



Vol. 27, No 1, 2
Enero - Junio 2019

CIENTÍFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

Estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno con sistemas catalíticos de níquel conteniendo fosfinas mono- y bidentadas

Merlín Rosales^{1}, Pablo Baricelli², Ángel González¹ y Wilmer Vielma¹.*

¹Departamento de Química, Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Carabobo.
(* merlinrosalesaiz@gmail.com

Recibido: 07-03-2019 Aceptado: 03-04-2019

Resumen

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de sistemas de níquel formados *in situ* por adición de fosfinas mono- (PPh_3) y bidentadas (dppe, dppp and dppb) a $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para la hidrometoxicarbonilación homogénea de 1-hexeno en presencia de monóxido de carbono y de un ácido. El sistema $\text{Ni}/4\text{PPh}_3$ mostró la mayor actividad en presencia de 10 equivalentes de ácido *p*-toluensulfónico, bajo condiciones moderadas de temperatura y presión (140 °C, 50 atm de CO), obteniendo los ésteres heptanoato de metilo y 2-metilhexanoato de metilo (relaciones $n/i < 1$). Los sistemas $\text{Ni}/\text{difosfinas}$ mostraron actividades catalíticas menores que los sistemas $\text{Ni}/4\text{PPh}_3$, mostrando la tendencia $\text{dppe} > \text{dppp} \sim \text{dppb}$. Los resultados experimentales mostraron que la reacción de hidrometoxicarbonilación procede a través de un intermediario que presenta un solo ligando trifenilfosfina, posiblemente $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$.

Palabras Claves: carbonilación, 1-hexeno, níquel, fosfinas.

Preliminary study on the 1-hexene hydromethoxycarbonylation with nickel catalytic systems containing mono- and diphosphines

Abstract

In this work, it was evaluated the catalytic activity of nickel systems formed *in situ* by addition of mono- (PPh_3) and diphosphines (dppe, dppp and dppb) to $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for the homogeneous hydromethoxycarbonylation of 1-hexene in the presence of carbon monoxide and of an acid. The system $\text{Ni}/4\text{PPh}_3$ in the presence of ten equivalents of *p*-toluensulphonic acid showed the highest activity, under mild reaction conditions (140 °C, 50 atm de CO), obtaining the esters methyl heptanoate and methyl 2-methylhexanoate ($n/i < 1$). The systems $\text{Ni}/\text{diphosphine}$ showed activities lower than $\text{Ni}/4\text{PPh}_3$, where the tendency was $\text{dppe} > \text{dppp} \sim \text{dppb}$. The experimental results showed that the hydromethoxycarbonylation reaction proceeds through an intermediate containing one triphenylphosphine ligand, possibly $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$.

Keywords: hydromethoxycarbonylation, 1-hexene, nickel, phosphine.

Introducción

El monóxido de carbono (CO) es una de las moléculas C1 más importantes en síntesis orgánica. Muchos procesos novedosos para la conversión de compuestos sencillos en productos importantes se han desarrollado, algunos de los cuales han sido industrializados. Entre estos procesos se pueden mencionar la hidroformilación de olefinas o Proceso OXO [1-4], la carbonilación de metanol a ácido acético a través de los Procesos Monsanto y Cativa [3,4] y, finalmente, las reacciones de Reppe [5-7]. En particular, las reacciones de Reppe (Figura 1) consisten en la incorporación de monóxido de carbono y de un nucleófilo H-X (agua, alcohol, amoníaco o una amina primaria o secundaria, entre otros) a un sustrato insaturado, utilizando complejos

de metales de transición como precatalizadores, para generar compuestos carbonílicos. Entre los precursores catalíticos más utilizados se encuentran los sistemas de paladio, los cuales son promovidos por la presencia de un ácido fuerte como, por ejemplo, el ácido *para*-toluenosulfónico (TSA, del inglés *para*-toluenesulphonic acid). Dependiendo del nucleófilo utilizado se obtienen diferentes tipos de compuestos carbonílicos: si se usa agua se obtienen ácidos (hidroxicarbonilación), si se utiliza un alcohol se obtienen ésteres (hidroalcoxicarbonilación) y con amoníaco o una amina primaria o secundaria se obtienen amidas (hidroaminocarbonilación). Para el caso particular que se use metanol, la reacción se denomina hidrometoxicarbonilación. Por otra parte, dependiendo de la olefina se pueden obtener productos lineales o ramificados [5-7].

