



Giorgio Strukul  
Dipartimento di Chimica  
Università di Venezia "Ca' Foscari"  
strukul@unive.it

## ACIDI DI LEWIS SOFT IN CATALISI:

### TUTTE LE STRADE PORTANO AL PLATINO

*Vengono presentate le proprietà di alcuni complessi di Pd(II) e Pt(II) con riferimento alla loro natura di acidi di Lewis di tipo soft. La loro scarsa sensibilità alla presenza di acqua rende il loro impiego particolarmente attraente come catalizzatori per una serie di reazioni organiche con vaste applicazioni sintetiche in condizioni blande e senza precauzioni particolari (in solventi ordinari, all'aria e a temperatura ambiente).*

#### I metalli nobili nelle ossidazioni con acqua ossigenata

Lo studio dei perossocomplessi di metalli nobili è storicamente legato alla scoperta di Vaska nel 1963 in cui il classico complesso  $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$  era in grado di legare reversibilmente l'ossigeno molecolare formando complessi perossidici di tipo side-on [1]. Benché questa scoperta sia stata di grande rilievo per lo sviluppo della chimica di coordinazione, le sue ricadute pratiche nel campo della catalisi sono divenute una realtà quando, circa vent'anni dopo, venne riconosciuto che specie idroperossidiche di metalli nobili in basso stato di ossidazione [in particolare Pt(II)] erano coinvolte in una serie di reazioni di ossidazione catalitica di alcheni e chetoni, impiegando acqua ossigenata come ossidante. Dallo studio meccanicistico di queste reazioni (in particolare l'ossidazione di Baeyer-Villiger di chetoni) venne riconosciuta l'importanza dell'acidità di Lewis del centro metallico nel promuovere la trasformazione [2]. Caratteristiche essenziali di queste reazioni sono:

- 1) la possibilità di usare acqua ossigenata commerciale come ossidante primario;
- 2) selettività >99%, efficienza in  $\text{H}_2\text{O}_2$  >99%, turnover fino a 350;
- 3) l'osservazione che catalizzatori omologhi a base di palladio sono molto scarsi soprattutto in termini di reattività a causa della loro stabilità molto limitata nell'ambiente di reazione;
- 4) la complementarità rispetto ai metalli di tipo  $d^0$  con cui vengono ossidati solo substrati elettron ricchi, mentre con metalli  $d^8$  si ossidano solo substrati elettron poveri.

Quello dell'acqua ossigenata è un mercato tuttora in espansione con una produzione annua 2007 di  $2,2 \times 10^6$  t, un prezzo oscillante fra 570 e 930 € per t e una crescita prevista di circa il 4-6% fino al 2010. Le ragioni di questo successo sono da ricercarsi nella natura pulita di questo ossidante (acqua come sottoprodotto) e nel suo elevato contenuto di ossigeno attivo (47% in peso) che lo rendono attraente per una serie di applicazioni in chimica organica industriale, anche se il prezzo piuttosto elevato ne scoraggia l'uso per applicazioni su larga scala. Non è infatti casuale se la ricca chimi-

*"Paolo Chini Memorial Lecture" presentata al XVII Congresso Nazionale di Chimica Industriale. Genova, 30 giugno - 3 luglio 2008*

ca delle Ti-silicaliti (probabilmente la classe di catalizzatori di ossidazione più innovativa degli ultimi quarant'anni) ha prodotto una sola vera applicazione su larga scala e cioè il processo Eni-Sumitomo per la produzione *salt-free* di caprolattame. Queste considerazioni sono tuttavia molto meno stringenti in chimica fine rispetto ad altri fattori, quali un'elevata *atom economy* e la riduzione dei prodotti di scarto, in quanto il valore aggiunto del prodotto può ben giustificare l'impiego di un reagente relativamente costoso.

## Il ruolo dell'acidità di Lewis

Il concetto di acidità di Lewis è centrale nella catalisi di ossidazione. Con centri metallici di tipo  $d^0$  (si veda ad esempio il processo Halcon di epossidazione di alcheni, mediante l'uso di *t*-butilididroperossido come ossidante [3], il ruolo del centro acido (hard) è quello di aumentare il carattere elettrofilo dell'ossidante coordinato rendendolo suscettibile di attacco da parte di un alchene (nucleofilo) esterno (Fig. 1). Naturalmente più elettrone-ricco sarà l'alchene più la reazione viene favorita. Questa interazione va sotto il nome di ossidazione elettrofila.

