

Complejos metálicos catalizadores de hidrogenaciones

Juan Barbosa
Catherine Cabrera

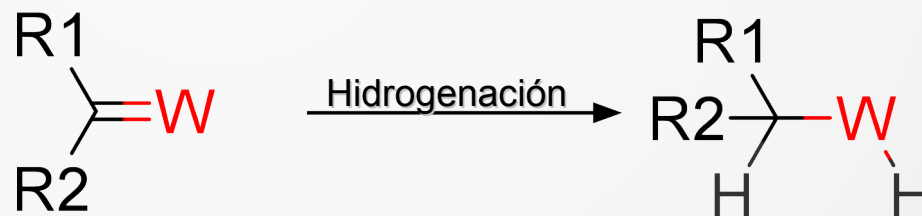
Universidad de los Andes

Introducción



Hidrogenación

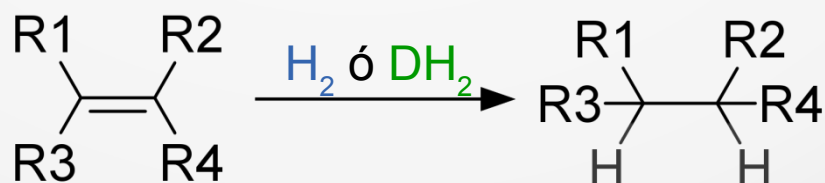
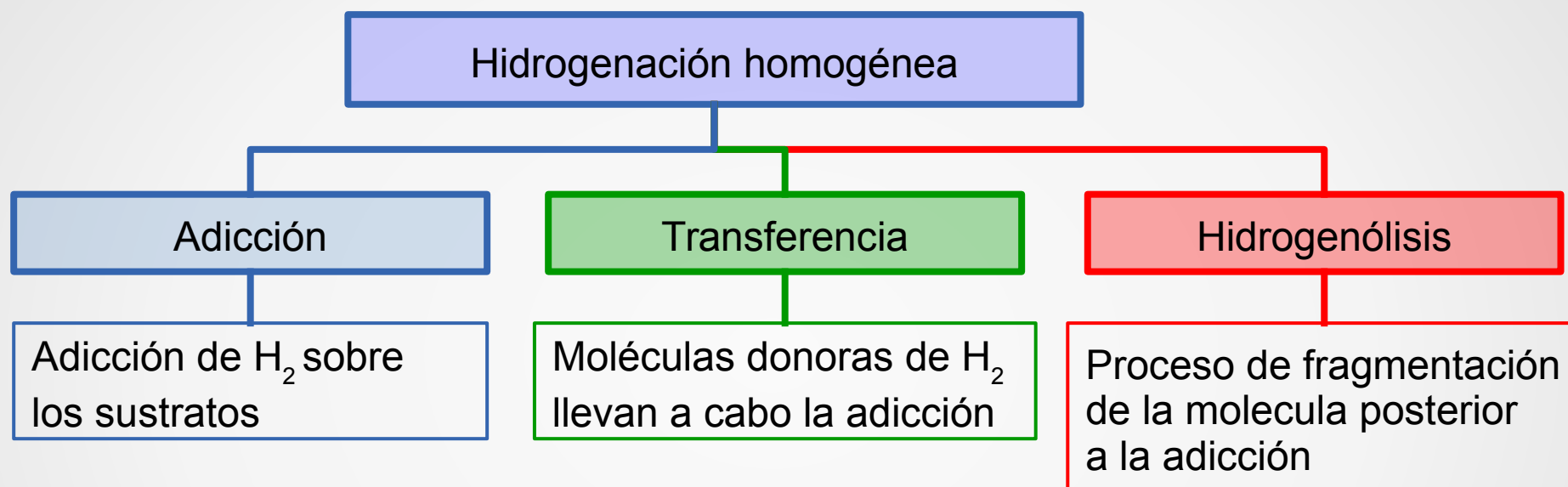
- Uno o más hidrógenos son incorporados por el producto de la reacción.



