno o metilmetacrilato por complejos de Ag(I)^{183} , puede ser considerada tomando en cuenta los mecanismos 5-4 y 5-5 descritos en la Fig. 5.3.

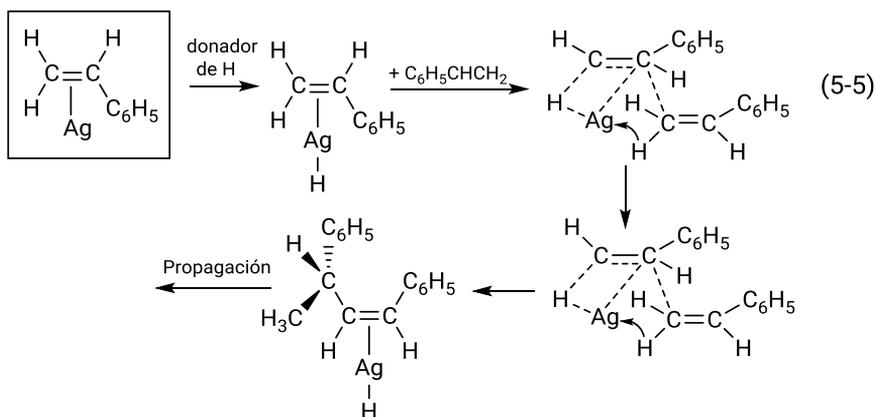
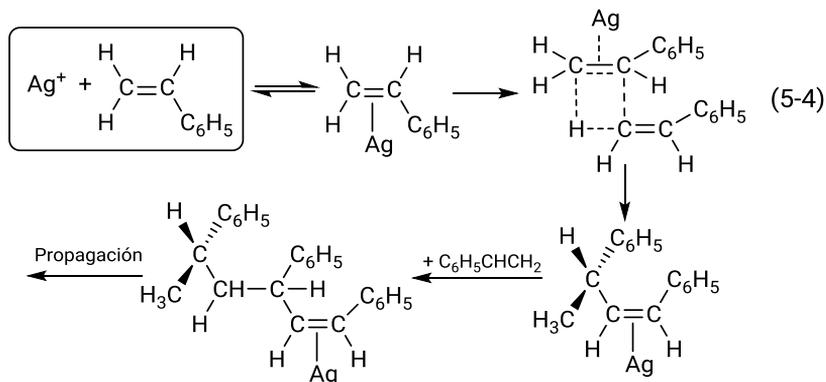


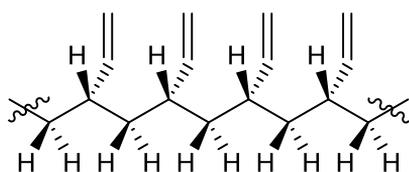
Figura 5.3. Mecanismos propuestos para la polimerización catiónica del estireno y metilmetacrilato por iones Ag(I)^{169} .

¹⁸³ Harmata M, 2010, Silver in organic chemistry, Hoboken, New York: John Wiley & Sons.

• Polimerización de dienos¹⁸⁴

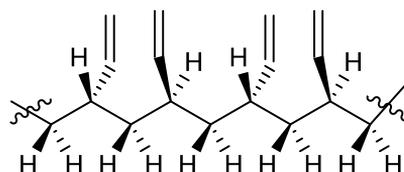
La polimerización estereoespecífica del butadieno puede dar lugar a que ocurra la formación de cuatro diferentes polímeros: 1,2-isotáctico (5-V), 1,2-sindiotáctico (5-VI), *cis*-1,4 (5-VII) y *trans*-1,4 (5-VIII)¹⁸⁵.

En la tabla 5.2 se pueden apreciar algunos ejemplos de los productos de polimerización de dienos¹⁸⁶.



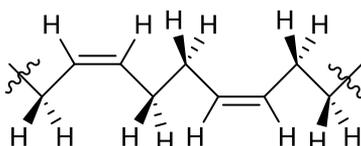
1,2-isobutadieno isotáctico

5-V



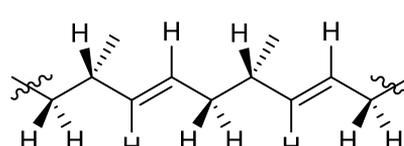
1,2-isobutadieno sindiotáctico

5-VI



cis-1,4-polibutadieno

5-VII



trans-1,4-polibutadieno

5-VIII

¹⁸⁴ Walsh DJ, Hyatt MG, Miller SA, Guironnet D, 2019, Recent Trends in Catalytic Polymerizations, ACS Catalysis, Vol. 9, pp. 11153–11188.

¹⁸⁵ Brydson JA, 1999, Aliphatic Polyolefins other than Polyethylene, and Diene Rubbers, Plastics Materials, Chapter 11, pp. 247–310.

¹⁸⁶ Resconi L, Chadwick JC, Cavallo L, 2007, Olefin Polymerizations with Group IV Metal Catalysts, Comprehensive Organometallic Chemistry III, Vol. 4, pp. 1005–1166.

Tabla 5.2. Productos de polimerización de dienos¹⁵¹.