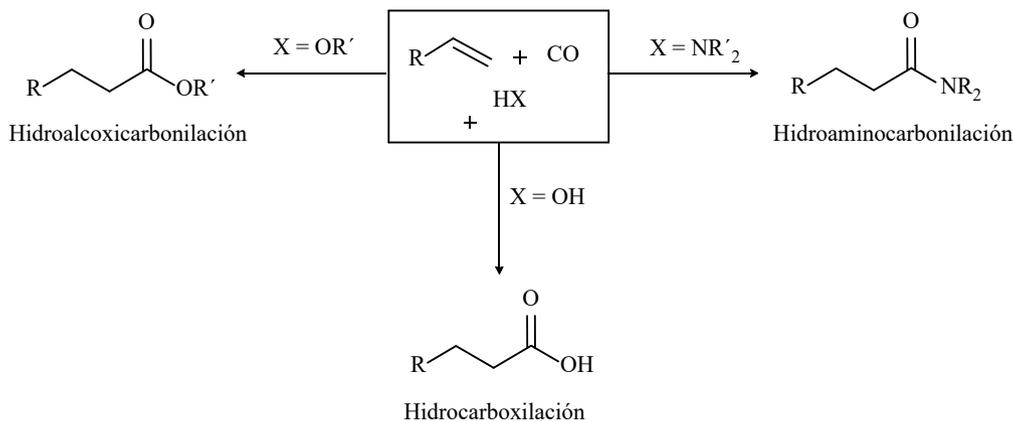


Figura 1. Reacciones de carbonilación de Reppe catalizada por complejos de metales de transición.

En la actualidad, las investigaciones relacionadas con la hidroalcoxicarbonilación con sistemas de paladio están orientadas hacia el uso de otras fuentes (agua, hidrógeno y ácidos) para la formación de las especies metal-hidruro [8,9], el efecto del estado de oxidación del metal sobre la actividad catalítica [10], estudios cinéticos y mecanísticos [11-20], así como también cálculos teóricos computacionales DFT [20, 21].

Otro aspecto de interés actual es el empleo de complejos de metales alternativos al paladio para este tipo de reacciones. En la última década ha habido un incremento sustancial del número de artículos relacionados con el uso de complejos de metales de transición abundantes en catálisis [22, 23]. Entre los metales abundantes usados en reacciones catalíticas el níquel emerge como una excelente alternativa [24]. Aunque sistemas de níquel han sido empleado como catalizadores para la hidroalcoxicarbonilación de acetilenos [3, 4] y otras reacciones de carbonilación [23,

25], no se han reportado estudios que involucren olefinas simples como sustrato en reacciones de hidroalcoxicarbonilación.

Recientemente, nuestro grupo reportó el uso de sistemas níquel/fosfina para la hidroformilación de 1-hexeno [26] bajo condiciones moderadas de temperatura y presión de gas de síntesis. En el presente trabajo se reporta un estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación homogénea de 1-hexeno catalizada por sistemas de níquel conteniendo ligandos fosfinas.

Materiales y métodos

Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando técnicas de Schlenk y una línea de vacío. Los precatalizadores que se utilizaron en las reacciones de hidrometoxicarbonilación se formaron *in situ* por adición de los equivalentes necesarios de la fosfina correspondiente a la sal

hexahidratada de dicloruro de níquel, bajo las condiciones de la reacción correspondientes (CO y TSA) en presencia de metanol.