Tuttavia questo tipo di approccio mal si adatta all'ossidazione di alcheni terminali semplici che, essendo i più elettrone-poveri, sono anche i meno nucleofili. Per l'ossidazione di questi substrati c'è quindi bisogno di un paradigma diverso che punti sulla coordinazione del substrato rendendolo più elettrofilo e quindi suscettibile di attacco da parte di un discreto nucleofilo quale l'acqua ossigenata libera (Fig. 1). Questa situazione, che possiamo definire ossidazione nucleofila, si può realizzare impiegando come catalizzatori dei complessi di tipo  $d^8$  (soft) aventi caratteristiche acide di Lewis. Un approccio di questo tipo è intrinsecamente più favorevole a substrati elettrone poveri (alcheni terminali semplici, chetoni ecc.) assai difficili da ossidare con metalli di transizione in alto stato di ossidazione. La capacità dei sistemi  $d^8$  di legare alcheni è uno dei fonda-

menti della chimica organometallica, inoltre essi sono meno ossofilici e più tolleranti all'acqua e all'acqua ossigenata e infine hanno una scarsa propensione verso coppie redox monoelettroniche, il che implica una minor decomposizione dell'ossidante.

Per questo motivo la nostra attenzione si è rivolta alla classe di complessi cationici di Pt(II) indicata in Fig. 2, facilmente accessibili dal punto di vista sintetico, in cui i vari leganti svolgono ruoli complementari nel controllare l'acidità di Lewis e le proprietà steriche ed elettroniche del complesso. Di queste specie ne è stata sintetizzata un'ampia classe considerando difosfine tetraariliche (anche con arili tipo  $C_6F_5$ ) in cui la distanza P-P veniva aumentata allungando la catena alchilica fra gli atomi di P. La loro acidità di Lewis è stata misurata mediante una molecola sonda quale il 2,6-dimetil-fenilisonitrile che sostituisce facilmente l'acqua debolmente coordinata. Se si confronta lo stretching  $C\equiv N$  dell'isonitrile libero con quello dell'isonitrile coordinato, il valore di  $\Delta\nu$  osservato costituisce un buon parametro per la misura dell'acidità di Lewis del complesso.

## Epossidazione di alcheni terminali

L'influenza dell'acidità di Lewis del catalizzatore sulla velocità di epossidazione di 1-ottene con acqua ossigenata viene riportata in Fig. 3. L'effetto è molto marcato e suggerisce che i fattori che massimizzano l'attività catalitica sono un'acidità intermedia e una difosfina in grado di formare con il metallo anelli a 5 termini con il massimo di attività osservato per il complesso  $[Pt(dppe)(C_6F_5)(H_2O)]^+$  (1) [4]. Questo è stato quindi scelto per esplorare lo scopo sintetico della reazione. Si è visto che il sistema funziona in modo egregio solo nei confronti di alcheni terminali semplici (Tab. 1) ed è del tutto inattivo nei confronti di alcheni quali lo stirene, il metilenecliosano e il cicloesene. Esso è inoltre molto sensibile ai fattori sterici rappresentati dai sostituenti sulla catena alifatica dell'alchene

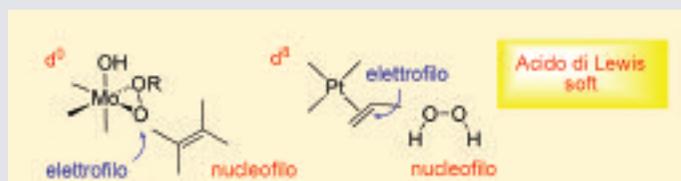


Fig. 1 - I due concetti di ossidazione elettrofila (a sinistra) e ossidazione nucleofila (a destra)



Fig. 2 - La classe di complessi di Pt(II) impiegata nell'eossidazione selettiva di alcheni terminali

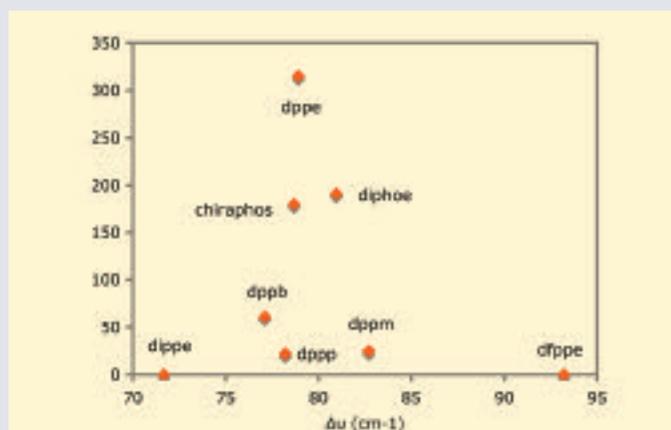
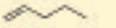
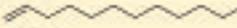
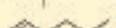


Fig. 3 - Effetto dell'acidità di Lewis dei complessi sulla velocità di epossidazione di 1-ottene

Tab. 1 - Esempi di epossidazione catalitica di vari alcheni con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediata da (1)

| Prova | Substrato                                                                         | Tempo (h) | Resa (%) <sup>a</sup> |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------|
| 1     |  | 3,5       | 96                    |
| 2     |  | 4         | 81                    |
| 3     |  | 24        | 0                     |
| 4     |  | 4         | 82                    |
| 5     |  | 24        | 4                     |
| 6     |  | 6         | 55                    |

Condizioni sperimentali: substrato 0,83 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,83 mmol, **1** 2% mol, solvente 1 mL DCE a RT. <sup>a</sup>Resa determinata mediante analisi GC.