Catalizador	Disolvente	Sustrato	T, °C	Productos
VCl ₃ + AlR ₃	Heterogéneo	1,3-butadieno	15	<i>trans</i> -1,4-polibutadieno
		isopreno		<i>trans</i> -1,4-poliisopreno
TiX ₄ + AlR ₃		1,3-butadieno	–	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno
Ti(OR) ₄ + AlR ₃	Benceno		15	Polibutadieno 1,2-sindiotáctico
	Benceno, n-hexano			Polibutadieno 1,2-sindiotáctico (10%) 1,2 amorfo (90%)
Cr(CO) _n (piridina) _m + AlR ₃ (catalizador envejecido)				
[Ni(II)(dmgH) ₂] + AlR ₃	Benceno		25	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno
CoCl ₂ + AlX ₃				
RhCl ₃	H ₂ O	55	<i>trans</i> -1,4-polibutadieno (99%)	
[Co(η ³ -C ₃ H ₅) ₃]	Ciclohexano	–		

• Polimerización de alquinos¹⁸⁷

El acetileno y el fenilacetileno constituyen un interesante punto de partida para las reacciones de polimerización con varios complejos de titanio(IV)¹⁸⁸, niobio(III) y tantalio(III)¹⁸⁹, rodio(II)¹⁹⁰, níquel(II)¹⁹¹,

¹⁸⁷ Taqui Kahn MM, Martell AE, 1974, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Vol. II, New York: Academic Press.

¹⁸⁸ Ito T, Shirakawa H, Ikeda S, 1974, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, Vol. 12(1), pp. 11–20.

¹⁸⁹ Cotton FA, Hall WT, Cann KJ, Karol FJ, 1981, Reactions of niobium(III) and tantalum(III) compounds with acetylenes. 4. Polymerization of internal acetylenes, Macromolecules, Vol. 14(2), 233–236.

¹⁹⁰ Yang W, Tabata M, Kobayashi S et al., 1991, Synthesis of Ultra-High-Molecular-Weight Aromatic Polyacetylenes with [Rh(norbornadiene)Cl]₂-Triethylamine and Solvent-Induced Crystallization of the Obtained Amorphous Polyacetylenes, Polymer Journal, Vol. 23(9), pp. 1135–1138.

¹⁹¹ Wang R, Bélanger-Gariépy F, Zargarian D, 1999, Preparation and Characterization of (1-Me-indenyl)Ni(PR₃)(CC-Ph) (R = Cy, Ph) and Alkyne Polymerization Catalysis, Organometallics, Vol. 18(26), pp. 5548–5552.

molibdeno(0) y tungsteno(0)¹⁹², produciendo polímeros de elevado peso molecular. En este sentido, el catalizador $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ¹⁹³, ha sido objeto de varios estudios, pues tiene la capacidad de catalizar la reacción entre acetileno y alquinos monosustituídos del tipo $\text{RC}\equiv\text{CH}$, con un mecanismo de reacción que involucra la formación de un enlace covalente coordinado níquel–acetileno, con participación de un par de electrones de uno de los dobles enlaces π . Un mecanismo propuesto para la reacción entre se puede visualizar en la en la Fig. 5.4¹⁹⁴.

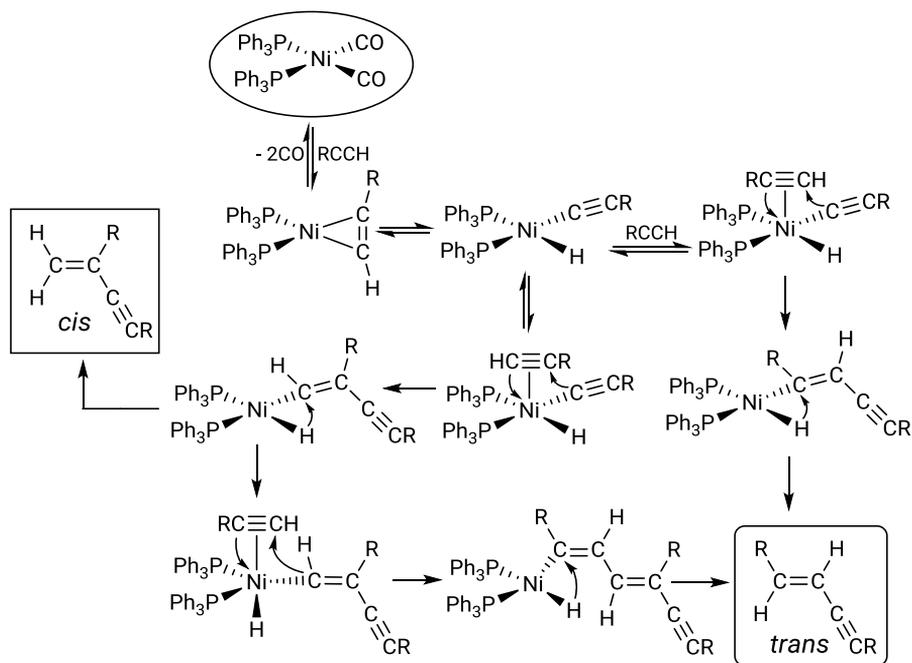


Figura 5.4. Mecanismo propuesto para la reacción de alquinos catalizado por el complejo bis(trifenilfosfina)dicarbonilníquel(0), $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

¹⁹² Tang BZ, Kotera N, 1989, Synthesis of optically active polyacetylene containing an asymmetric silicon by using organotransition-metal complexes as catalysts, *Macromolecules*, Vol. 22(11), pp. 4388–4390.

¹⁹³ CAS: 13007-90-4; Sigma-Aldric: 21,393-4; Strem: 28-0100.

¹⁹⁴ Meriwether LS, Colthup EC, Kennerly GW, 1961, The Polymerization of Acetylenes by Nickel-Carbonyl-Phosphine Complexes. II. Proof of Structure of the Linear Low Polymers of Monosubstituted Acetylenes1a, *The Journal of Organic Chemistry*, Vol. 26(12), pp. 5163–5169.