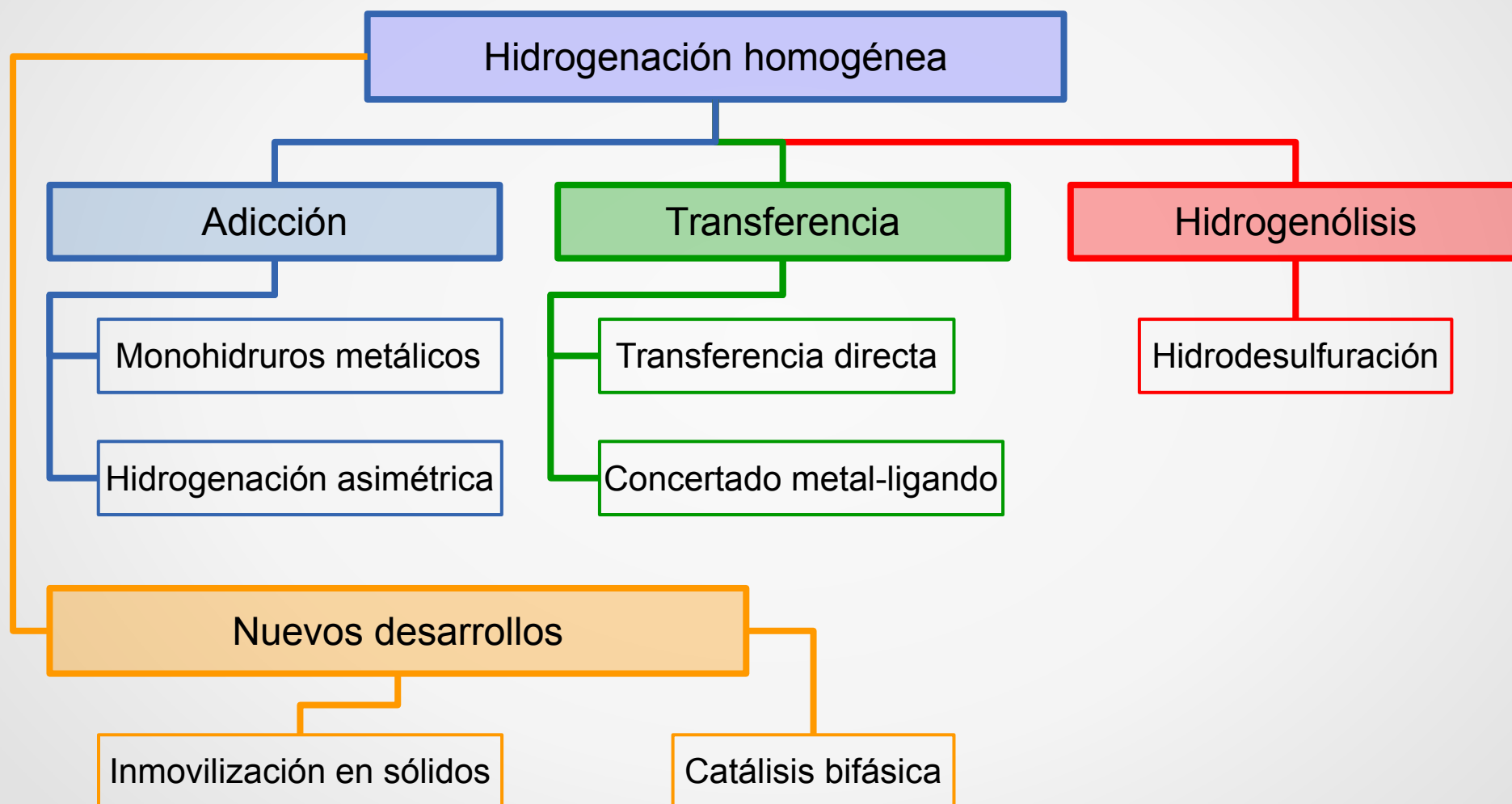
Ventajas

- La molécula de hidrógeno es la más simple de todas.
- Se encuentra con abundancia en la naturaleza.
- Tiene bajo costo.