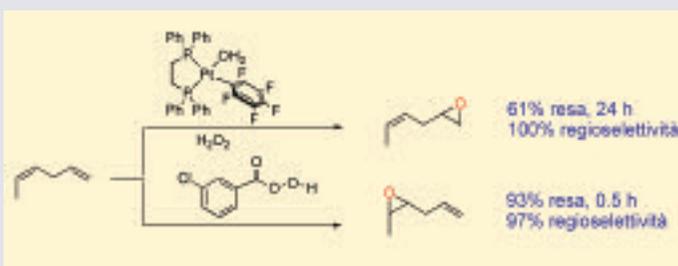


Fig. 4 - Confronto fra il sistema Pt<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e MCPBA

quando essi sono più o meno prossimi al doppio legame C=C [5]. Date queste peculiarità del sistema esso è stato studiato anche nei confronti di una serie di dieni contenenti un doppio legame terminale e un doppio legame interno ed è stato paragonato al comportamento di un tipico reagente elettrofilo come l'acido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA). Un esempio tipico è riportato in Fig. 4 e mostra l'eccezionale regioselettività del catalizzatore di Pt [5].

Con questo sistema di Pt(II) è stata affrontata anche l'eossidazione enantioselettiva di alcheni semplici. Quello degli epossidi terminali chirali è un problema sintetico tutt'ora irrisolto, che dal punto di vista pratico si avvale solamente della cosiddetta risoluzione cinetica idrolitica (HKR) riportata da Jacobsen più di dieci anni fa [6]. Essa consiste nell'idrolisi preferenziale di un enantiomero in una

Tab. 2 - Eossidazione asimmetrica catalitica di alcheni terminali con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediata da (2) (condizioni sperimentali come in Tab. 1)

| Prova | Substrato                                                                           | T (°C)           | Tempo (h) | Resa (%)        | ee (%) |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------|-----------------|--------|
| 1     |  | -25              | 24        | 78 <sup>d</sup> | 64     |
| 2     |  | -10 <sup>f</sup> | 48        | 63              | 78     |
| 3     |  | -10              | 20        | 48              | 83     |
| 4     |  | -10              | 48        | 88              | 79     |
| 5     |  | -10              | 24        | 64              | 87     |

miscela racema di epossidi ed è una reazione che non può essere condotta oltre il 50% di conversione, fornendo nel contempo anche un glicole chirale. Sono stati preparati complessi omologhi contenenti difosfine chirali commerciali (chiraphos, norphos, *i*-Pr-duphos, tangphos) e questi ultimi sono stati studiati nell'eossidazione enantioselettiva di 1-ottene. Il catalizzatore migliore si è rivelato [Pt(chiraphos)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sup>+</sup> (**2**) di cui sono state esplorate le proprietà enantioselettive nei confronti di vari substrati. Alcuni risultati sono mostrati in Tab. 2 e indicano come la capacità enantioselettiva di questi catalizzatori si aggiri intorno all'80%. Nel caso di dieni è possibile accoppiare le proprietà regio- ed enantioselettive del catalizzatore e nel caso del 4-metil-1,5-pentadiene è possibile ottenere l'eossido terminale praticamente puro e con un e.e. del 98% [7].

Uno studio meccanicistico (Fig. 5) condotto mediante analisi cinetica accoppiata a misure NMR *in situ* ha rivelato come, oltre all'attesa attivazione elettrofila del substrato, intrinsecamente più favorevole agli alcheni terminali, si manifesti anche un'attivazione nucleofila dell'acqua ossigenata mediante la formazione di legami idrogeno con gli atomi di F presente sul legante -C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>. Siamo quindi in presenza di una vera ossidazione nucleofila come ipotizzato in Fig. 1 e ad una catalisi bifunzionale dato che anche l'ossidante viene attivato.

## Altre reazioni di ossidazione

L'importanza dell'acidità di Lewis in sistemi soft come quelli qui considerati viene viepiù rimarcata in altre reazioni di ossidazione. Un esempio è l'ossidazione di Baeyer-Villiger di chetoni, che consiste nella loro trasformazione in esteri o lattoni mediante rottura di un legame C-C e inserzione di un atomo di ossigeno. Questa reazione trova largo impiego in sintesi organica e viene generalmente realizzata mediante l'uso di ossidanti stechiometrici come i perossiacidi. Da una quindicina di anni abbiamo messo a punto una versione catalitica di questa reazione che impiega acqua ossigenata come ossidante e la classe di catalizzatori di gran lunga più efficace e versatile

si è dimostrata una serie di complessi difosfinici di Pt(II) contenenti leganti idrossido a ponte. Recentemente abbiamo studiato l'effetto dell'acidità del catalizzatore sull'attività impiegando difosfine sostituite con atomi di fluoro in modo da variare la densità di carica sul centro metallico e quindi le sue proprietà acide di Lewis. È stato osservando un effetto, come quello riportato nel grafico di Fig. 6, che sta ad indicare che l'attività del catalizza-

tore aumenta all'aumentare dell'acidità del complesso [8]. In questa reazione è stato anche verificato che fattori sterici legati alle dimensioni dell'angolo formato tra gli atomi di fosforo della difosfina ed il metallo ("bite angle") o alla presenza di sostituenti ingombranti sugli atomi di P giocano un ruolo molto importante nel controllo dell'attività catalitica.