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor de acero Parr Instruments (modelo 4843) provisto de una consola en la cual se pueden medir digitalmente la presión, la temperatura y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción. En un experimento típico, en un vaso de vidrio PYREX dentro del reactor se colocaron los componentes del sistema catalítico, el cual está formado por la sal de níquel (11,9 mg; 0,05 mmol), los equivalentes de la fosfina y el ácido, el sustrato 1-hexeno (1,9 mL, 15 mmol) y el metanol (1,5 mL) en 1,4-dioxano como solvente (volumen total de reacción 30 mL). El sistema se desoxigenó mediante tres ciclos de carga y descarga con nitrógeno, se cargó con la presión correspondiente de monóxido de carbono y se calentó a la temperatura de trabajo; este momento se consideró como el tiempo cero de la reacción. Cada reacción fue repetida al menos dos veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Las mezclas de las reacciones catalíticas se analizaron por cromatografía de gases, usando un equipo marca VARIAN Serie 3300, acoplado a un detector de ionización al llama (FID); las condiciones cromatográficas fueron: temperaturas del inyector y detector 180 y 200 °C, respectivamente; flujo del gas de arrastre (nitrógeno): 30 mL/min; programa de temperatura para la columna: $T_0 = 115$ °C por 8 min, incremento a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar una $T_f = 150$ °C en la cual permanece por 8 min para un tiempo total de corrida de 17 min.

La química de coordinación relacionada con las reacciones de hidrometoxicarbonilación se realizó de manera similar a la reportada para la hidroformilación de 1-hexeno [26]. Los espectros IR (en discos de KBr) fueron realizados en un

instrumento Shimadzu 8300 FT-IR, mientras que los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en cloroformo deuterado (CDCl_3) fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AM-300.

Resultados y discusión

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar de la hidrometoxicarbonilación de una olefina (1-hexeno) catalizada por sistemas catalíticos de níquel conteniendo ligandos fosfinas. Estos sistemas se prepararon *in situ* por la adición de los equivalentes correspondientes de la fosfina respectiva y de un ácido (TSA, H_2SO_4 o HCl) a la sal de dicloruro de níquel hidratado; las fosfinas utilizadas fueron la trifenilfosfina (PPh_3), la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), la 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) y la 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb).

1. Hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno

Las reacciones catalíticas fueron realizadas inicialmente con los sistemas Ni/n PPh_3 , usando una relación sustrato:catalizador (S/C) de 300, variando los equivalentes de trifenilfosfina (relaciones $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3] = 1:2, 1:4$ y $1:8$) y del ácido (TSA, relaciones $[\text{Ni}]:[\text{ácido}] = 1:2, 1:5$ y $1:10$) añadidos a la sal de níquel, la temperatura (120-140); la concentración de metanol fue 1,2 M y la presión de CO se estableció como 50 atm.

En la Tabla 1 se muestran las actividades catalíticas en unidades de moles de productos obtenidos por mol de catalizador ("turnover number", TON), así como también la regioselectividad del proceso medida como la relación entre los moles del éster lineal o normal y los del éster ramificado o isoéster (relación n/i), estableciéndose como tiempo de reacción 4 h.

Tabla 1. Actividades catalíticas y regioselectividades de los sistemas de níquel con trifenilfosfina en la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno.

T(°C)	[Ni]:[TSA]	[Ni]:[PPh ₃]		
		1:2	1:4	1:8
120	1:2	7 (0,5)	12 (0,8)	6 (0,7)
	1:5	20 (0,6)	39 (1,2)	21 (1,0)
	1:10	10 (0,8)	27 (1,0)	9 (1,5)
130	1:2	43 (0,8)	41(0,5)	39 (0,5)
	1:5	19 (0,7)	14 (0,6)	10 (0,5)
	1:10	9 (0,6)	11 (0,9)	8 (0,6)
140	1:2	41(0,7)	39 (0,7)	36 (0,9)
	1:5	45 (0,7)	44 (0,4)	38 (0,6)
	1:10	50 (0,4)	60 (0,7)	43 (0,5)

Condiciones: $[\text{Ni}] = 1,67$ mM, $[\text{1-hexeno}] = 0,5$ M, solvente: dioxano, $p_{\text{CO}} = 50$ atm, TON = moles de productos / moles de catalizador en 4 horas, n/i: regioselectividad

A 120 °C, cuando se incrementa la relación [Ni]:[TSA] de 1:2 a 1:5 la actividad catalítica del sistema (TON) aumenta de 7 a 20 para la relación [Ni]:[PPh₃] de 1:2, de 12 a 39 para la relación 1: 4 y de 6 a 21 para relación 1:8, pero disminuye cuando la relación de [Ni]:[TSA] se incrementa a 1:10. En cuanto a la regioselectividad, se puede observar que la relación n/i se mantuvo entre 0,5 y 1,5; las mejores selectividades hacia el éster normal (n/i > 1,0) se obtuvieron para las relaciones [Ni]:[TSA] de 1:5 y 1:10, y para las relaciones [Ni]:[PPh₃] de 1:4 y 1:8, mientras que para la menor relación [Ni]:[PPh₃] (1:2) se obtuvo mayor regioselectividad hacia la obtención del éster ramificado (n/i < 1,0).