5.3. Oligomerización de etileno, α -olefinas y butadieno¹⁹⁵

El sistema catalítico $\text{CH}_3\text{TiCl}_3/\text{Cl}_2\text{AlCH}_3$, produce varios productos de la oligomerización del etileno, tal y como se puede apreciar en la Fig. 5.5. Este sistema ha demostrado un excelente desempeño y se emplea extensamente en este tipo de reacciones.

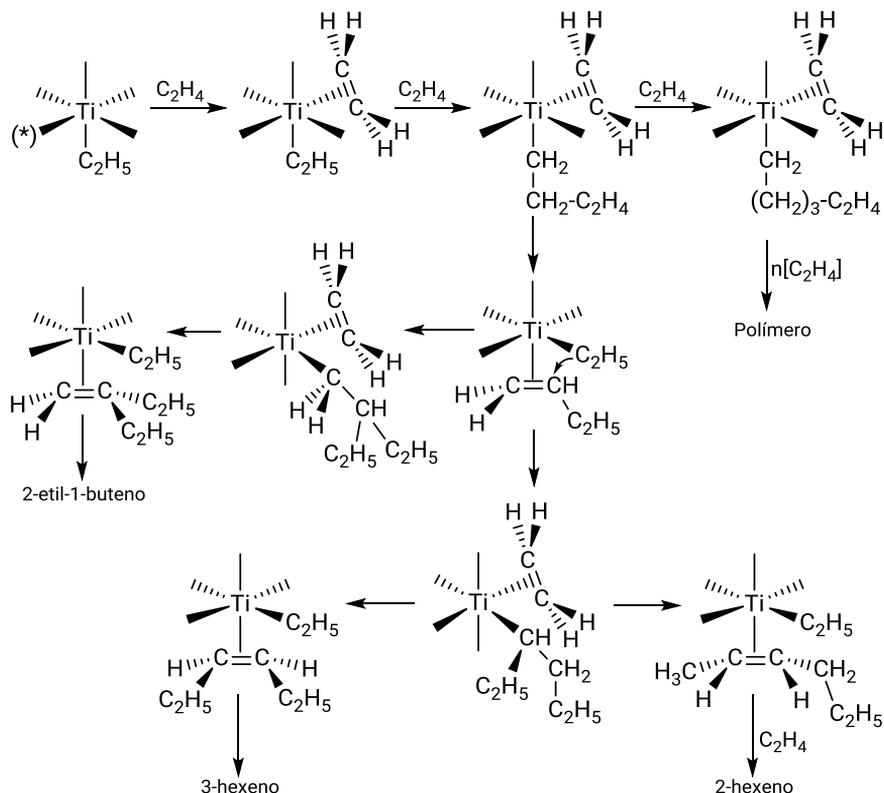


Figura 5.5. Mecanismo propuesto para la oligomerización de etileno con el sistema $\text{CH}_3\text{TiCl}_3/\text{Cl}_2\text{AlCH}_3$ ¹⁶⁰. $(*)$ Se omite representar en la esfera de coordinación el ligando X (halogenuro o metilo), con la finalidad de simplificar la figura.

¹⁹⁵ Kissin YV, Nowlin TE, Mink RI, 1993, Ethylene oligomerization and chain growth mechanisms with Ziegler-Natta catalysts, *Macromolecules*, Vol. 26(9), pp. 2151-2158.

Una mezcla de etileno y butadieno, en presencia de un catalizador de rodio(III), produce una mezcla de 1,4-hexadieno y 2,4-hexadieno, como se desprende a partir del mecanismo de la Fig. 5.7¹⁹⁸.

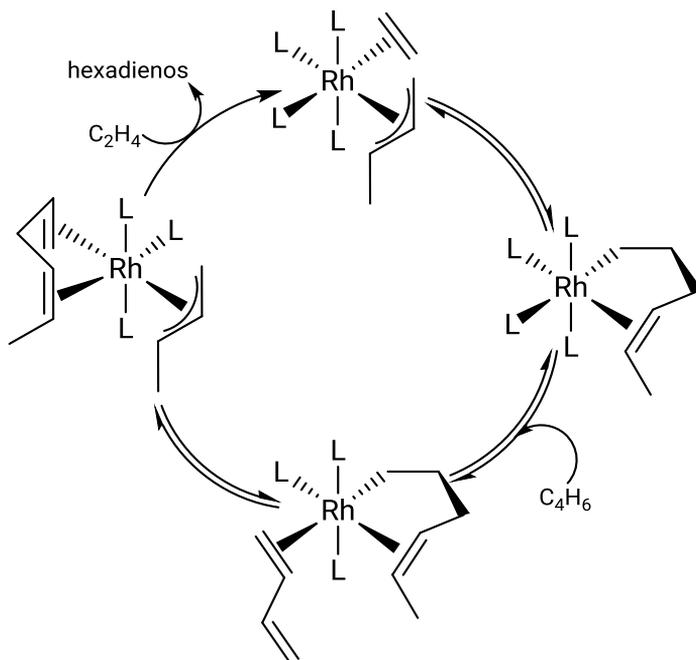


Figura 5.7. Mecanismo propuesto para la reacción catalítica entre etileno y butadieno en presencia de un catalizador de rodio(III). En el último paso se obtienen como productos el 1,4- y el 2,4-hexadieno. L = fosfina o halogenuro.