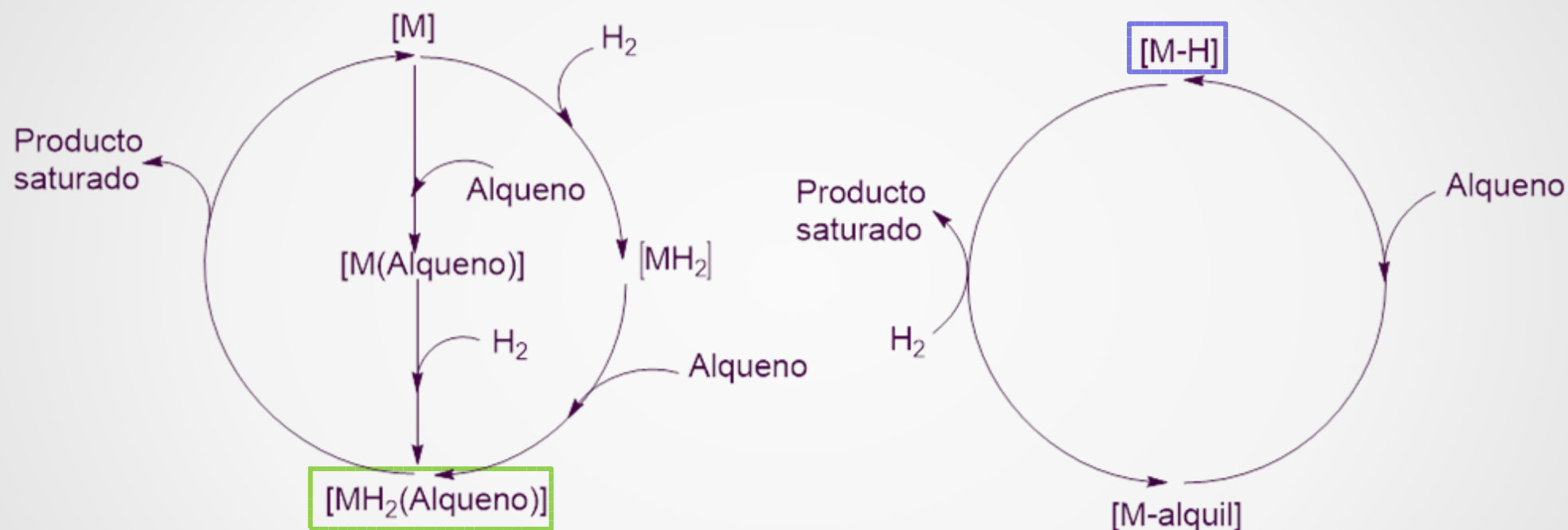
Introducción



Introducción



Hidrogenaciones Homogéneas

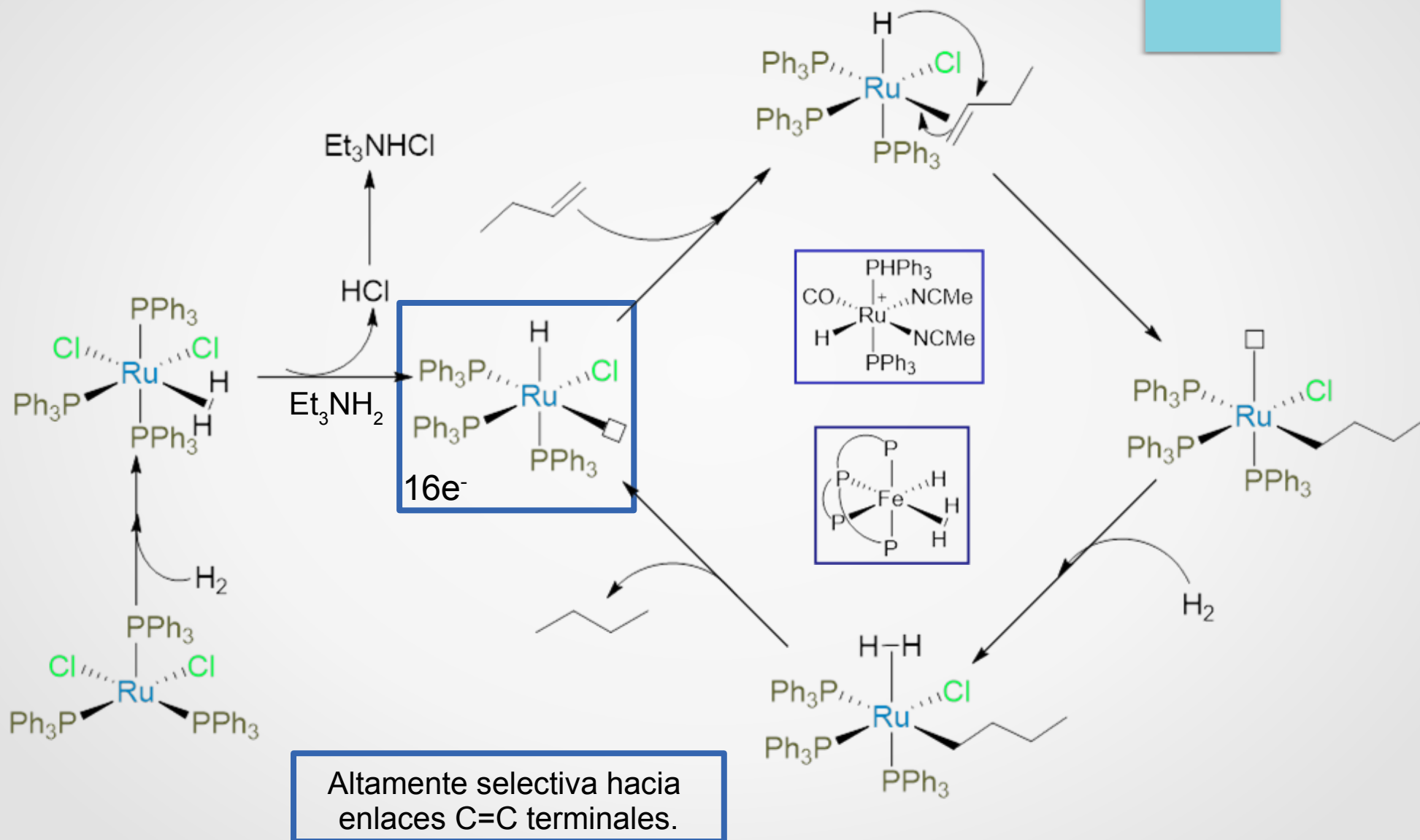


Dihidruro metálico

Monohidruro metálico

Hidrogenación directa

Monohidruros metálicos



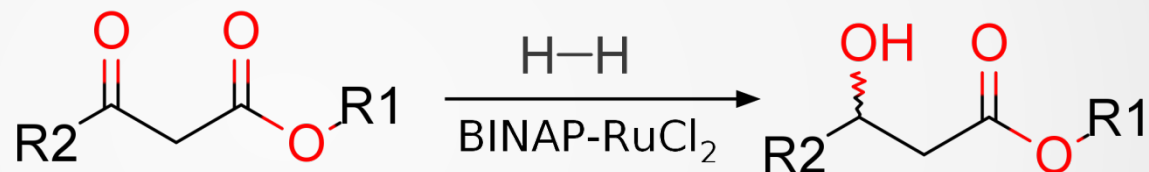
Hidrogenación asimétrica