Cuando la temperatura se incrementó a 130 °C (Tabla 3) se observa un comportamiento diferente de los sistemas catalíticos, en el sentido que las mayores actividades catalíticas (TON cercanos a 40) se observa cuando la relación [Ni]:[TSA] es de 1:2, observándose además que la actividad catalítica no depende de la relación [Ni]:[PPh₃]. En todos los casos, las relaciones n/i son bajas (n/i < 1,0), indicando una mayor regioselectividad hacia la formación del éster ramificado.

Finalmente, los resultados obtenidos a 140 °C indican que la mejor conversión se obtiene a una relación [Ni]:[PPh₃] de 1:4. Sin embargo, a diferencia de los resultados obtenidos a 120 °C (la mayor actividad se obtuvo a una relación intermedia de [Ni]:[TSA], es decir 1:5) y a 130 °C (la mayor actividad se obtuvo a la relación más baja de [Ni]:[TSA], es decir 1:2), se observa que el TON aumenta a medida que se incrementa la relación entre el metal y el ácido.

Estas diferencias pueden ser explicadas a través de la formación de especies activas diferentes, formándose posiblemente a bajas temperaturas especies de tipo bis(fosfina) mientras que a altas temperaturas la reacción está gobernada por especies mono(fosfinas). La disminución de la relación n/i con la temperatura es una evidencia que soporta esta propuesta.

En conclusión, la mayor conversión del 1-hexeno hacia los ésteres se produce cuando la temperatura fue 140 °C a una relación [Ni]:[TSA] de 1:10.

Otro parámetro que se estudió en la reacción de metoxycarbonilación de 1-hexeno fue el ácido utilizado. En la Tabla 2 se muestra la influencia del tipo de ácido en la actividad del sistema catalítico Ni/4 PPh₃, en la que se observa una diferencia marcada de la actividad catalítica con respecto a la naturaleza del ácido. La mayor actividad se obtuvo con el TSA, obteniéndose una actividad veinte veces mayor en relación a la del sistema con ácido clorhídrico, mientras que con ácido sulfúrico no se observó conversión hacia los correspondientes

ésteres. Si se comparan las fuerzas de los ácidos (H₂SO₄ > HCl > TSA), el ácido sulfúrico tiene mayor fuerza y el catalizador presenta menor actividad, mientras que el TSA que es el menos fuerte presenta una actividad mayor, lo que conlleva a pensar que la fuerza del ácido es un factor importante en la actividad de estos sistemas de níquel, al igual que se observa para los sistemas de paladio [5].

Tabla 2. Efecto de la naturaleza del ácido sobre la actividad catalítica del sistema Ni /4 PPh₃ a 140 °C.

Ácido	TON (n/i)
TSA	60 (0,7)
HCl	3 (0,6)
H ₂ SO ₄	0

Condiciones: [Ni]= 1,67 mM, [1-hexeno] = 0,5 M, [Ni]:[ácido] = 1:10, solvente: dioxano, pCO = 50 atm, TON = moles de productos/moles de catalizador en 4 horas

De la misma forma se planteó evaluar la influencia de aditivos básicos en la reacción de metoxycarbonilación de 1-hexeno, para lo cual se empleó trietilamina y piridina como aditivo básico; los resultados se presentan en la Tabla 3. En esta tabla se observa que el TON disminuye ligeramente cuando se le adiciona la base correspondiente, de 60 a 51 cuando se adiciona la trietilamina y de 60 a 40 cuando se le adiciona la piridina. Un aspecto importante a resaltar es el hecho de que cuando se le agrega la trietilamina la relación n/i de los ésteres obtenidos aumenta de 0,9 a 1,5. Finalmente, se hace necesario resaltar el hecho de que cuando se agrega una base y no se agrega el ácido el TON disminuye por debajo de 4.

Tabla 3. Efecto de la adición de bases sobre la actividad catalítica del sistema Ni/4 PPh₃ a 140 °C.