La dimerización y trimerización del butadieno es una reacción de interés en el campo de la química fina y de los nuevos materiales, que se produce con buenos resultados utilizando catalizadores de níquel(0), cuyo mecanismo se puede observar en la Fig. 5.8¹⁹⁹.

¹⁹⁸ Dickson RS, 1985, Homogeneous catalysis with compounds of rhodium and iridium, Hingham, MA, USA: D. Reidel Pub. Co.

¹⁹⁹ Tamaru Y, 2005, Modern organonickel chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

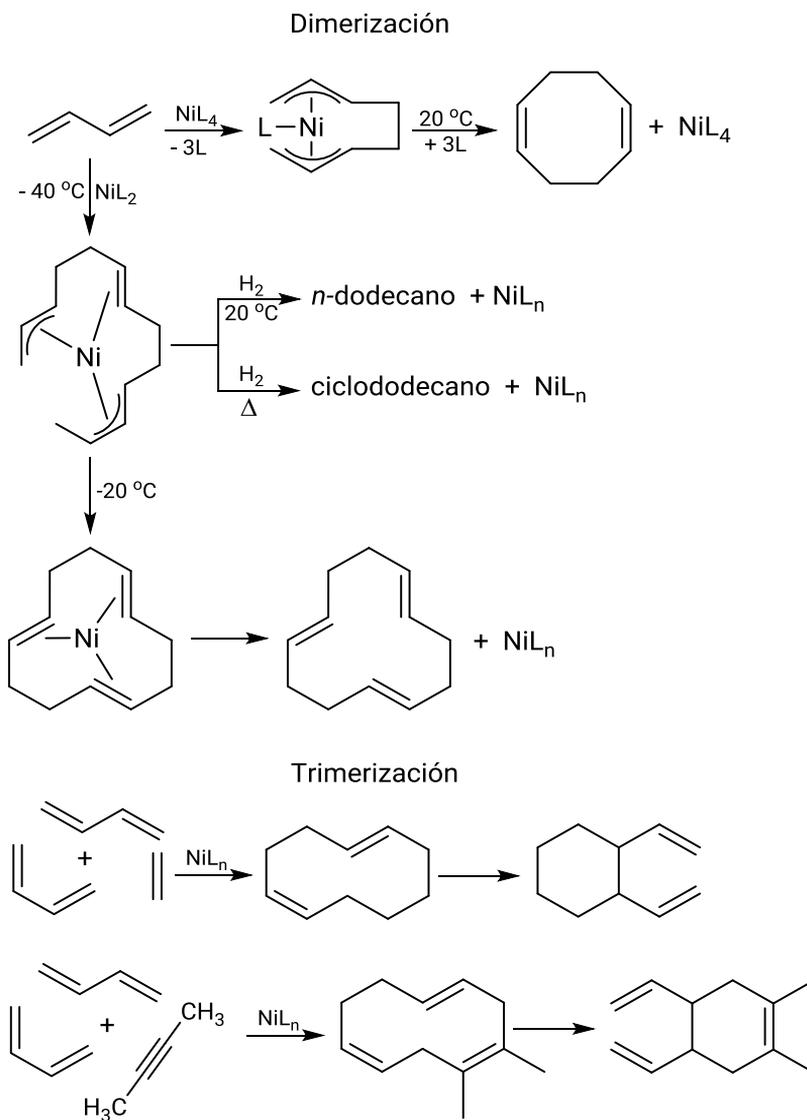
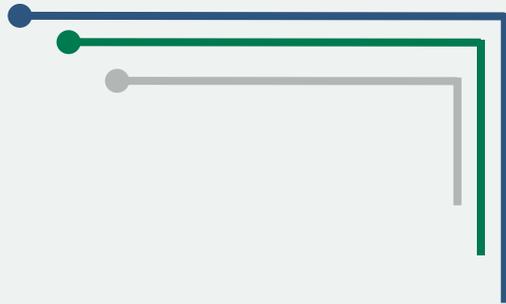
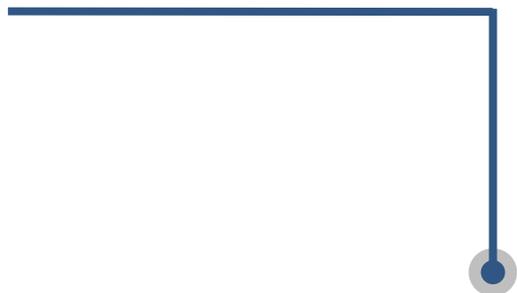


Figura 5.8. Mecanismos propuesto para la dimerización y trimerización de butadieno²⁰⁰. El ligando L es PPh₃. En el caso de la trimerización, el ligando es, preferencialmente, cicloocta-1,5-dieno, cod.