Es una química cuatro-dimensional, porque la eficiencia solo puede ser obtenida con la coordinación de una estructura tridimensional ideal y cinética apropiada.

Aplicaciones en

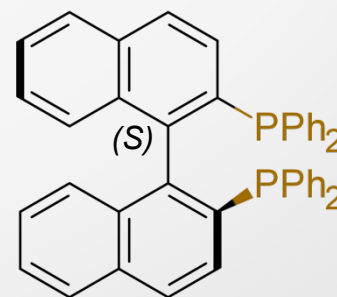
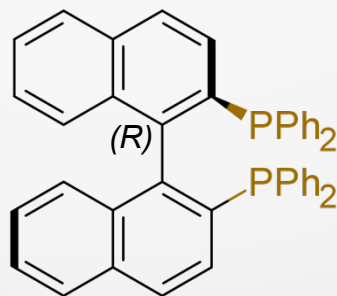
Farmaceútica
Agroquímica
Fragancias

Hidrogenación de Noyori

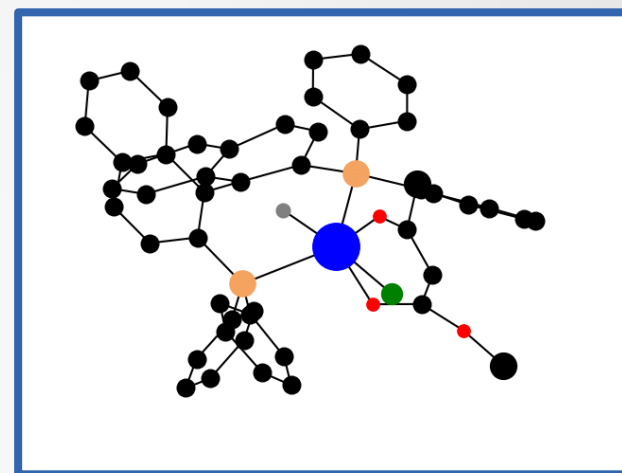
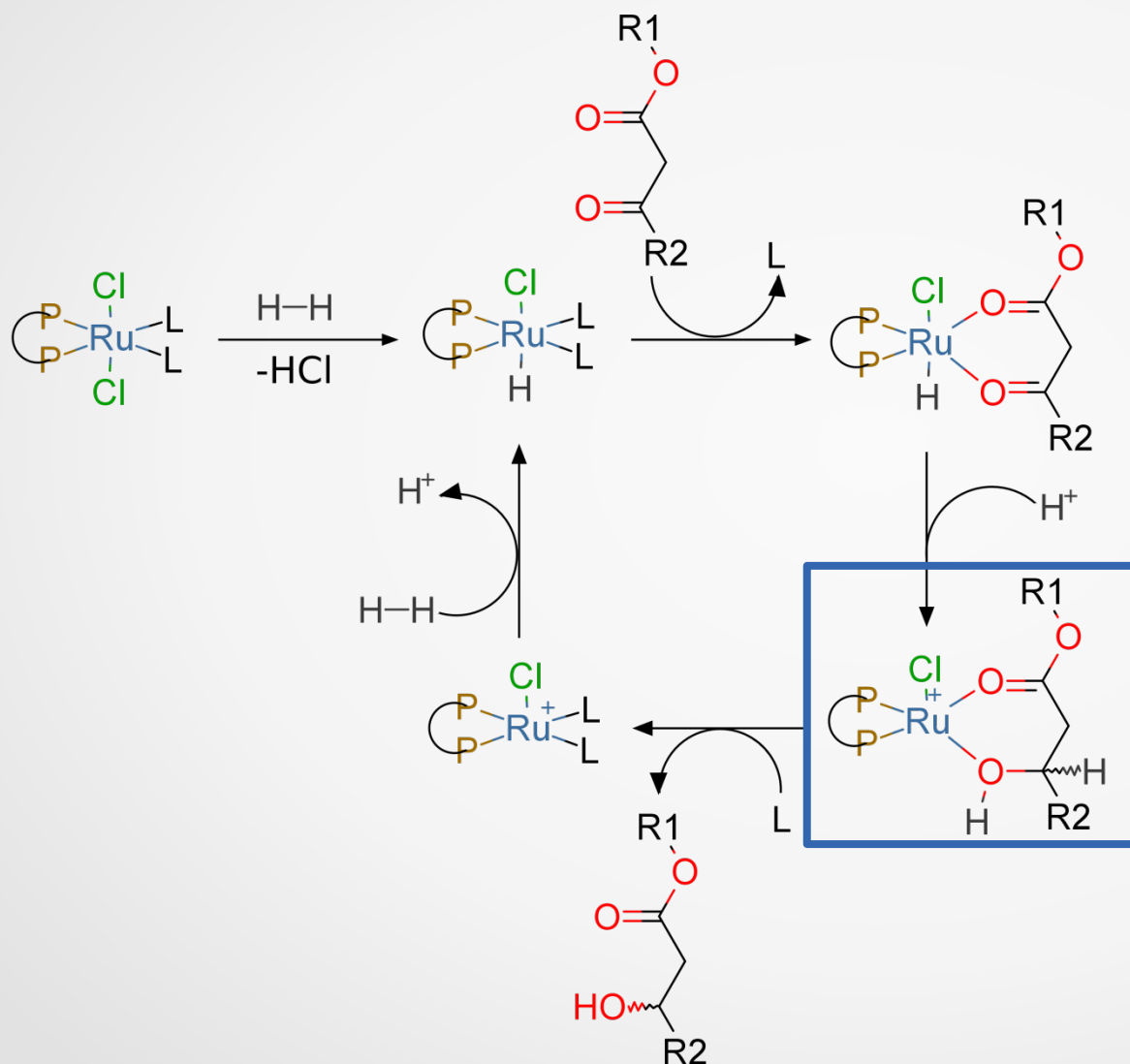