Base	TON (n/i)
Sin base	60 (0,7)
NEt ₃	51 (0,5)
Piridina	40 (0,5)

Condiciones: [Ni]= 1,67 mM, [1-hexeno] = 0,5 M, [Ni]:[TSA] = 1:10, pCO = 50 atm, V_{amina} = 1 mL, solvente: 1,4-dioxano, TON: moles de productos/moles de catalizador en 4 horas.

En virtud de los resultados obtenidos para la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno catalizada por los sistemas Ni/n PPh₃, se procedió a evaluar la actividad catalítica de sistemas Ni/difosfina. Para esta reacción se tomó como difosfina modelo la dppe. En la Tabla 4 se muestra que la actividad catalítica no depende prácticamente del número de equivalentes de dppe utilizado, encontrándose que la actividad es menor que la actividad encontrada con los sistemas Ni/2 PPh₃ (TON = 50) y Ni/4 PPh₃ (TON = 60) y bastante similar a la encontrada con el sistema Ni/8 PPh₃ (TON = 43). Esta diferencia de actividades se puede atribuir al hecho de que las fosfinas bidentadas forman especies más estables (por efecto quelato) que las fosfinas monodentadas. Cuando se evaluó la actividad catalítica de sistemas de níquel con otras difosfinas, tales como la dppp y dppb se observó que el TON disminuye considerablemente, lo cual se puede explicar porque las especies que se obtienen con estas difosfinas son más estables, formando metalacidos de seis y siete miembros, tales como se muestran en la Figura 2.

Tabla 4. Actividades catalíticas y regioselectividades de los sistemas de níquel con fosfinas bidentadas en la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno.

Difosfina	[Ni]:[difosfina]	TON (n/i)
dppe	1:1	41 (0,5)
dppe	1:2	43 (0,5)
dppe	1:3	44 (0,5)
dppp	1:1	2 (0,6)
dppb	1:1	3 (0,6)

Condiciones: [Ni] = 1,67 mM, [1-hexeno] = 0,5 M, [Ni]:[TSA] = 1:10, V_{amina} = 1 mL, solvente: 1,4-dioxano, pCO = 50 atm, TON = moles de productos/moles de catalizador en 4 horas.

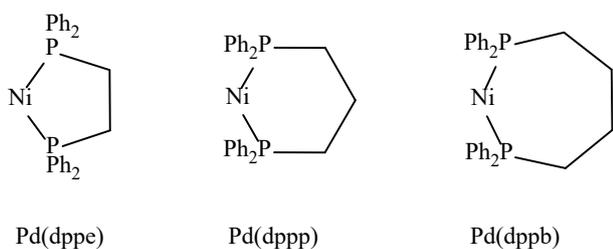


Figura 2. Posibles especies níquel-difosfina formadas en la hidrometoxicarbonilación de olefinas.

2. Estudio de química de coordinación

Con la finalidad de conocer más detalles sobre el mecanismo de reacción de la metoxicarbonilación de olefinas catalizada por los sistemas Ni/fosfina, se estudió la interacción de la sal de níquel con monóxido de carbono. Los resultados se muestran en la Figura 3. La reacción de la sal hidratada de cloruro de níquel con monóxido de carbono (10 atm), en presencia de cuatro equivalentes de trifenilfosfina en benceno a 140 °C produce, después de precipitación un sólido de color verde pálido, el cual fue caracterizado por espectroscopía IR y RMN de protones y de fósforo como Ni(CO)₂(PPh₃)₂, cuyos espectros coinciden con aquellos reportados en la literatura [26].