Un secondo esempio, in cui l'acidità del complesso e il "bite angle" della difosfina controllano l'attività catalitica, è nell'ossidazione con acqua ossigenata di ammine secondarie e ammine terziarie ai corrispondenti nitroni ed *N*-ossidi rispettivamente [9]. Ad esempio trietanolammina, 4-dimetilaminopiridina e metiltilbenzilammina vengono ossidate ai corrispondenti *N*-ossidi con rese comprese fra l'80-99%, con basso carico di catalizzatore (1%) e acqua ossigenata commerciale al 35%. Analogamente dietilammina o piperidina vengono ossidati ai corrispondenti nitroni con rese analoghe ma in tempi più lunghi (24 h contro 5 h nel caso precedente) e passando attraverso le corrispondenti idrossilammine.

## Sistemi micellari e riciclo del catalizzatore

I sistemi sin qui studiati hanno consentito di esplorare l'uso di sistemi micellari acquosi come mezzi di reazione alternativi per reazioni di catalisi. L'uso dell'acqua come solvente ha, rispetto ai comuni solventi organici, parecchi vantaggi pratici legati soprattutto alla perfetta compatibilità dell'acqua con l'ambiente. Tuttavia l'acqua è in genere scarsamente affine con la maggior parte dei substrati organici e dei complessi di metalli di transizione, entrambi fortemente idrofobi e quindi insolubili. L'uso di tensioattivi consente di solubilizzare in acqua componenti idrofobi attraverso la formazione di micelle che possono essere viste come dei nanoreattori molecolari (Fig. 7).

Infatti una micella offre i seguenti vantaggi:

- I) aumenta la solubilità del catalizzatore e dei reagenti;
- II) non richiede alcuna modifica dei leganti del catalizzatore per renderlo solubile in acqua con il vantaggio di poter impiegare catalizzatori già studiati in ambiente organico;
- III) può aumentare la reattività del catalizzatore a causa di una maggiore concentrazione locale oppure aumentarne la selettività a causa del cosiddetto effetto idrofobico;

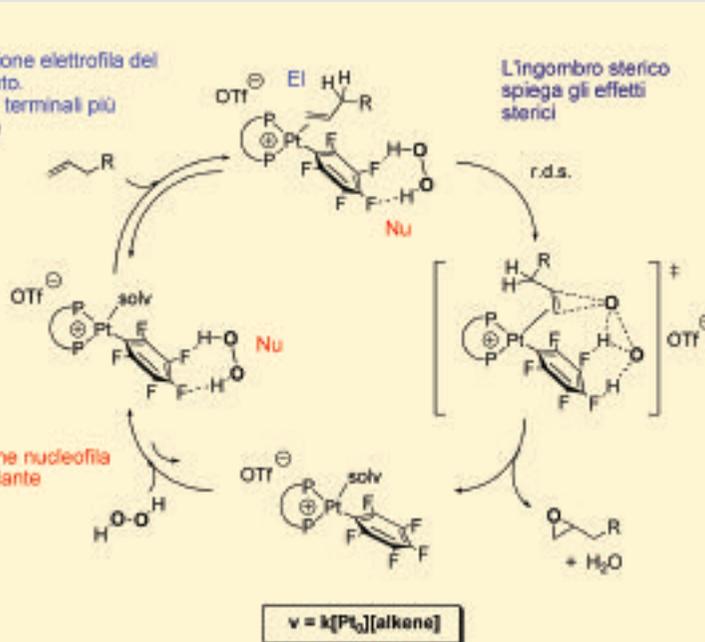


Fig. 5 - Meccanismo della reazione di epossidazione di alcheni terminali con complessi di Pt acidi di Lewis

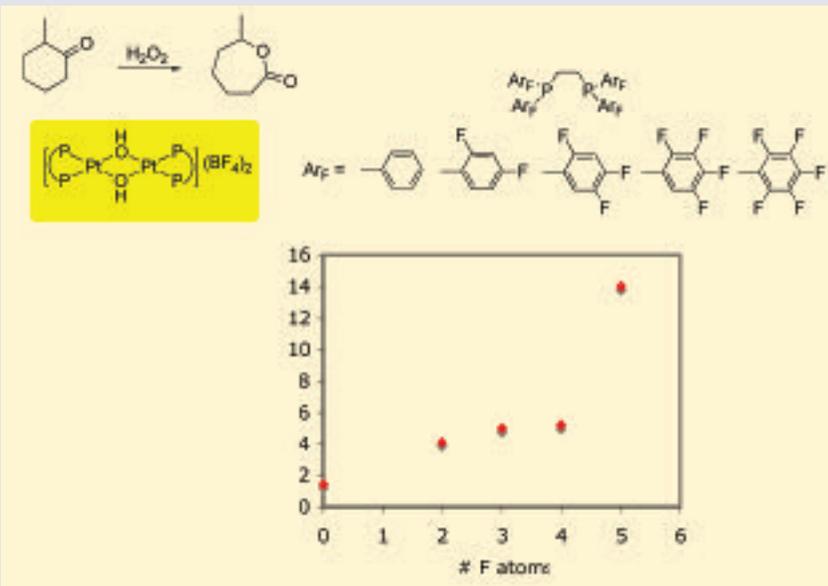


Fig. 6 - Effetto dell'acidità del catalizzatore sulla velocità di reazione nell'ossidazione di Baeyer-Villiger di metilcicloesano

- iv) consente l'estrazione dei prodotti di reazione mediante l'uso di solventi apolari per semplice separazione di fase.

Chiaramente, catalizzatori acidi di Lewis tradizionali, tipo Mo(VI), V(V), Ti(IV) ecc., non sono compatibili con l'acqua, mentre acidi di tipo soft non vengono disattivati dal mezzo acquoso.

Questo mezzo di reazione è stato impiegato nell'eossidazione enantioselettiva di alcheni terminali con acqua ossigenata, impie-

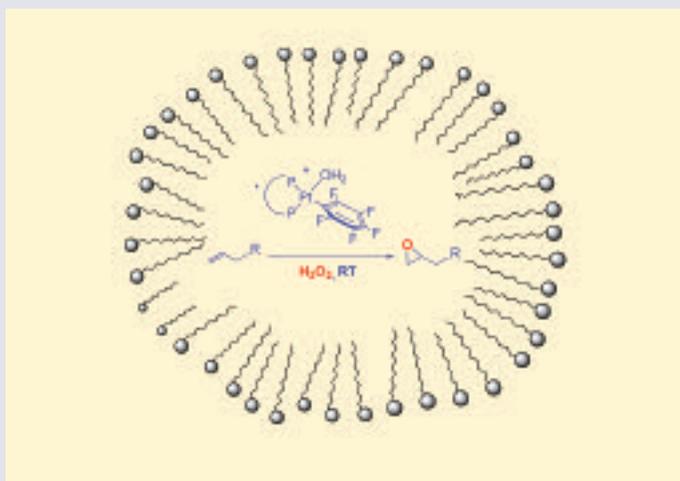


Fig. 7 - Rappresentazione schematica di una micella contenente reagente, ossidante, prodotto e catalizzatore

gando il complesso (2) come catalizzatore. È stato verificato che il miglior tensioattivo è un composto neutro come il Triton-X100 e, operando a temperatura ambiente con un carico di catalizzatore pari all'1%, si possono ottenere risultati del tutto confrontabili con quelli riportati in Tab. 2 e in qualche caso, come ad esempio nell'eossidazione del 4-metil-1-pentene, gli e.e. osservati sono superiori (effetto idrofobico) [10]. L'estrazione dei prodotti e del substrato non reagito avviene con pentano, il quale consente di mantenere in fase acquosa sia le micelle contenenti il catalizzatore che l'acqua ossigenata non reagita. Questo sistema apre la strada alla possibilità di riciclare il catalizzatore, un problema que-

sto che ha sempre limitato l'uso di catalizzatori omogenei nonostante le loro (spesso) eccezionali proprietà di attività e selettività. È stato infatti verificato nell'eossidazione enantioselettiva che la fase acquosa contenente il catalizzatore può essere riciclata più volte senza che vi sia, ciclo dopo ciclo, perdita di resa e di enantioselettività nel prodotto.

I mezzi micellari sono stati impiegati con successo anche in altre reazioni di ossidazione, quali la solfossidazione enantioselettiva di metilarilsolfuri con acqua ossigenata, impiegando come catalizzatori complessi idrossi a ponte di Pt chirali, omologhi di quelli indicati in Fig. 6, e usando come tensioattivo il sodio dodecilsolfato (SDS). Anche nella solfossidazione si ottengono e.e. che possono arrivare all'88% (Fig. 8); in qualche caso si osservano risultati migliori che nella corrispondente reazione condotta in fase organica (effetto idrofobico) [11]. Anche nella versione in fase acquosa dell'ossidazione enantioselettiva di Baeyer-Villiger di chetoni si è osservato che utilizzando complessi dicationici di Pt(II) del tipo  $[Pt(\text{binap})(\text{solv})_2](\text{OTf})_2$  e sempre SDS come tensioattivo ottimale è possibile dissimmetrizzare cicloesanonni meso-4-sostituiti ottenendo i corrispondenti lattoni con e.e. intorno all'85-90% (Fig. 8).

## Considerazioni sulle reazioni di ossidazione

Dagli studi sin qui presentati si possono trarre le considerazioni di carattere generale riportate di seguito.

Quest'ampia classe di complessi difosfinici di Pt(II) sono dei catalizzatori non casuali per la sintesi di prodotti di grande interesse per la chimica fine, quali epossidi, lattoni, solfossidi ecc., attraverso una vasta gamma di reazioni di ossidazione che impiegano acqua ossigenata come ossidante. Caratteristiche chiave di queste reazioni sono:

- i) la facile sintesi dei catalizzatori;
- ii) la loro alta attività in condizioni blande (temperatura ambiente, all'aria, nessun bisogno di purificare solventi e reagenti);
- iii) un basso carico di catalizzatore;
- iv) nessuna necessità di quantità sovrastechiometriche di ossidante in quanto quest'ultimo non viene mai consumato in reazioni laterali indesiderate;
- v) un'alta selettività verso il substrato;
- vi) una buona enantioselettività;
- vii) in alcuni casi, un'eccezionale regioselettività.

I catalizzatori possono essere usati in mezzi acquosi micellari, aprendo la strada al facile riciclo del catalizzatore, un problema generale quest'ultimo che affligge tutti i catalizzatori omogenei. Il carattere soft li rende insensibili all'acqua, un reagente che disat-

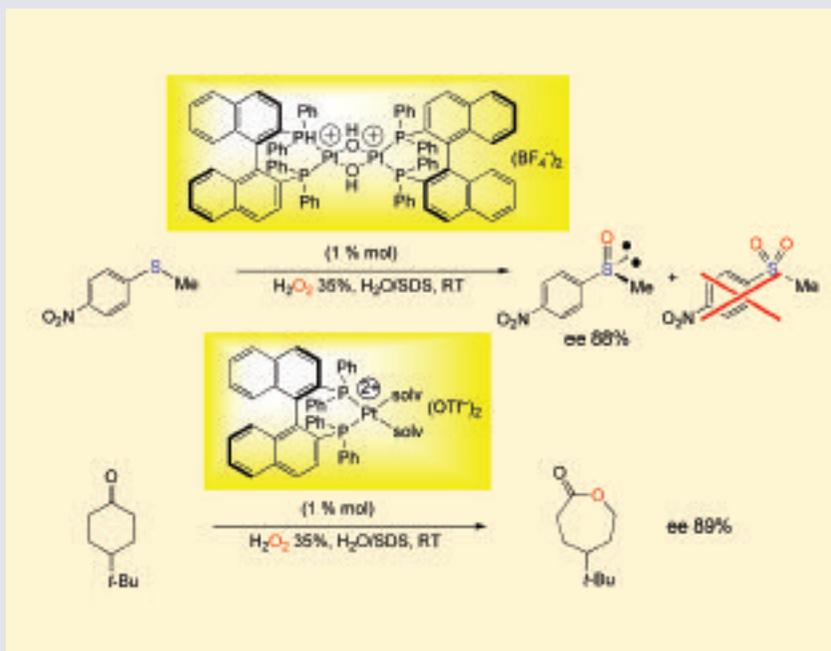


Fig. 8 - Solfossidazione enantioselettiva e ossidazione di Baeyer-Villiger enantioselettiva realizzate in sistemi acquosi micellari

tiva gli acidi di Lewis costituiti dai primi metalli di transizione, rendendo problematici sia l'uso di acqua ossigenata che la possibilità di utilizzare mezzi di reazione acquosi. La notevole acidità di Lewis di questi complessi consente ai substrati coordinati (alcheni, chetoni, ammine ecc.) di essere suscettibili di attacco nucleofilo invertendo la reattività tradizionale (ossidazione nucleofila vs. ossidazione elettrofila). Tutte le volte in cui sono stati usati gli omologhi complessi di palladio i risultati sono stati molto deludenti, soprattutto perché nell'ambiente di reazione fortemente ossidante essi decompongono molto rapidamente.

## Altre reazioni acido catalizzate

La generalità del carattere acido di Lewis di queste specie consente loro di essere utilmente impiegate come catalizzatori anche in reazioni più tradizionalmente catalizzate da sistemi acidi.

Un primo esempio è costituito dalle reazioni di acetalizzazione e tioacetalizzazione di aldeidi e chetoni. In Fig. 9 vengono mostrati alcuni risultati ottenuti impiegando come catalizzatore il complesso  $[(Pt(dppb)(\mu-OH))_2]^+$  [12].

Un secondo esempio è costituito dalla classica reazione di Diels-Alder, impiegando solventi complessi di Pt(II), come mostrato in Fig. 10. Questa reazione è stata studiata sia nella sua versione normale che in quella enantioselettiva. La reattività è sempre molto alta con un'elevata selettività nei confronti del prodotto endo. Come si vede gli eccessi enantiomerici ottenuti nella versione enantioselettiva sono abbastanza modesti e tuttavia significativi perché realizzati con dienofili molto semplici scarsamente capaci di legarsi al metallo in maniera rigida [13].

L'ultimo esempio è costituito dalle reazioni di isomerizzazione. Si è visto che complessi come quello mostrato in Fig. 11 sono in grado di isomerizzare facilmente allilbenzeni con una forte selettività nei confronti dell'isomero trans con possibili ricadute nella sintesi degli aromi.

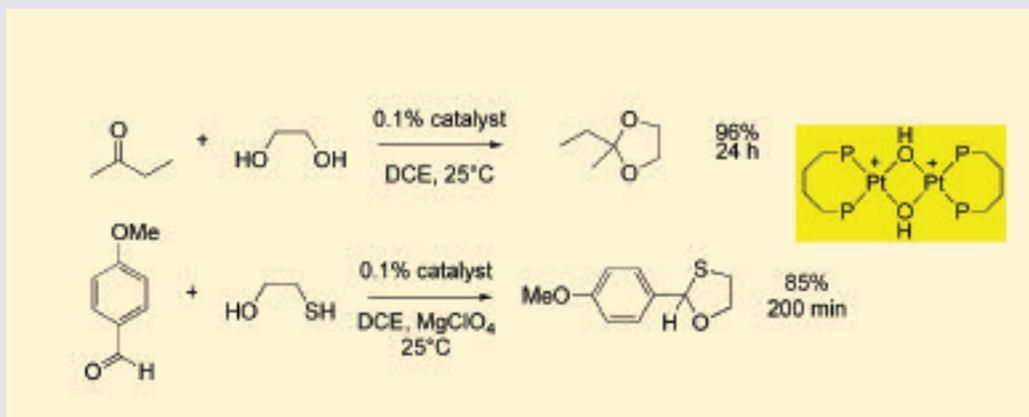


Fig. 9 - Acetalizzazione e tioacetalizzazione di aldeidi e chetoni catalizzate da complessi di Pt acidi di Lewis

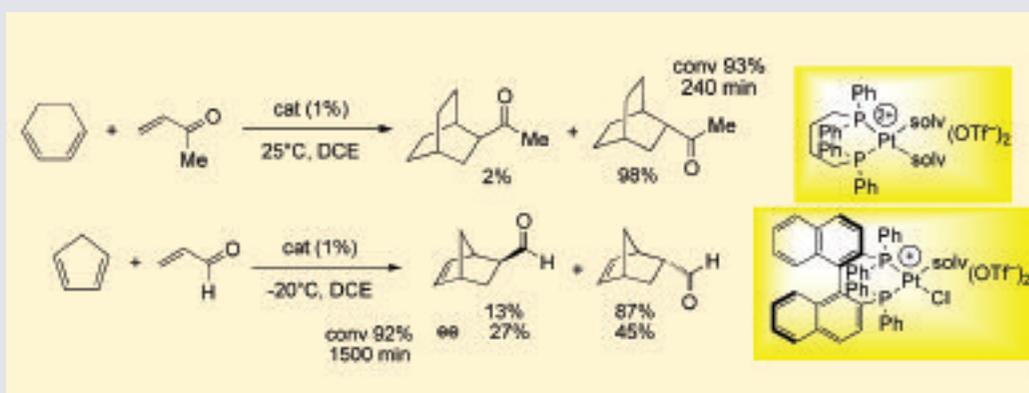


Fig. 10 - Reazioni di Diels-Alder catalizzate da complessi di Pt acidi di Lewis

## Perché sempre e solo platino?

I risultati qui presentati sono stati ottenuti impiegando quasi esclusivamente complessi di platino. D'altro canto le reazioni studiate sono state soprattutto reazioni di ossidazione. Si è già accennato allo scarso successo ottenuto quando vengono impiegati catalizzatori a base di Pd e questo risulta sorprendente, considerato che complessi di palladio vengono spesso impiegati come catalizzatori di ossidazione in processi industriali: un esempio per tutti è l'ossidazione di olefine a composti carbonilici (processo Wacker). Pertanto quanto qui discusso va decisamente controcorrente e sfata l'impressione (peraltro avvalorata da decenni di studi in chimica organometallica e catalisi omogenea) che il Pt sia semplicemente il fratello lento del Pd.

Per cercare di dare una risposta al quesito posto ci si può avvalere di alcune semplici considerazioni, probabilmente non esaustive, ma comunque sufficienti a fornire una chiave di interpretazione. Bisogna innanzi tutto considerare che il Pd, essendo uno ione più piccolo, dà origine, in complessi omologhi, ad una maggiore acidità rispetto al Pt e questo non è sempre un vantaggio, come visto in alcuni degli esempi presentati.

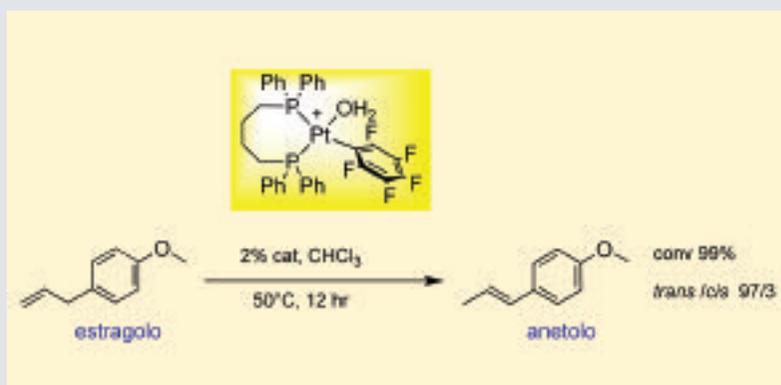


Fig. 11 - Isomerizzazione di allilbenzeni catalizzate da complessi di Pt acidi di Lewis

Inoltre i leganti coordinati al Pt sono meno labili. La possibilità di impiegare leganti fosfinici in reazioni di ossidazione con acqua ossigenata consente una modulazione fine ("fine tuning") delle proprietà elettroniche e steriche dei catalizzatori grazie alla grande varietà di leganti fosfinici disponibili, ma è di per sé abbastanza sorprendente. In effetti tutti i catalizzatori qui presentati si disattivano per effetto dell'ossidazione delle fosfine da parte dell'ossidante. Nel caso dei complessi di Pt il processo può essere molto lento se si sfrutta l'effetto chelante di una difosfina e soprattutto grazie alla scarsa labilità dei leganti coordinati. Con il Pd la maggiore labilità conduce ad un decadimento molto rapido del catalizzatore. Questa proprietà genera un'ulteriore complicazione nelle reazioni enantioselettive, dove la rigidità degli intermedi coinvolti è un fattore

determinante per ottenere elevate induzioni asimmetriche. Ad esempio, nella reazione di Diels-Alder presentata, l'attività catalitica di complessi omologhi di Pd è del tutto confrontabile con quella dei complessi di Pt. Tuttavia nella versione enantioselectiva delle reazioni il Pd fornisce e.e. molto più scarsi.

Infine i cammini di reazione, identificati mediante gli studi meccanicistici condotti, sono più favorevoli al platino che al palladio o ad altri metalli nobili. Molti anni fa quando abbiamo cominciato gli studi sulle reazioni di ossidazione con acqua ossigenata, abbiamo provato a vedere se la chimica coinvolta nelle reazioni con i complessi di Pt(II) poteva essere estesa ad altri centri  $d^8$  come Rh(I) o Ir(I). La facile reversibilità delle coppie redox Rh(I)/Rh(II) e Ir(I)/Ir(II) portava invariabilmente alla rapida decomposizione dell'ossidante. Oppure, nell'ossidazione di alcheni, la spiccata tendenza del Pd a dare,  $\beta$ -idruro eliminazione porta, nei rari casi in cui si è osservata una sia pur modesta reattività, alla formazione di metilchetoni piuttosto che epossidi. Analogamente, nell'isomerizzazione di alcheni con catalizzatori a base di platino si è visto che la reazione procede attraverso la formazione di un complesso idrurico che poi reagisce con l'alchene mediante spostamento idrurico 1,2 ("1,2-hydride shift"). Dal momento che i complessi di Pd isomerizzano gli alcheni attraverso la formazione di intermedi allilici, che sono inaccessibili sui substrati studiati, si osserva, come previsto, che tali complessi risultano in questi casi non attivi.

## Bibliografia

- [1] L. Vaska, *Science*, 1963, **140**, 809.
- [2] G. Strukul, *Topics in Catalysis*, 2002, **19**, 33.
- [3] *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, G. Chiusoli, P.M. Maitlis (Eds.), the Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006.
- [4] E. Pizzo *et al.*, *Organometallics*, 2006, **25**, 3056.
- [5] M. Colladon *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 7680.
- [6] M. Tokunaga *et al.*, *Science*, 1997, **277**, 936.
- [7] M. Colladon *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14006.
- [8] R.A. Michelin *et al.*, *Organometallics*, 2005, **24**, 1012.
- [9] M. Colladon *et al.*, *Green Chem.*, 2008, **10**, 793.
- [10] M. Colladon *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 797.
- [11] A. Scarso, G. Strukul, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1227.
- [12] E. Nieddu *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 6987; L. Battaglia *et al.*, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 621.
- [13] K. Pignat *et al.*, *Organometallics*, 2000, **19**, 5160.

## Soft Lewis Acids in Catalysis: All Roads Lead to Platinum

The properties of some Pd(II) and Pt(II) complexes are presented with a focus on their soft Lewis acid nature. Their scarce sensitivity to water makes their use particularly attractive as catalysts for a series of organic reactions with a large variety of synthetic applications under mild conditions and without special care (ordinary solvents, presence of air, room temperature). Oxidation reactions with hydrogen peroxide as oxidant (epoxidation, Baeyer-Villiger oxidation, sulfoxidation, N-oxidation) have been studied in detail, but other typically acid catalyzed processes have also been considered (acetalization and thioacetalization, Diels-Alder and hetero Diels-Alder, isomerization). In some cases these reactions have also been developed in water media.