BINAP

2,2'-Bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil

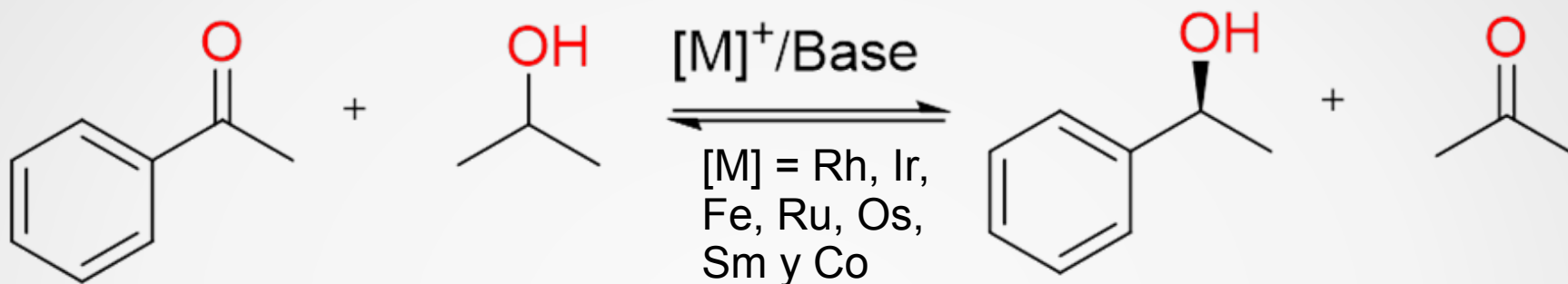


Hidrogenación asimétrica

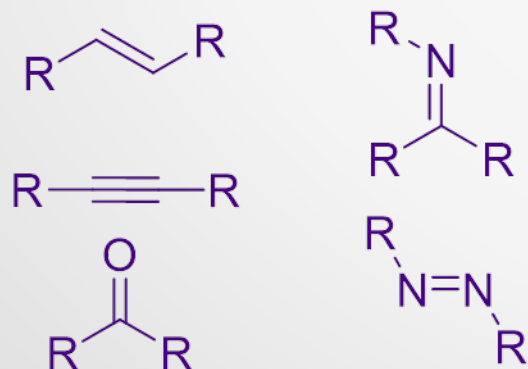


El enantiomero (*R*) del BINAP da lugar al producto (*S*). La orientación es producto del impedimento estérico de R_2 y PPh_2