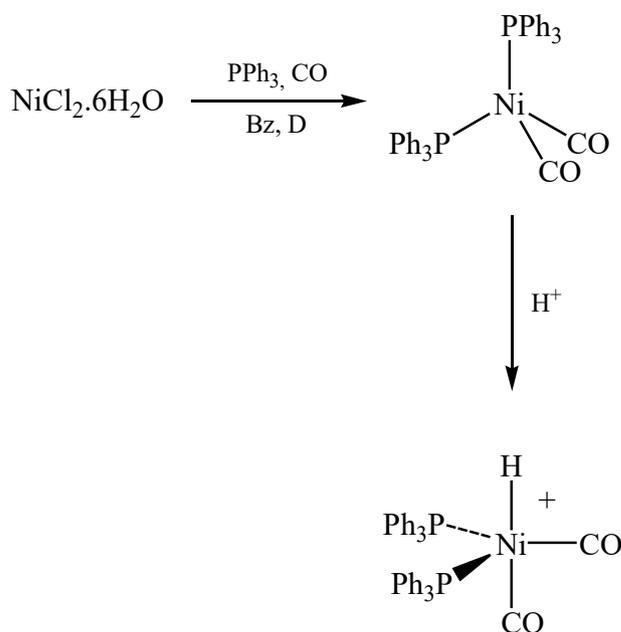


Figura 3. Química de coordinación relacionada con la hidrometoxicarbonilación de olefinas catalizada por sistemas de níquel/fosfinas.

Por otra parte, cuando a una solución de este complejo en dioxano se le añadió un exceso del TSA, se obtuvo una solución incolora, de la cual se obtuvo un sólido de color verde claro, el cual es muy higroscópico y se descompone en solución por lo que no fue posible caracterizarlo. Sin embargo, se propone que este compuesto corresponde a la especie protonada del complejo de partida, [NiH(CO)₂(PPh₃)₂]⁺, el cual debe generar la especie catalíticamente activa, por disociación de un ligando carbonilo o de una trifenilfosfina para generar complejos del tipo [NiH(CO)_x(PPh₃)_y]⁺, (x + y = 3).

3. Ciclo catalítico para la hidrometoxicarbonilación de olefinas

En virtud de la alta presión utilizada (50 atm), se considera que el mecanismo de reacción procede a través del ciclo catalítico que se muestra en la Figura 4 para la formación del éster ramificado; la especie activa es una especie catiónica hidrurocarbonil(trifenilfosfina) níquel(II), $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (A). La coordinación de la olefina produce la especie $[\text{NiH}(\text{olefina})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (B), seguida por transferencia del hidruro a la olefina generando la especie metal-alquilo, $[\text{Ni}(\text{alquilo})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (C). La inserción de un ligando carbonilo en el enlace metal-alquilo asistida por coordinación de una nueva molécula de CO produce la especie $[\text{Ni}(\text{acilo})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+$ (D), la cual reacciona con metanol para formar el producto éster y regenerar la especie activa (A).

A bajas temperaturas y altas concentraciones de trifenilfosfina se favorece la formación de una especie activa bis(trifenilfosfina), $[\text{NiH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]^+$, la cual es la responsable de la formación mayoritaria del éster lineal.

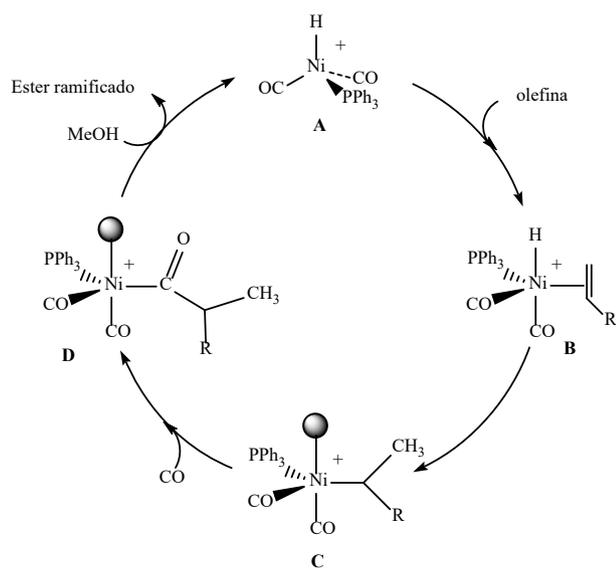


Figura 4. Ciclo catalítico propuesto para la metoxicarbonilación de olefinas catalizada por el complejo $[\text{NiH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$.