²⁰⁰ Shaw BL, Tucker NI, 1975, *Organo-transition metal compounds and related aspects of homogeneous catalysis*, Oxford: Pergamon.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA





1. Abbassioun MS, Chaloner PA, Hitchcock PB, 1990, Structure of an Iridium Bis(phosphine) Diene Complex, a Catalyst for Homogeneous Hydrogenation, *Acta Crystallographica Section C*, Vol. CA6, pp. 1111-1113.
2. Abbassioun MS, Hitchcock PB, Chaloner PA, 1989, An iridium-containing hydrogenation catalyst, *Acta Crystallographica Section C*, Vol. C45, pp. 331-333.
3. Abbassioun MS, Hitchcock PB, Chaloner PA, 1989, Structure of the Precursor of an Iridium-Containing Hydrogenation Catalyst, *Acta Crystallographica C*, Vol. C45, pp. 953-954.
4. Abel W, 1963, The Metal Carbonyls, *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 17, pp. 133-159.
5. Aissa C, Fürstner A, 2007, A Rhodium-Catalyzed C-H Activation/Cycloisomerization Tandem, *J. American Chemical Society*, 129, pp. 14836-14837.
6. Allman T, Goel RG, 1982, The basicity of phosphines, *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 60, pp. 716-722.
7. Arduengo III AJ, Harlow RL, Kline M, 1991, A stable crystalline carbene, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 113(1), pp. 361-363.
8. Baskakov D, Herrmann WA, Herdtweck E, Hoffmann SD, 2007, Chiral *N*-Heterocyclic Carbenes with Restricted Flexibility in Asymmetric Catalysis, *Organometallics*, Vol. 26(3), pp. 626-632.
9. Burgess K, Ohlmeyer MJ, 1991, Transition-metal promoted hydroborations of alkenes, emerging methodology for organic transformations, *Chemical Review*, 91, pp. 1179-1191.
10. Burk MJ, Stammers TA, Straub JA, 1999, Enantioselective Synthesis of α -Hydroxy and α -Amino Phosphonates via Catalytic Asymmetric Hydrogenation, *Organic Letters*, Vol. 1(3), pp. 387-390.
11. Cabré A, Sciortino G, Ujaque G, Verdaguer X, Lledós A, Riera A, 2018, Iridium-Catalyzed Isomerization of *N*-Sulfonyl Aziridines to Allyl Amines, *Organic Letters*, Vol. 20(18), pp. 5747-5751.

12. Cahen D, Ibers JA, 1973, Platinum bronzes: III. A reinvestigation of the composition of Adams' catalyst, *Journal of Catalysis*, Vol. 31(3), pp. 369-371.
13. Chaloner PA, Hitchcock PB, Reisinger M, 1992, Structure of an Iridium Bis(phosphine)diene Complex, a Catalyst for Homogeneous Hydrogenation, *Acta Crystallographica Section C*, Vol. C48, pp. 735-737.
14. Choate MM, Peters RG, and Baughman RG, 2011, Chlorido(η^4 -1,5 -cyclooctadiene)[(pentafluoroethyl) diphenylphosphane]-iridium(I), *Acta Crystallographica Section E*, Vol. E67, pp. m72.
15. Coll DS, Vidala AB, Rodríguez JA, Ocando-Mavárez E, Añez R, Sierraalta A, 2015, A simple method for the determination of the Tolman electronic parameter of different phosphorus containing ligands, by means of the average local ionization energy, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 436 (1), pp. 163-168.
16. Contreras RR, Aranguren JN, Bellandi F, Gutiérrez A, 2012, Una nueva generación de fármacos a base de compuestos organometálicos, *CIENCIA*, Vol. 20 (Número Especial), pp. 15-24.
17. Contreras RR, Rojas-Pérez Y, 2018, Ligandos tipo salen en química de coordinación. Una breve revisión, *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 39(3), pp. 307-314.
18. Contreras RR, Urbina-Gutiérrez JA, Aranguren JN, 2018, Compuestos Organometálicos y su potencial terapéutico en el tratamiento del cáncer. Una breve revisión, *Revista NOVASINERGIA*, Vol. 2018(1), pp. 14-22.
19. Crabtree RH, 1979, Iridium compounds in catalysis, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 12(9), pp. 331-337.
20. Crabtree RH, Felkin H, Fillebeen-Khan T, Morris GE, 1979, Dihydridoiridium diolefin complexes as intermediates in homogeneous hydrogenation, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 168(2), pp. 183-195.
21. Crabtree RH, Morehouse SM, 1986, [η^4 -1,5-cyclooctadiene] (pyridine) (tricyclohexylphosphine) iridium(I) hexafluorophosphate, *Inorganic Synthesis*, Vol. 24, pp. 173-176.
22. Crabtree RH, Davis MW, 1986, Directing effects in homogeneous hydrogenation with $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{py})]\text{PF}_6$, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 51(14), pp. 2655-2661.
23. Eleazer BJ, Smith MD, Peryshkov DV, 2016, Metal- and ligand-centered reactivity of meta-carboranyl-backbone pincer complexes rhodium. *Organometallics*, Vol. 35(2), pp. 106-112.

24. Evans D, Osborn JA, Wilkinson G, 1968, Hydroformylation of Alkenes by Use of Rhodium Complex Catalyst, *Journal of the Chemical Society*, Vol. 33(21), pp. 3133-3142.
25. Franzke A, Voss F, Pfaltz A, 2011, Synthesis of new serine-based phosphinooxazoline ligands and iridium complexes for asymmetric hydrogenations, *Tetrahedron*, Vol. 67(24), pp. 4358-4363.
26. Gerloch M, Constable EC, 1994, *Transition metal chemistry: the valence shell in d-block chemistry*, New York: VCH.
27. Giustra ZX, Ishibashi JSA, Liu S-Y, 2016, Homogeneous metal catalysis for conversion between aromatic and saturated compounds, *Coordination Chemistry Review*, Vol. 314, pp. 134-181.
28. Grubbs RH, Wenzel AG, O'Leary DJ, Khosravi E, 2015, *Handbook of metathesis (Second edition)*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
29. Hillier AC, Lee HM, Stevens ED, Nolan SP, 2001, Cationic iridium complexes bearing imidazol-2-ylidene ligands as transfer hydrogenation catalysts, *Organometallics*, Vol. 20(20), pp. 4246-4252.
30. Hoang GT, Walsh DJ, McGarry KA, Anderson CB, Douglas CJ, 2017, Development and Mechanistic Study of Quinoline-Directed Acyl C-O Bond Activation and Alkene Oxyacylation Reactions, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 82, pp. 2972-2983.
31. Inoue Y, Sasaki Y, Hashimoto H, 1975, Synthesis of Formates from Alcohols, Carbon Dioxide, and Hydrogen Catalysed by a Combination of Group VIII Transition-Metal Complexes and Tertiary Amines, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, Vol. 1975, pp. 718-719.
32. Jardine FH, Osbron JA, Wilkinson G, 1967, Further studies on the homogeneous hydrogenation of olefins using tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) catalysts, *Journal of Chemical Society A*, Vol. 1967, pp. 1574-1578.
33. Jean Y, 2005, *Molecular orbitals of transition metal complexes*, Oxford: Oxford University Press.
34. Johnson BFG, McClaverty JA, 1966, Nitric Oxide Complexes of Transition Metals, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 7, pp. 277-359.
35. Junker A, Yamaguchi J, Itami K, Wünsch B, 2013, Synthesis of Thiophene-Based TAK-779 Analogues by C-H Arylation, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 78(11), pp. 5579-5586.
36. Karunananda MK, Mankad NP, 2017, Cooperative Strategies for Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons, *ACS Catalysis*, Vol. 7(9), pp. 6110-6119.
37. Kissin, YV, 2008, *Alkene polymerization reactions with transition metal catalysts*, London: Elsevier.

38. Koga N, Daniel C, Han J, Fu XY, Morokuma K, 1987, Potential energy profile of a full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson catalyst, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 109, pp. 3455-3456.
39. Kollár L, 2010, P-Heterocycles as Ligands in Homogeneous Catalytic Reactions, *Chemical Reviews*, Vol., 110, pp. 4257-4302.
40. Kundig EP, 2004, Transition metal arene [π]-complexes in organic synthesis and catalysis, New York: Springer-Verlag.
41. Lancaster M, 2002, Green chemistry, Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
42. Lee D-Y, Moon ChW, Jun Ch-H, 2002, Synthesis of Aliphatic Ketones from Allylic Alcohols through Consecutive Isomerization and Chelation-Assisted Hydroacylation by a Rhodium Catalyst, *Journal of Organic Chemistry*, 67, 3945-3948
43. Lee L, 1994, Angular Overlap Model Approach to Explain the Trans Effect in d^8 Square Planar Metal Complexes, *Journal of Chemical Education*, 71 (8), pp. 644-645.
44. Leeuwen, PWNM van, Chadwick JC, 2011, Homogeneous catalysts: activity - stability - deactivation, Weinheim, Germany: Wiley-VCH,
45. Lindlar H, Dubuis R, 1973, Palladium Catalyst for Partial Reduction of Acetylenes, *Organic Synthesis, Collective Vol. 5*, pp. 880.
46. Martín M, Sola E, Torres O, Plou P, Oro LA, 2003, Versatility of Cyclooctadiene Ligands in Iridium Chemistry and Catalysis, *Organometallics*, Vol. 22, pp. 5406-5417.
47. Mehta A, Thaker A, Londhe V, Nandan SR, 2014, Reinvestigating Raney nickel mediated selective alkylation of amines with alcohols via hydrogen autotransfer methodology, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 478, pp. 241-251.
48. Mercier C, Chabardes P, 1994, Organometallic chemistry in industrial vitamin A and vitamin E synthesis, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 66(7), pp. 1509-1518.
49. Montelatici S, van der Ent A, Osborn JA, Wilkinson G, 1968, Further studies on the homogeneous hydrogenation of olefins by use of tris(tertiary phosphine)chlororhodium(I) complexes, *Journal of the Chemical Society A*, Vol. 1968, pp. 1054-1058.
50. Montgomery J, 2000, Nickel-catalyzed cyclizations, couplings, and cycloadditions involving three reactive components, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 33(7), pp. 467-473.
51. Müller TE, Mingos, DMP, 1995, Determination of the Tolman cone angle from crystallographic parameters and a statistical analysis using the crystallographic data base, *Transition Metal Chemistry*, Vol. 20(6), pp. 533-539.

52. Nugent WA, Mayer JM, 1988, Metal-ligand multiple bonds: the chemistry of transition metal complexes containing oxo, nitrido, imido, alkylidene, or alkylidyne ligands, New York: Wiley.
53. O'Connor JM, Ma J, 1992, Metal-catalyzed decarbonylation of primary aldehydes at room temperature, *J. Organic Chemistry*, 57 (19), pp. 5075-5077.
54. Osborn JA, Wilkinson G, 1967, Tris-(triphenylphosphine)-halorhodium(I), *Inorganic Synthesis*, Vol. 10, pp. 67.
55. Nichol GS, Walton DP, Anna LJ, Rajaseelan E, 2012, [2-Butyl-4-(4-tert-butylbenzyl)-1,2,4-triazol-3-ylidene]chlorido[(1,2,5,6-η)-cycloocta-1,5-diene]iridium(I), *Acta Crystallographica Section E*, Vol. E68, pp. m158-m159.
56. Pearson RG, 1973, Antisymbiosis and the trans effect, *Inorganic Chemistry*, Vol. 12(3), pp. 712-713.
57. Peters BK, Liu J, Margarita C, Rabten W, Kerdphon S, Orebom A, Morsch T, Andersson PG, 2016, Enantio- and Regioselective Ir-Catalyzed Hydrogenation of Di- and Trisubstituted Cycloalkenes, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138 (36), pp. 11930-11935.
58. Powell MT, Hou D-R, Perry MC, Cui X, Burgess K, 2001, Chiral Imidazolylidene Ligands for Asymmetric Hydrogenation of Aryl Alkenes, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 123(36), pp. 8878-8879.
59. Richards CJ, Locke AJ, 1998, Recent advances in the generation of non-racemic ferrocene derivatives and their application to asymmetric synthesis, *Tetrahedron: Asymmetry*, Vol. 9(14), pp. 2377-2407.
60. Roseblade SJ, Pfaltz A, 2007a, Recent advances in iridium-catalysed asymmetric hydrogenation of unfunctionalised olefins, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 10(3), pp. 178-187.
61. Sánchez-Delgado RA, Rosales M, Esteruelas MA, Oro LA, 1995, Homogeneous catalysis by osmium complexes. A review, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 96, pp. 231-243.
62. Satoshi KS, Rie Y, Shizuka Y, Atsushi O, Omote TM, Kumadaki I, Ando A, 2008, Direct Synthesis of 1,3-Diketones by Rh-Catalyzed Reductive α-Acylation of Enones, *Organic Letter*, 10, pp. 2405-2408.
63. Saudan LA, 2007, Hydrogenation Processes in the Synthesis of Perfumery Ingredients, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 40(12), pp. 1309-1319.
64. Schwab P, France MB, Ziller JW, Grubbs RH, 1995, A Series of Well-Defined Metathesis Catalysts - Synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2]$ and Its Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 34(18), pp. 2039-2041.

65. Schwab P, Grubbs RH, Ziller JW, 1996, Synthesis and Applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR})(\text{PR}_3)_2$: The Influence of the Alkylidene Moiety on Metathesis Activity, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 118(1), pp. 100-110.
66. Sebeika MM, Fox DJ, 2013, Parahydrogen-Induced Polarization in the Study of Rhodium(I)-Catalyzed Alkyne Hydrogenation: An Organometallic Undergraduate Laboratory Experiment, *Journal of Chemical Education*, Vol. 90(9), pp. 1239-1243.
67. Sharma RK, 2020. Silica-based organic-inorganic hybrid nanomaterials: synthesis, functionalization and applications in the field of catalysis, London: World Scientific Publishing.
68. Shi H, Michaelides IN, Darses B, Jakubec P, Nguyen QNN, Paton RS, Dixon DJ, 2017, Total Synthesis of (-)-Himalensine A, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 139(49), pp. 17755-17758.
69. Singleton E, Oosthuizen HE, 1983, *Advances in Organometallic Chemistry*, 22, pp. 209-310
70. Sipos G, Dorta R, 2018, Iridium complexes with monodentate N-heterocyclic carbene ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 375, pp. 13-68.
71. Song Z, Hsung RP, 2007, A formal total synthesis of (+)-Zincophorin. Observation of an unusual urea-directed Stork-Crabtree hydrogenation, *Organic Letters*, Vol. 9(11), pp. 2199-2202.
72. Stork G, Kahne DE, 1983, Stereocontrol in Homogeneous Catalytic Hydrogenation via Hydroxyl Group Coordination, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 105, pp. 1072-1073.
73. Stradiotto M, Lundgren RJ, 2016, *Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis*, Hoboken, New Jersey; John Wiley & Sons, Inc.
74. Suggs JW, Cox SD, Crabtree RH, Quirk JM, 1981, Facile homogeneous hydrogenations of hindered olefins with $[\text{Ir}(\text{cod})\text{py}(\text{PCy}_3)]\text{PF}_6$, *Tetrahedron Letters*, Vol. 22(4), pp. 303-306.
75. Sykes AG, 1966, *Kinetics of inorganic reactions*. New York: Pergamon, Oxford
76. Tapu D, Dixon DA, Roe C, 2009, ^{13}C NMR Spectroscopy of "Arduengo-type" Carbenes and Their Derivatives, *Chemical Reviews*, Vol. 109(8), pp. 3385-3407.
77. Tolman CA, 1977, Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis, *Chemical Review*, Vol. 77 (3), pp. 313-348.
78. Trnka, TM, Grubbs RH, 2001, The Development of $\text{L}_2\text{X}_2\text{RuCHR}$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 34(1), pp. 18-29.

79. Vázquez-Serrano LD, Owens BT, Buriak JM, 2002, Catalytic olefin hydrogenation using *N*-heterocyclic carbene- phosphine complexes of iridium, *Chemical Communications*, Issue 21, pp. 2518-2519.
80. Verendel JJ, Pàmies O, Diguez M, Andersson PG, 2014, Asymmetric Hydrogenation of Olefins Using Chiral Crabtree-type Catalysts: Scope and Limitations, *Chemical Reviews*, Vol. 114(4), pp. 2130-2169.
81. Vielma JE, Contreras RR, Fontal B, Reyes M, Bellandi F, Fonseca Y, Araque C, Parra M, Cardozo E, 2015, Complejos metálicos soportados sobre MCM-48 funcionalizado en reacciones catalíticas (Parte II). Hidroformilación de 1-hexeno con el complejo $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$, *Ciencia e Ingeniería*, Vol. 36(1), pp. 31-40.
82. Vielma JE, Contreras RR, Fontal B, Reyes M, Bellandi F, Fonseca Y, Araque C, Parra M, Díaz JC, 2014, Complejos metálicos soportados sobre MCM-48 funcionalizado en reacciones catalíticas (Parte I). Hidrogenación de 1-hexeno con el complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dffm})$, *Ciencia e Ingeniería*, Vol. 35(2), pp. 165-173.
83. Wahidur SM, Rahaman JCD, Manoury E, Poli R, 2017, The cyclooctadiene ligand in $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ is hydrogenated under transfer hydrogenation conditions: A study in the presence of PPh_3 and a strong base in isopropanol, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 829, pp. 14-21.
84. Wender PA, Badham NF, Conway SP, Floreancig PE, Glass TE, Gränicher C, Tomooka, K, 1997, The Pinene Path to Taxanes. 5. Stereocontrolled Synthesis of a Versatile Taxane Precursor, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 119(11), pp. 2755-2756.
85. Wilkins RG, 1991, Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes, New York: VCH.
86. Wilkinson G, Rosenblum M, Whiting MC, Woodward RB, 1952, The structure of iron bis-cyclopentadienyl, *J. American Chemical Society*, Vol. 74 (8), 2125 -2126.
87. Yang Y-R, Kim D-S, Kishi Y, 2009, Second Generation Synthesis of C27-C35 Building Block of E7389, a Synthetic Halichondrin Analogue, *Organic Letters*, Vol. 11(20), pp. 4516-4519.
88. Yonehara K, Hashizume T, Mori K, Ohe K, Uemura S, 1999, Novel Water-Soluble Bisphosphinite Chiral Ligands Derived from alpha,alpha- and beta,beta-Trehalose. Application to Asymmetric Hydrogenation of Dehydroamino Acids and Their Esters in Water or an Aqueous/Organic Biphase Medium, *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 64(15), pp. 5593-5598.
89. Young JF, Osborn JA, Jardine FH, Wilkinson G, 1965, Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and

- acetylenes using rhodium catalysts *J. Chemical Society, Chemical Communications* (London), Vol. 1965, pp. 131-132.
90. Zhang S-Y, Tu Y-Q, Fan Ch-A, Yang M, Zhang F-M, 2009, A $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ co-promoted direct C–C cross-coupling of alcohols at β -position with aldehydes, *Tetrahedron Letter*, Vol. 50, pp. 4178-4181.
91. Zhu Y, Fan Y, Burgess K, 2010, Carbene-Metal Hydrides Can Be Much Less Acidic Than Phosphine-Metal Hydrides: Significance in Hydrogenations, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132(17), pp. 6249-6253.
92. Zou G, Wang Z, Zhu J, Tang J, 2003, Rhodium-catalyzed Heck-type reaction of arylboronic acids with α,β -unsaturated esters: tuning β -hydrogen elimination vs. hydrolysis of alkylrhodium species. *Chemical Communications*, Issue 19, 2438-2439

SOBRE EL AUTOR



Ricardo R. Contreras

Email: ricardo@ula.ve
ricardo.r.contreras@gmail.com

Egresado de la Universidad de Los Andes como Licenciado en Química en el 2000, con un Diploma de Estudios Superiores en 2002, y Doctor en Química en 2004, con beca del BID-CONICIT. En la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes es profesor titular de Química, coordinador del Área de Química



Inorgánica y del Laboratorio de Organometálicos, dos veces coordinador general del Postgrado en Química Aplicada (PiQA). Es profesor de los postgrados en Química Aplicada (Estudio de Materiales y Polímeros) y Química Analítica. Es miembro de la Sub-comisión de Ciencias Químicas del CDCHTA. En la Academia de Mérida es Individuo de Número Sillón 22. Tiene proyectos financiados por el CDCHTA-ULA, por el FONACIT-Venezuela y por el CONICET-Argentina. Es organizador de eventos académicos y tiene participaciones en congresos latinoamericanos y europeos. Ha publicado numerosos artículos en revistas nacionales e internacionales arbitradas e indizadas, y tiene libros y capítulos de libro publicados por editoriales reconocidas. Ha ofrecido cursos y conferencias en el área de la química inorgánica y organometálica, catálisis, nanotecnología, historia y filosofía de la ciencia, enseñanza de la ciencia y bioética. Fue tutor de Licenciados en Química, Magister Scientiae en Química Aplicada y Doctores en Química. Perteneció a la *SCI-UK* (*Society of Chemical Industry*) y recibió reconocimientos del Consulado de Italia, la Secretaría de Educación Superior, Ciencia y Tecnología del Gobierno de Ecuador y ELSEVIER-Publishing. Fue SPI nivel 3 y en múltiples ocasiones ha recibido el PEI-ULA y la Medalla al Mérito Académico de APULA. Ostenta la condecoración Dr. Rafael Chuecos Poggioli - ULA (Primera Clase), por meritoria labor de investigación y la condecoración Dr. Mariano Picón Salas - ULA (Primera Clase), por distinguido desempeño en la docencia universitaria.

Esta versión digital del libro
Catálisis homogénea con metales de transición:
Transformando el mundo de la química,
se realizó cumpliendo con los criterios y
lineamientos establecidos para la
edición electrónica en el año 2021.
Publicada en el repositorio institucional Saberula
Universidad de Los Andes – Venezuela
www.saber.ula.ve
info@saber.ula.ve



**UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES**

ISBN: 978-980-11-2037-7



9 789801 112037 7