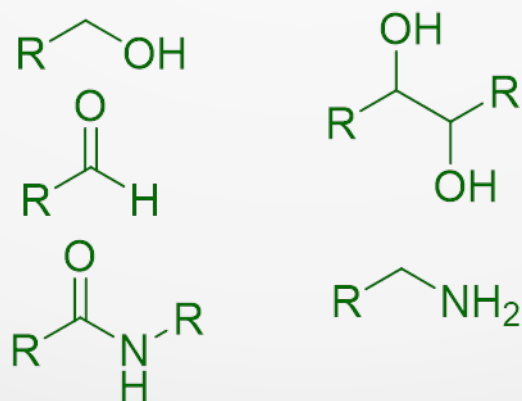
Transferencia directa



Aceptor



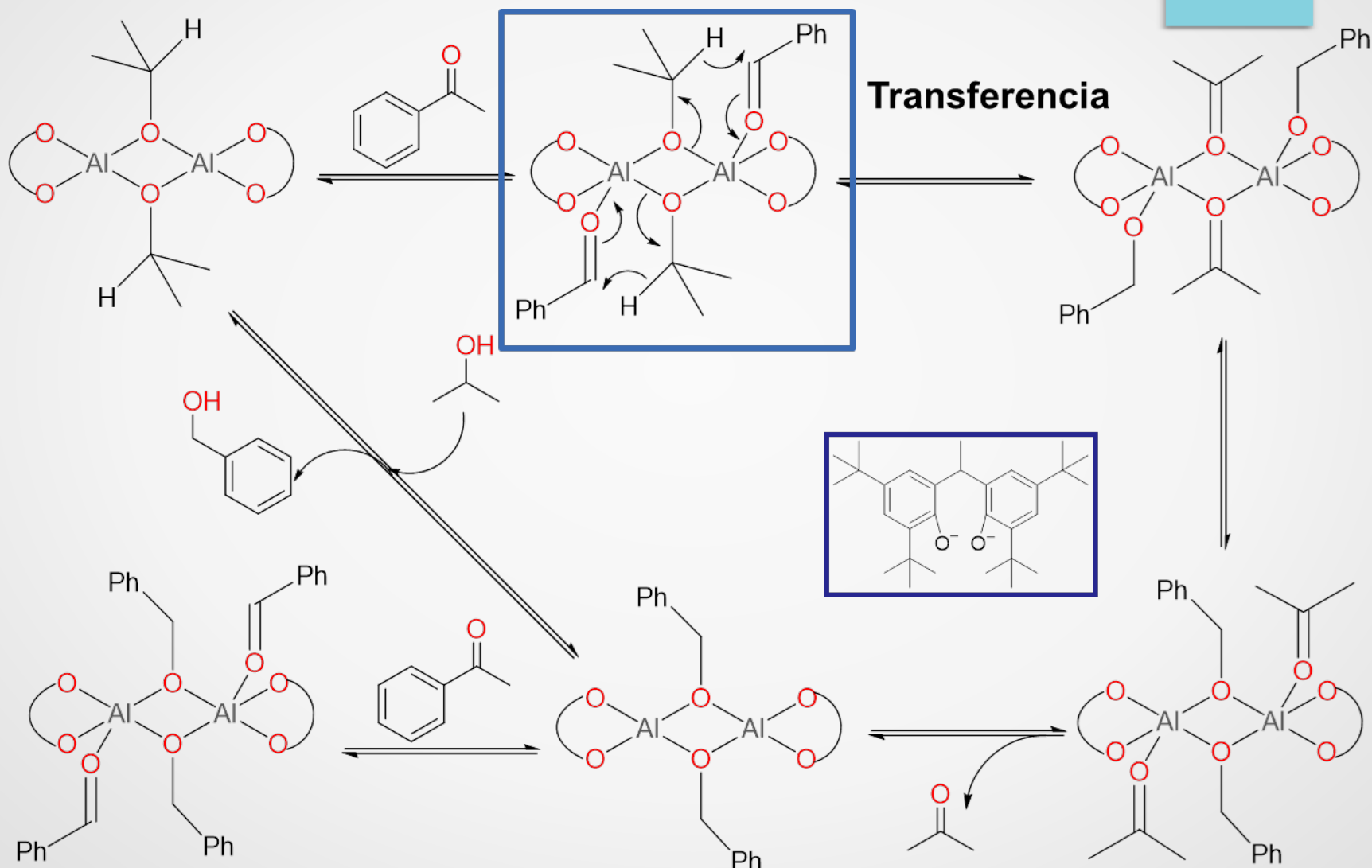
Donor



Complejos con ligandos π -aceptores.

- Estabilizan el estado de oxidación del metal
- Evitan su descomposición en el medio reductor.

Transferencia directa

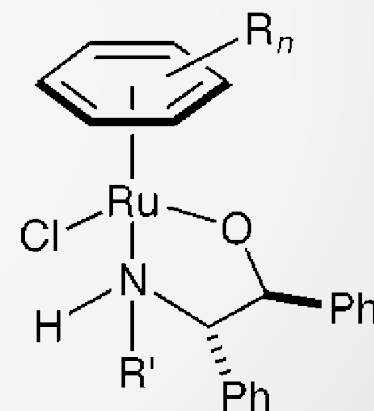
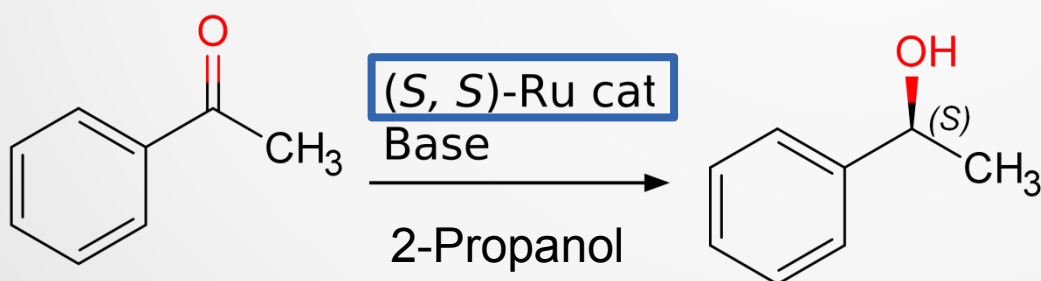


Concertado metal-ligando

Características

- Participación directa del ligando.
- La reacción ocurre en la parte externa de la esfera de coordinación.
- Intermediarios de $16e^-$ y $18e^-$

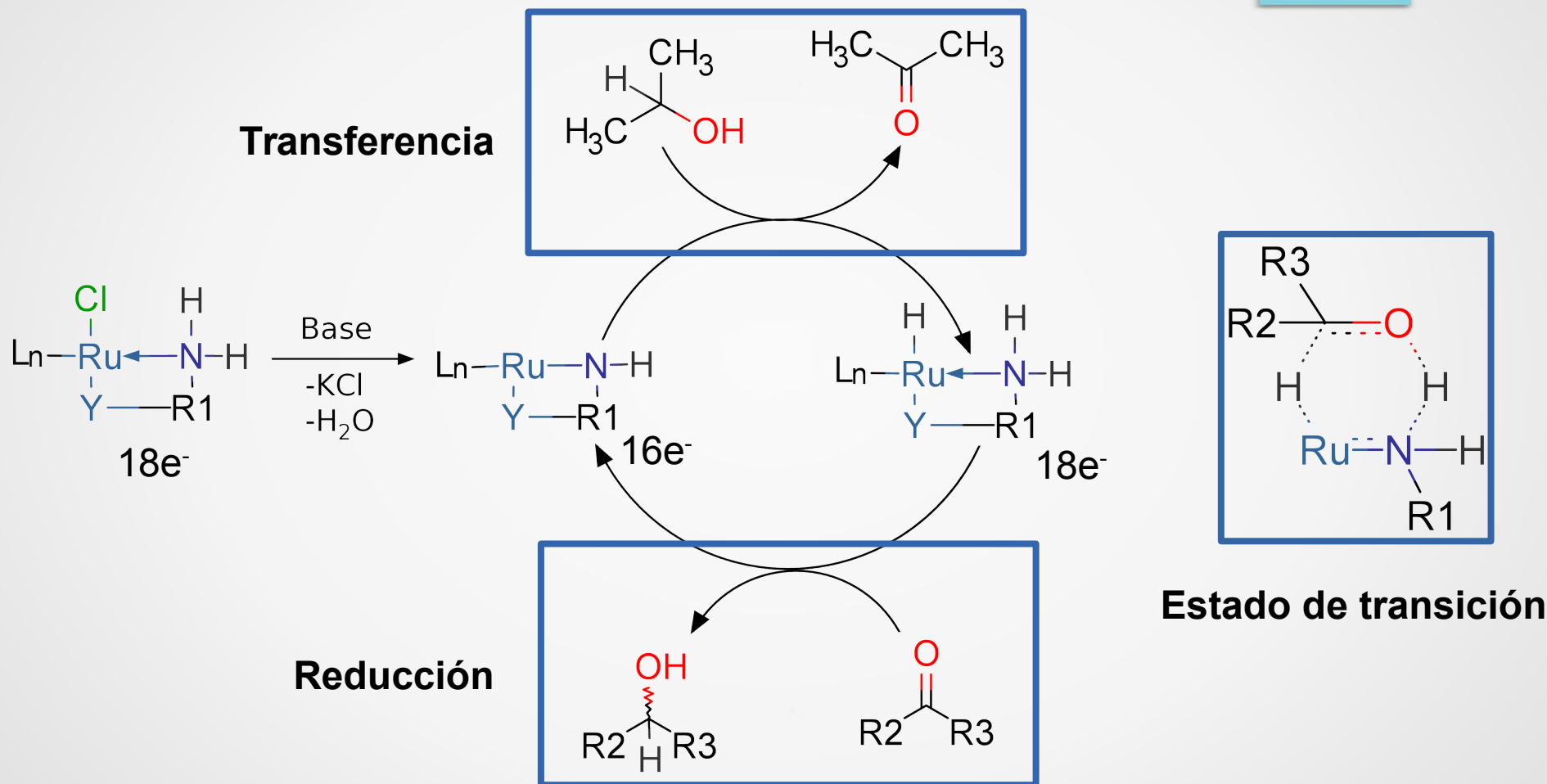
Noyori (2001)



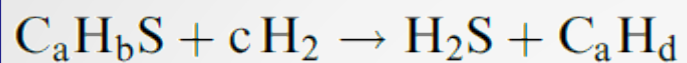
(S,S)-**6a**: $R' = CH_3$
(S,S)-**6b**: $R' = H$

Noyori, R.; Yamakawa, M.; Hashiguchi, S. The Journal of Organic Chemistry 2001, 66, 7931-7944.

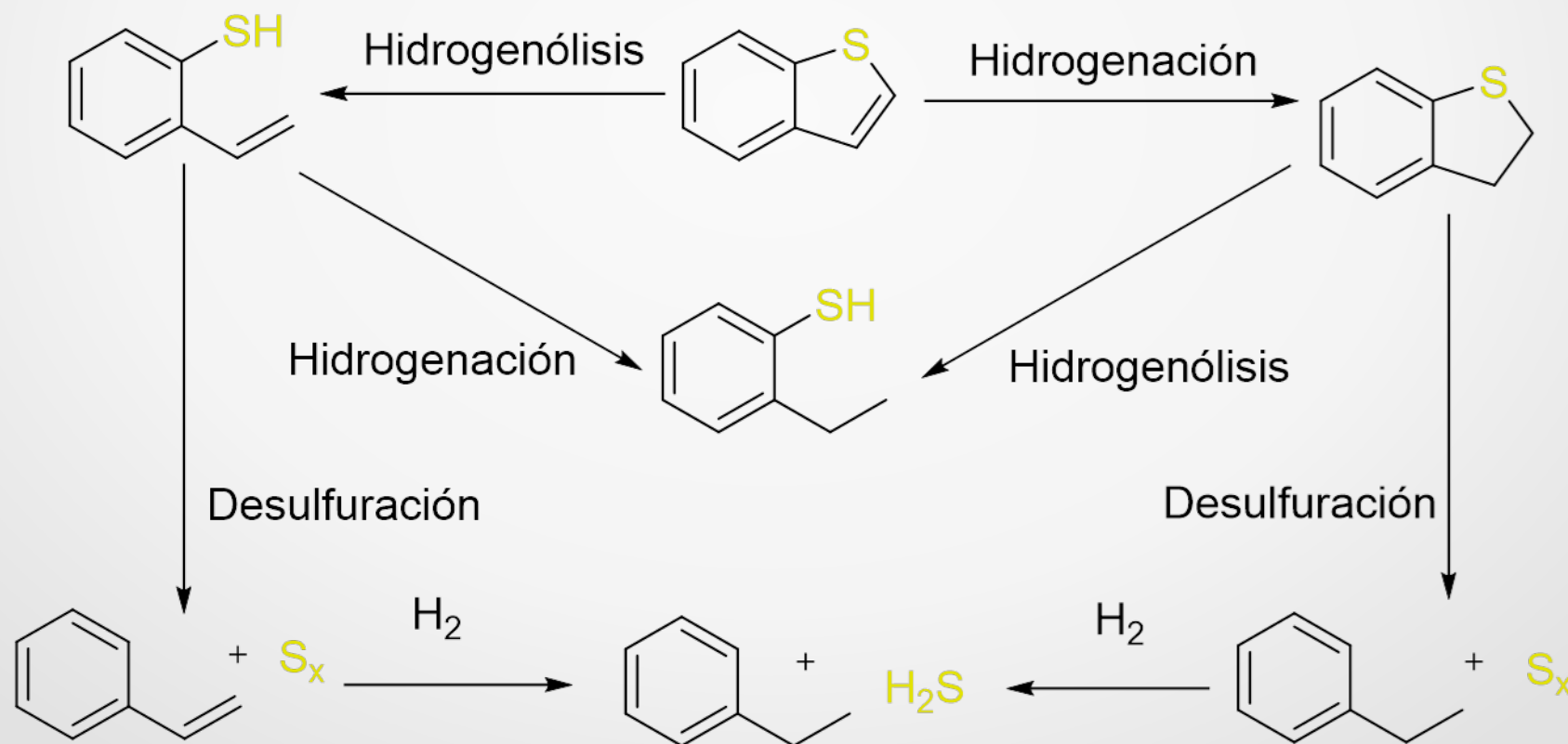
Concertado metal-ligando



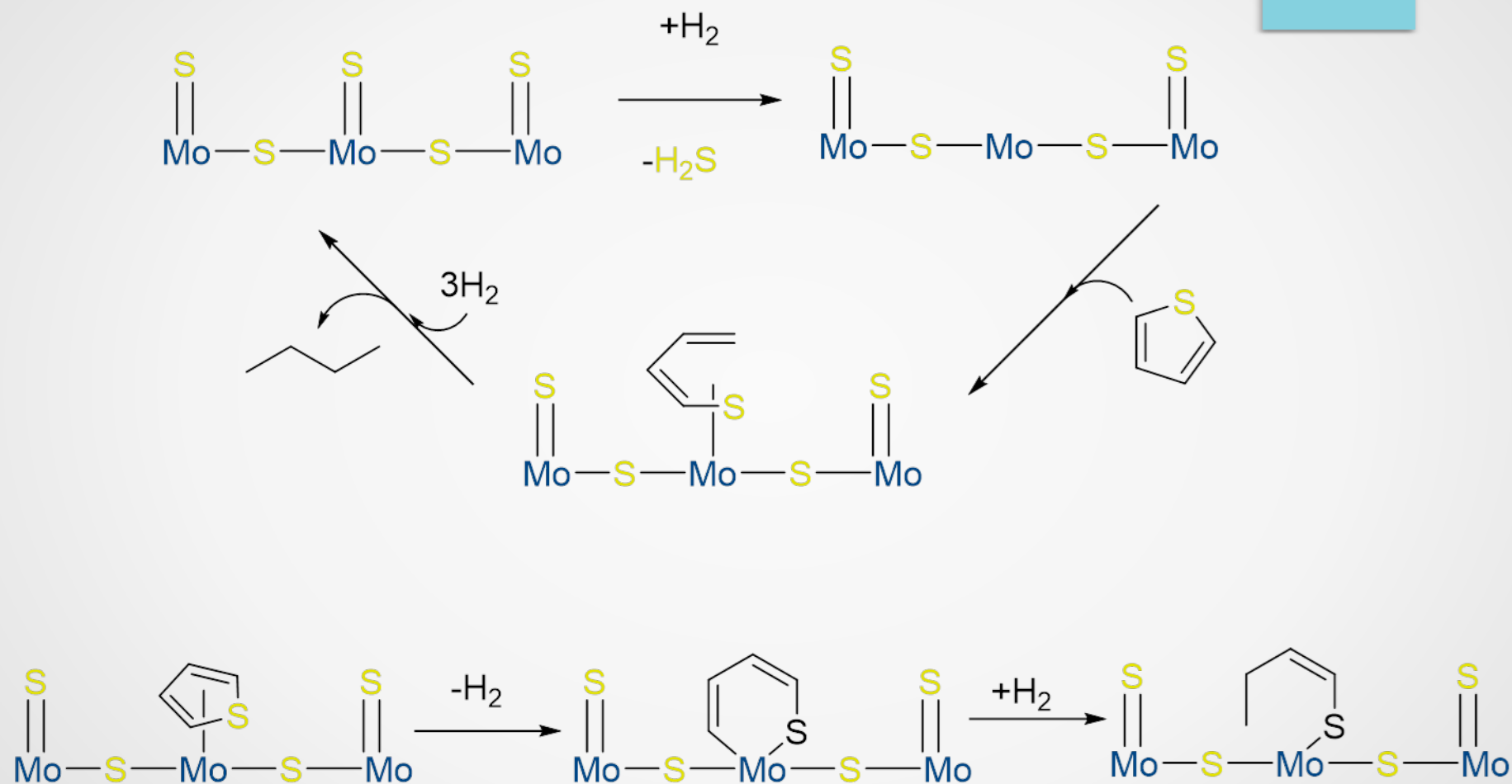
Hidrogenólisis



Hidrodesulfuración



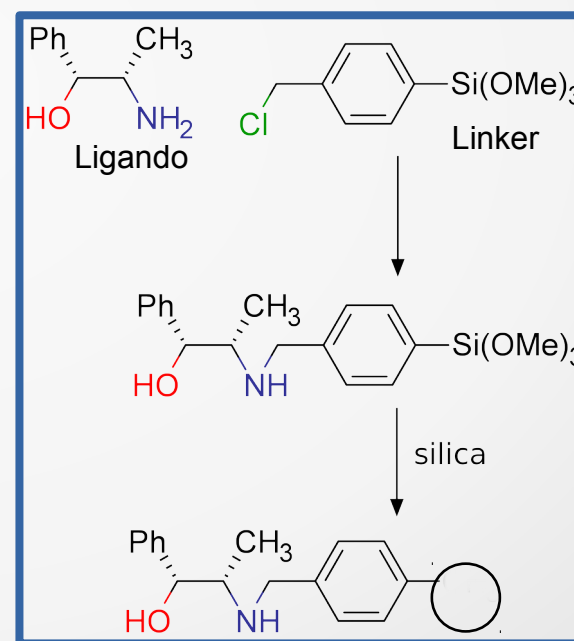
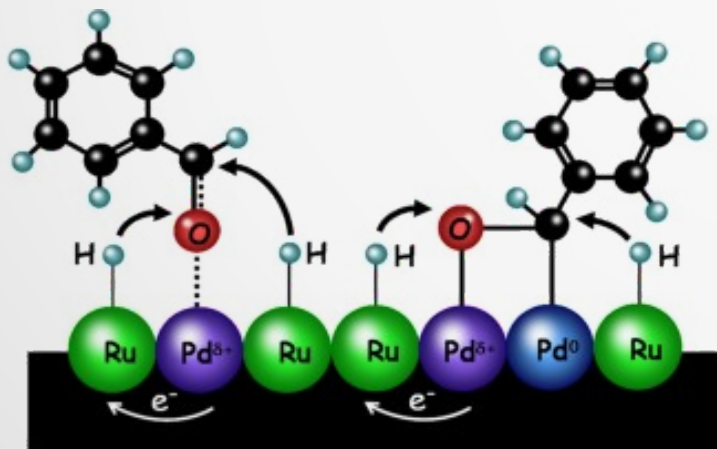
Hidrodessulfuración



Inmovilización en sólidos

Características:

- Permite recuperar el catalizador con facilidad.
- Análogo a la funcionalización de columnas cromatográficas.

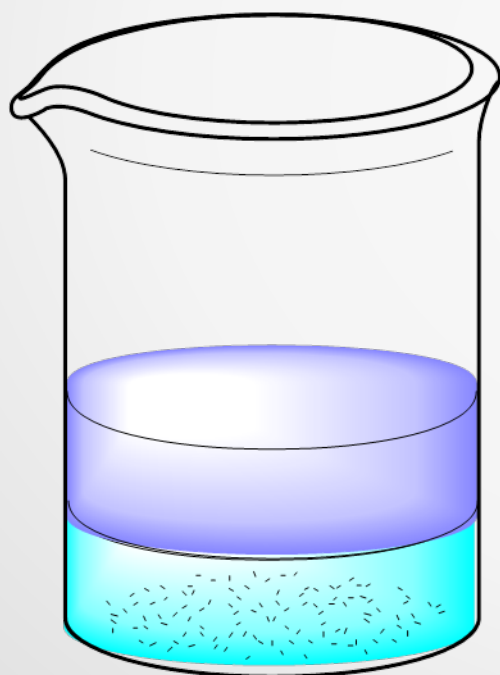


Ejemplo de inmovilización en sílica

Catálisis bifásica

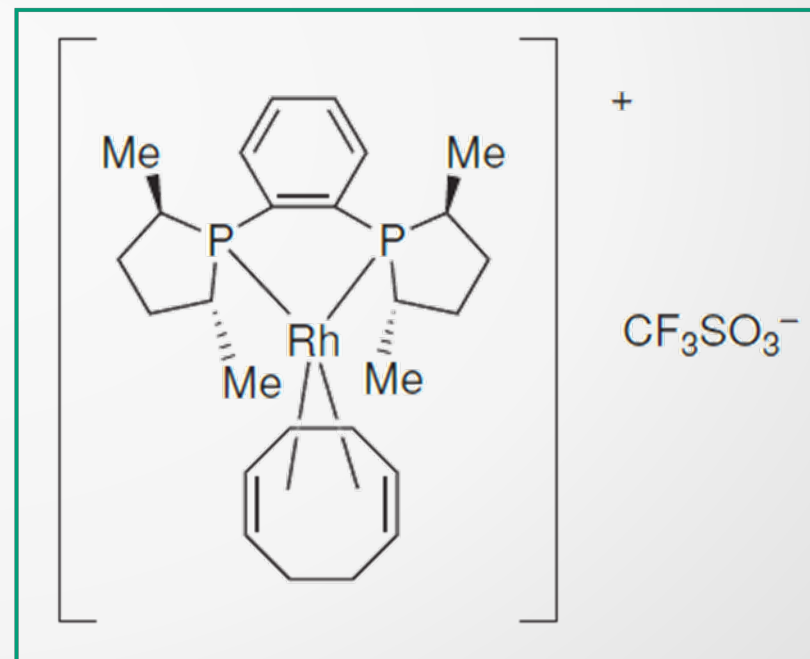
Características:

- Amplio espectro de productos
- Alta eficiencia con altos radios sustratos/catalizador



Fase orgánica

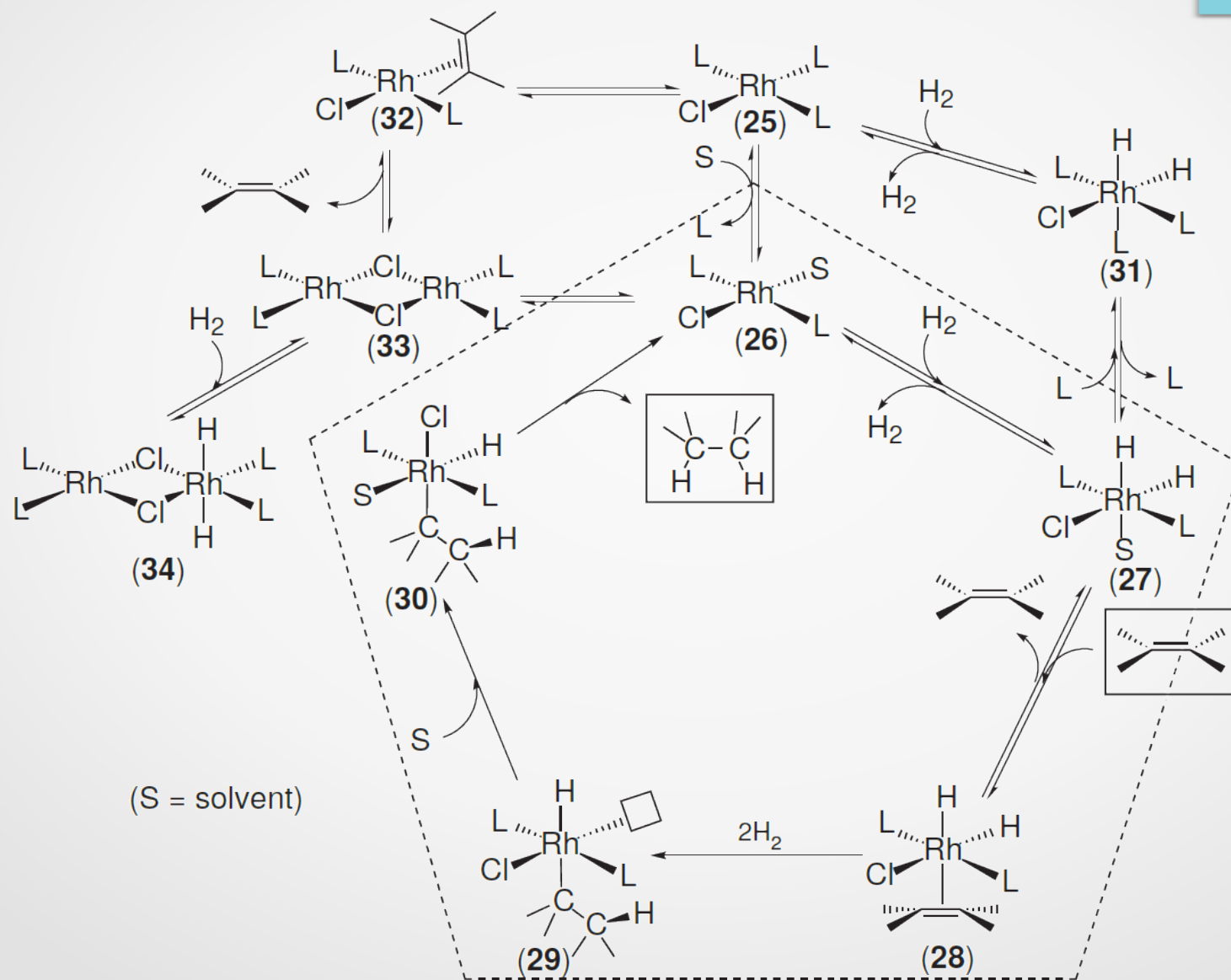
Fase acuosa





Gracias

Dihidruros metálicos



Tiofeno