Conclusiones

Los sistemas níquel/trifenilfosfina resultaron ser precatalizadores moderadamente activos para la hidrometoxicarbonilación de olefinas; el sistema más activo se encontró cuando se utilizó una relación $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3]$ 1:4, bajo las siguientes condiciones: 50

atm de CO, $T = 140\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ni}]:[\text{TSA}]$ 1:10. La adición de bases (trietilamina y piridina) y el uso de ácidos con mayor fuerza que el TSA (H_2SO_4 y HCl) disminuyen la actividad de estos sistemas. Los sistemas níquel/difosfina resultaron ser sistemas catalíticos menos activos para la hidrometoxicarbonilación de 1-hexeno, bajo las mismas condiciones de reacción, lo cual se puede explicar por la formación de especies más estables con estos ligandos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la División de Investigación de la Facultad Experimental de Ciencias y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia por los financiamientos otorgados para la realización del presente trabajo.

Referencias bibliográficas

1. HEBRARD F., KALCK P. *Chem Rev* 109: 4272-4282. 2009.
2. FRANKE R., SELENT D., BÖRNER A. *Chem Rev* 112: 5675-5732, 2012.
3. BAYON J.C. *Carbonilación en: Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea* (Eds. ORO, L.A., SOLA, E.), INO Reproducciones S.A. Zaragoza (España). 2000.
4. BHADURI S., MUKESH D. *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*. Wiley. Nueva York (USA). 2014.
5. KISS G. *Chem Rev* 101: 3435-3456. 2001.
6. CAVINATO G., TONIOLO L., VAVASORI A. *Top Organomet Chem* 18: 125-164, 2006.
7. BRENNFÜHRER A., NEUMANN H., BELLER M. *ChemCatChem* 1: 28-41. 2009.
8. VAVASORI A., CAVINATO G., TONIOLO L., J *Mol Catal A: Gen.* 176: 11-18. 2001.
9. NOSKOV Y.G., SIMONOV A.I., PETROV E.S. *Kinet Catal* 41: 511-516. 2000.
10. SEAYAD A., JAYASREE S., DAMODARAN K., TONIOLO L., CHAUDHARI R.V. *J Organomet Chem* 601:100-107. 2000.
11. KRON T.E., TEREKHOVA M.I., NOSKOV Y.G., PETROV E.S. *Kinet Catal* 42: 204-211. 2001
12. NOSKOV Y.G., PETROV E.S. *Russ Chem Bull (Int Ed)* 50:1839-1843. 2001
13. VAVASORI A., TONIOLO L., CAVINATO G. *J Mol Catal A: Gen.* 191: 9-21. 2003

14. TEMKIN O.N., BRUK L.G. *Kinet Catal* 44: 601-617. 2003
15. KRON T.E., TEREKHOVA Y.G., PETROV E.S. *Kinet Catal* 45: 551-553. 2004.
16. AVER'YANOV V.A., BATASHEV S.A., SEVOST'YANOVA N.T., NOSOVA N.M. *Kinet Catal* 47: 375-386. 2006
17. AVERYANOV V.A., SEVOST'YANOVA N.T., BATASHEV S.A., NOSOVA N.M. *Kinet Catal* 46: 405-414. 2006.
18. AVERYANOV V.A., NOSOVA N.M., ASTASHINA E.V., SEVOSTYANOVA N.T. *Kinet Catal* 47: 167-175. 2007
19. ZOLEZZIA S., MOYA S.A., VALDEBENITO G., ABARCA G., PARADA J., AGUIRRE, P. *App. Organometal. Chem.* 28: 364-371. 2014.
20. ROSALES M., PACHECO I., MEDINA J., FERNÁNDEZ J., GONZÁLEZ A., IZQUIERDO R., MELEAN L.G., BARICELLI P.J., *Catal. Lett.* 144: 1717-1727. 2014
21. DONALD S.M.A., MCGREGOR S.A., SETTELS V., COLE-HAMILTON D.J., EASTHAM G.R. *Chem Comm* 562-564. 2007
22. CHIRIK P., MORRIS R. *Acc Chem Res* 48: 2495-2015
23. LI Y., HU Y., WU X-F., *Chem Soc Rev* 47: 172-194. 2018
24. ANANIKOV V.P. *ACS Catal.* 5: 1964-1971. 2015.
25. WANG X., WANG H., SUN Y. *Chem.* 3: 211-228. 2017
26. ROSALES M., LUGO D., GONZÁLEZ A., BARICELLI P.J. *Ciencia* 25. 2017.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol.27 N°1, 2

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en junio de 2019, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve