



## Transformando la catálisis homogénea: cincuenta años del catalizador de Wilkinson

Ricardo R. Contreras\*, Eduardo Cardozo Villalba, Luis Osvaldo J. García Molina

Laboratorio de Organometálicos, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes,  
Núcleo Pedro Rincón Gutiérrez, La Hechicera, Mérida -5101 – Venezuela.

(\*) [ricardo@ula.ve](mailto:ricardo@ula.ve)

Recibido: 24/11/2017

Aceptado: 28/12/2017

<https://doi.org/10.53766/AVANQUIM/2017.12.02.01>

### Resumen

Sir Geoffrey Wilkinson es uno de los más famosos químicos inorgánicos y precursor en el área de la catálisis homogénea con metales de transición. Fue miembro de la Sociedad Real de Londres a título de FRS (en inglés, *Fellow of the Royal Society*) y recibió el premio Nobel de química en 1973 por su trabajo como pionero de la química de los compuestos organometálicos, especialmente los compuestos tipo sándwich derivados del ligando ciclopentadienilo. El trabajo científico de Wilkinson cubre muchos aspectos, pero es recordado especialmente por sus aportes al campo de la síntesis, caracterización, estudio de las propiedades estructurales y reactividad química de los compuestos organometálicos, incluyendo el ferroceno,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , y el catalizador que lleva su nombre, el clorotris(trifenilfosfina) rodio(I),  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Ph = fenilo,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Las aplicaciones que ha tenido el  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  en la hidrogenación de alquenos y alquinos, desde que entre 1965 y 1967 fue reportada su síntesis y caracterización, han sido extraordinarias, marcando un antes y un después en la historia de la catálisis homogénea. El presente artículo persigue colocar en perspectiva cincuenta años de historia del catalizador de Wilkinson y destacar, además de su importancia, otros aspectos fundamentales, así como las nuevas aplicaciones de este versátil compuesto.

**Palabras claves:** catalizador de Wilkinson; catálisis homogénea; rodio(I); trifenilfosfina

### Abstract

**Transforming the homogeneous catalysis: fifty years of Wilkinson's catalyst.** Sir Geoffrey Wilkinson is a famous inorganic chemist and precursor of homogeneous catalysis area. He was a Fellow of the Royal Society of London and received the Nobel Prize in chemistry in 1973 for his pioneer work in the chemistry of organometallic compounds, especially sandwich-type compounds with cyclopentadienyl ligand. Wilkinson's scientific work covered many aspects, but he is remembered for his contributions to synthesis, characterization and chemical reactivity properties of organometallic compounds, especially ferrocene,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , and the famous "Wilkinson's catalyst": chlorotris(triphenylphosphine)-rhodium(I),  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Ph = phenyl,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Between 1965 and 1967, was reported the synthesis and characterization of Wilkinson's catalyst, and the use in selective hydrogenation of alkenes and alkynes with excellent results. The chemical versatility of the Wilkinson's catalyst marks a new era in the history of homogeneous catalysis. This article examines fifty years of Wilkinson's catalyst history, emphasizing its importance, some fundamental aspects as well as its new applications.

**Keywords:** Wilkinson's catalyst; Homogeneous catalysis; Rhodium (I); Triphenylphosphine.

### Introducción

El científico británico Sir Geoffrey Wilkinson<sup>1</sup> (1921 – 1996), es uno de los más famosos químicos inorgánicos y, por derecho propio, uno de los precursores del área de la catálisis homogénea con metales de transición. Fue miembro de la Sociedad Real a título de FRS (en inglés, *Fellow of the Royal Society*) y recibió, junto a Ernst Otto Fischer (1918-2007), el premio Nobel de Química en 1973 por su trabajo en la química de los compuestos organometálicos, especialmente los compuestos tipo sándwich derivados del ligando ciclopentadienilo ( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ), los metallocenos tipo ferroceno<sup>2</sup>,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . Entre las grandes contribuciones que Wilkinson

hizo a la química inorgánica, destacan sus aportes al campo de la síntesis, caracterización, estudio de las propiedades, estructura y reactividad de una gran cantidad de compuestos organometálicos<sup>3</sup>, de coordinación<sup>4</sup>, y el catalizador que lleva su nombre, el clorotris(trifenilfosfina)-rodio(I),  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Ph = fenilo,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) (Fig. 1), un complejo plano-cuadrado de rodio(I),  $d^8$ , de 14 electrones, coordinativamente insaturado. Otra contribución fundamental de Wilkinson la hizo junto a F. Albert Cotton<sup>5</sup> (1930-2007), organizando sistemáticamente la información publicada en el campo de la química inorgánica descriptiva en el famoso libro texto de referencia *Advanced Inorganic Chemistry*<sup>6</sup>, con seis ediciones entre 1962 y 1999 y numerosas traducciones.

El catalizador de Wilkinson<sup>7</sup>, reportado por primera vez en 1965, fue resultado de las investigaciones realizadas por el grupo de investigadores del *Imperial College of London*, encabezada por el propio Wilkinson, y desde que entre 1966 y 1967 se reportó su síntesis, caracterización y propiedades catalíticas, ha tenido un sinnúmero de aplicaciones, comenzando por la hidrogenación de olefinas<sup>8</sup>. Sin lugar a dudas, el catalizador de Wilkinson, ha marcado un antes y un después en la historia de la catálisis homogénea.

El presente artículo persigue colocar en perspectiva cincuenta años de historia del catalizador de Wilkinson y destacar, adicionalmente, algunos aspectos fundamentales así como las nuevas aplicaciones que han sido reportadas a lo largo de estas cinco décadas.

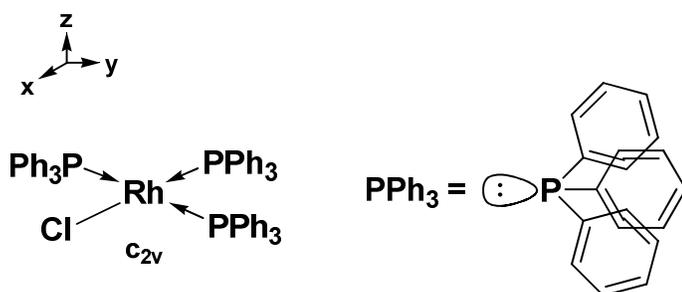


Fig. 1: Representación de la estructura de Lewis del catalizador de Wilkinson clorotris(trifenilfosfina)rodio(I),  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  (Ph = fenilo,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), con un entorno  $\text{C}_{2v}$  para el átomo de rodio(I)

### Síntesis del catalizador de Wilkinson

El catalizador de Wilkinson fue descubierto de forma serendípica a mediados de la década de 1960 por Fred Jardine<sup>9</sup>, un estudiante de doctorado de Sir Geoffrey Wilkinson. Jardine estaba tratando de sintetizar el complejo octaédrico tricloro-tris-trifenilfosfina rodio(III),  $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ , a partir de la reacción de  $\text{RhCl}_3$  trihidratado y un exceso de trifenilfosfina en reflujo de etanol; sin embargo, obtuvo invariablemente el complejo plano-cuadrado de rodio(I)  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , debido a que el exceso de fosfina actuó como un agente reductor, pasando de rodio(III),  $\text{d}^6$ , a rodio(I),  $\text{d}^8$  y siguiendo la reacción<sup>10</sup>:



Luego de obtener el novedoso resultado, comenzó el proceso de caracterización e investigación de la reactividad química de este novedoso compuesto<sup>11</sup>.

Normalmente, el  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  es sólido cristalino de color rojo oscuro, aunque a veces se obtienen cristales de color anaranjado, que corresponde a otro polimorfo. En 1977, Bennett y Donaldson reportaron la estructura de rayos X de ambos polimorfos<sup>12</sup> (Fig. 2).

La primera propiedad reportada para el  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  fue la

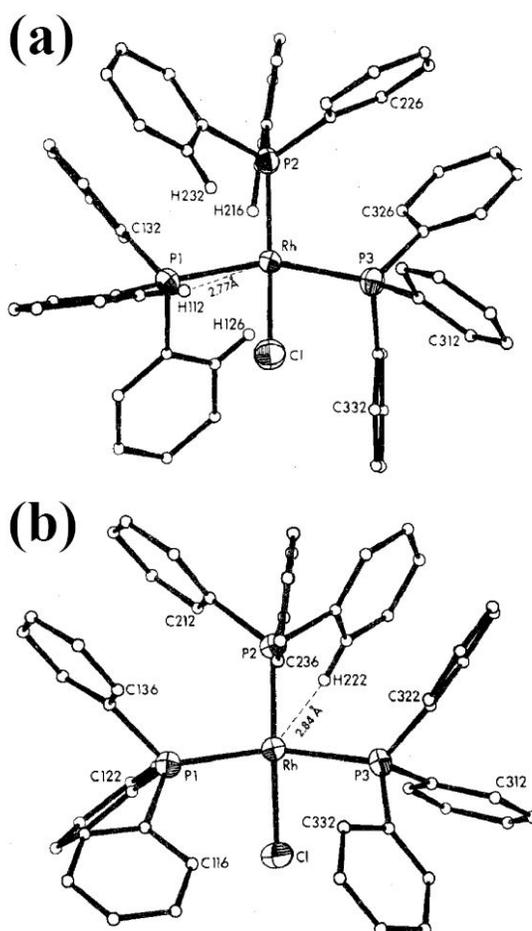


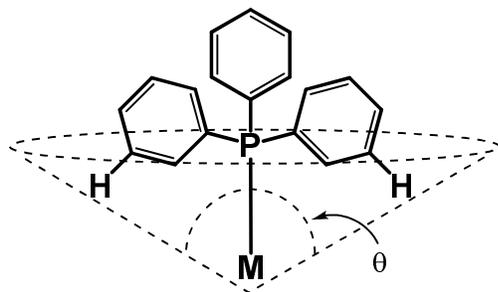
Fig. 2: Diagramas de ORTEP para la estructura del catalizador de Wilkinson: (a) forma roja y (b) forma anaranjada<sup>12</sup>.

actividad catalítica hacia la hidrogenación de olefinas<sup>13</sup>, y su excelente actividad y selectividad en medio homogéneo hacen que siga vigente en la actualidad y se venda comercialmente como un reactivo para síntesis química (números de referencia: (a) *Chemical Abstracts* (CAS): 14694-95-2; (b) *Aldrich*: 20,503-6; (c) *Merck Index*: 12,2226; (d) *Strem* 45-0650).

Es necesario señalar que para mediados de la década de 1960 las fosfinas se perfilaban como un ligando de mucho interés en química de coordinación, especialmente por las propiedades que podían suministrar a los complejos de metales de transición. En general, los ligandos confieren características estéricas y electrónicas que pueden ser de provecho al hacer uso de un compuesto de coordinación como catalizador<sup>14</sup>, especialmente en catálisis homogénea. De allí el interés que existía, entre los químicos inorgánicos, por explorar todas las posibilidades que las fosfinas podían aportar. La trifenilfosfina,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , es un ligando fosforado que se caracteriza por ser un donador  $\sigma$  y aceptor  $\pi$ , y se encuentra asociada con los fosfitos ( $\text{P}(\text{OR})_3$ ) y, por pertenecer el fósforo al grupo 15 de la tabla periódica, está también relacionada con las arsinas ( $\text{AsR}_3$ ), las estibinas ( $\text{SbR}_3$ ) y las bismutinas ( $\text{BiR}_3$ ), en lo que se refiere a su química de coordinación. La fuerza con la cual una fosfina

puede llegar a ser un donador  $\sigma$  o un aceptor  $\pi$ , está gobernada por los grupos sustituyentes. Si se trata de grupos alquilo ( $R =$  alquilo), es un buen donador  $\sigma$ , pero un pobre aceptor  $\pi$ , tomando en cuenta que la retrodonación (que utilizaría los orbitales "d" vacíos del fósforo), no es tan efectiva como la que se observa en el monóxido de carbono (que utiliza los orbitales  $\pi^*$ ). Por otro lado, si el sustituyente es un halógeno como el grupo fluoruro, la diferencia de electronegatividades entre el fósforo y el flúor hace que la  $PF_3$  resulte un pobre donador  $\sigma$ , mientras que sería un mejor aceptor  $\pi$ , comparable al CO.

En las fosfinas tipo  $PR_3$ , el impedimento estérico está fuertemente asociado con la naturaleza del grupo alquilo sustituyente. De esta manera, la trifenilfosfina,  $PPh_3$ , o la triterbutilfosfina,  $P^tBu_3$ , están mucho más impedidas estéricamente que la trimetilfosfina,  $PMe_3$ , o la trietilfosfina,  $PEt_3$ . La naturaleza del impedimento estérico en las fosfinas se puede evaluar utilizando el ángulo de cono de Tolman<sup>15</sup>, el cual considera a la fosfina enlazada o coordinada a un centro metálico. En tal sentido, el "cono" tiene como origen (vértice) al átomo metálico y engloba, por ejemplo, a la  $PPh_3$  tomando como límite la superficie de van der Waals de los hidrógenos de fenilo.



**Fig. 2:** Representación esquemática del ángulo de cono de Tolman ( $\theta$ ), para una fosfina tipo  $PPh_3$  y considerando como referencia el enlace  $M-P$  igual a  $2,28 \text{ \AA}$ .

Dependiendo del ángulo de cono de Tolman que posea la fosfina, se verá favorecido o no el ingreso de sustratos a la esfera del complejo metálico, un factor que va a modular la reactividad del sistema cuando el complejo  $M(PR_3)_n$  actúa como catalizador homogéneo, como en el caso de la actividad catalítica del catalizador de Wilkinson<sup>16</sup>.

En las reacciones de hidrogenación, emblemáticas para  $RhCl(PPh_3)_3$ , el ligando espectador es el cloruro, mientras que las trifenilfosfinas deben entrar y salir de la esfera de coordinación, a fin de dar paso a la adición oxidativa del hidrógeno y la coordinación del sustrato y, finalmente, la eliminación reductiva del producto.

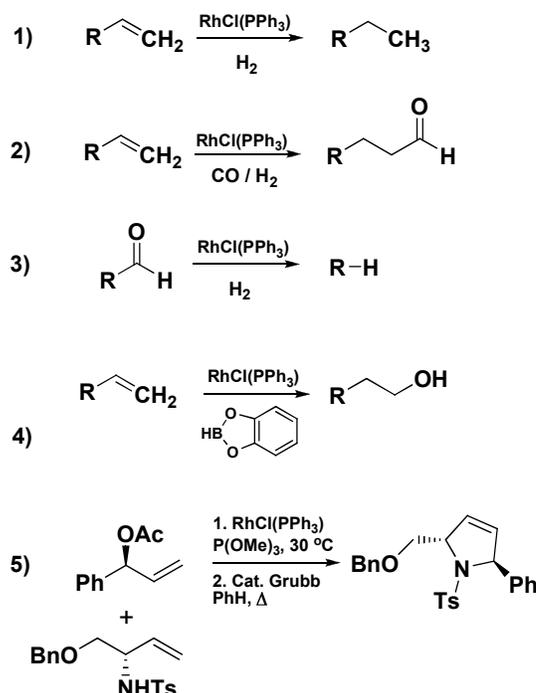
En el catalizador del Wilkinson, la labilidad de la fosfina opuesta al cloruro es consistente con el "efecto trans"<sup>17</sup>; luego, la naturaleza de la fosfina y los efectos estéricos y electrónicos son determinantes en la hidrogenación catalítica de los sustratos.

El cloruro en la esfera de coordinación del catalizador de Wilkinson, tiene como origen el  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ , el cual sirve de punto de partida en la síntesis del complejo. El cloruro es un orientador de "efecto trans" superior a la  $PPh_3$ , razón por la cual, durante el ciclo de hidrogenación catalítica, permanece labilizando la posición trans-, y motorizando la salida de la fosfina, con entrada del solvente.

### Principales aplicaciones del catalizador del Wilkinson

El  $RhCl_3(PPh_3)_3$  es un excelente catalizador para la rápida hidrogenación homogénea, a 1 atm de presión de hidrógeno y temperatura ambiente, de una gran cantidad de olefinas compuestos olefínicos<sup>11</sup>, comenzando por 1-hepteno, ciclohexeno y 1-hexeno, entre otros. Uno de los aspectos más llamativos del catalizador de Wilkinson es que se puede ser utilizado en condiciones de reacción suaves<sup>9</sup>.

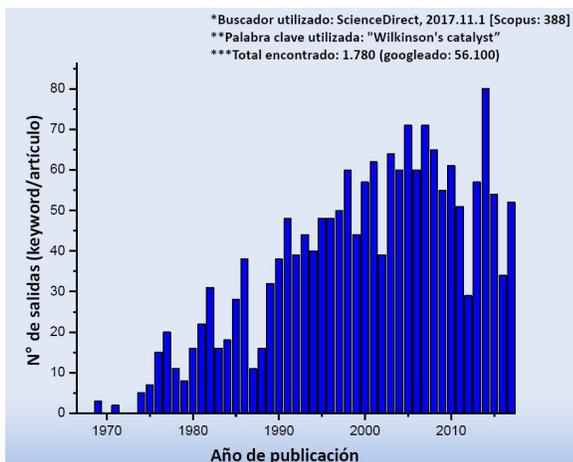
Es un excelente catalizador en las reacciones de descarboxilación de aldehídos<sup>18</sup>, hidroboración de olefinas<sup>19</sup>. También se obtienen buenos en el acoplamiento cruzado de alcoholes con aldehídos<sup>20</sup>, en reacciones sustitución regio- y estereoselectivas de alcoholes alílicos<sup>21</sup>, y su acoplamiento con olefinas<sup>22</sup>, carboxilación altamente selectiva de olefinas cíclicas<sup>23</sup>. Así mismo, cataliza la reacción de Heck con ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados<sup>24</sup> y la  $\alpha$ -acilación de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturada<sup>25</sup>. Igualmente produce la activación del enlace C-H en reacciones de cicloisomerización<sup>26</sup> y algunas reacciones de cicloadición  $[2+2+2]$ <sup>27</sup>. Fue el primer catalizador que podía trabajar a un ritmo comparable al mejor catalizador heterogéneo, y con una cinética muy favorable a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión de dihidrógeno.



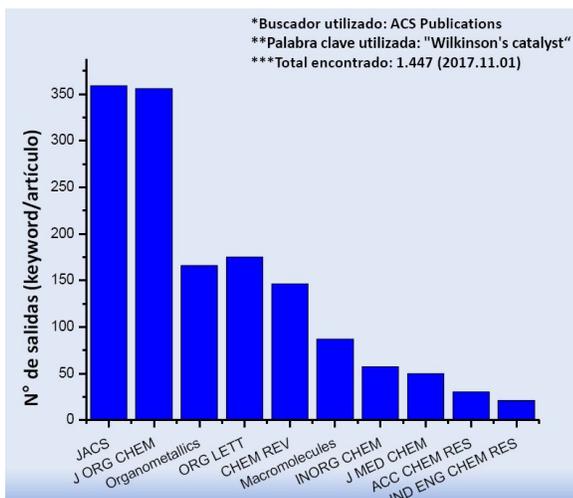
**Fig. 3:** Algunas reacciones típicas utilizando el catalizador de Wilkinson<sup>18-25</sup>.

## Nuevas aplicaciones del catalizador de Wilkinson

A partir las excelentes ventajas reportadas para el  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  en reacciones catalíticas en fase homogénea, a través del tiempo se vienen estudiando una serie de nuevas aplicaciones en diversos campos, que van desde la catálisis hasta la nanotecnología. El número de posibles aplicaciones químicas que se pueden derivar a partir del catalizador del Wilkinson se puede inferir a partir del número de artículos de investigación que se basan o se inspiran en este compuesto (Fig. 3 y 4). También se contabilizan varias patentes que utilizan directamente este versátil catalizador<sup>28</sup>.



**Fig. 4:** Número de citas, entre 1966 y 2016, utilizando como palabra clave “*Wilkinson's catalyst*”, en la plataforma *Science Direct*. Total encontrado: 1780.

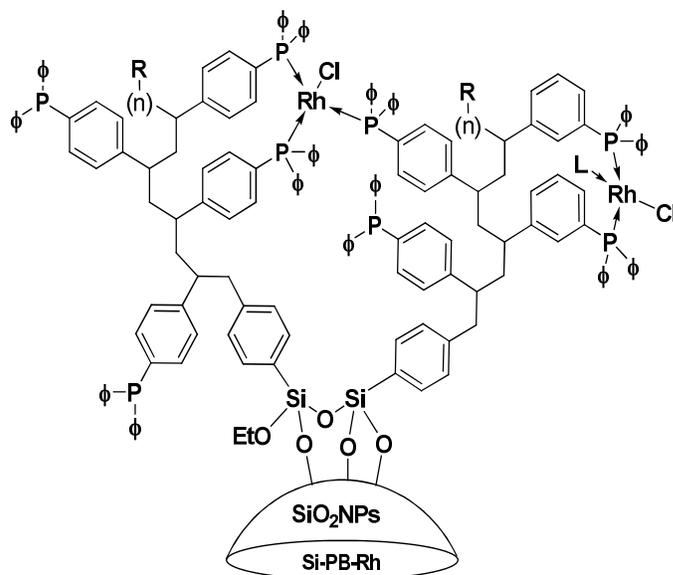


**Fig. 5:** Número de citas, entre 1966 y 2016, utilizando como palabra clave “*Wilkinson's catalyst*”, en publicaciones de *American Chemical Society*. Total encontrado: 1447.

El catalizador de Wilkinson no escapa a las nuevas tendencias en el área de la catálisis. Una ellas en la heterogenización de los catalizadores homogéneos, que se basa en anclar los catalizadores homogéneos sobre materiales mesoporosos, a fin de generar nuevos catalizadores híbridos que combinan las ventajas del catalizador homogéneo y la estabilidad del

heterogéneo. En este sentido, se han preparado nuevos catalizadores anclando el catalizador de Wilkinson sobre materiales mesoporosos de diverso tipo como gel de sílice, montmorillonita<sup>29</sup>, SBA-3<sup>30</sup>, SBA-15<sup>31</sup>, carbón activado<sup>32</sup> y alúmina<sup>33</sup>. En este último caso, la especie catalíticamente activa se forma por la sustitución de una trifenílfosfina por un polioxometalato con estructura Keggin como el ácido tungstosilícico, que se usa como ligando de anclaje, y le confiere efectos estéricos distintivos y características electrónicas particulares.

El catalizador de Wilkinson también ha sido anclado en nanopartículas de sílica (SiNPs), utilizando como ligando de anclaje un polímero que tiene como monómero el 4-difenilfosfina estireno, se trata del politrifenílfosfina-etileno (PTPPE). A partir de este material y de  $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  se obtuvo un nuevo catalizador tipo Wilkinson<sup>34</sup> (Fig. 5) donde el rodio se une a las cadenas laterales del polímero. Este nuevo compuesto presentó excelente actividad en la hidrogenación de olefinas.



**Fig. 5:** Catalizador de Wilkinson anclado sobre nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2\text{NPs}$ ) modificada con un politrifenílfosfina como ligando de anclaje<sup>34</sup> ( $\phi = \text{C}_6\text{H}_5$ ).

En el campo de la catálisis bifásica, el catalizador de Wilkinson fue de los primeros en ser utilizados incorporando en la esfera de coordinación trifenílfosfinas sulfonadas, que le brinda hidrosolubilidad. De esta manera, en el sistema bifásico se tiene al catalizador en la fase acuosa y a los sustratos y productos en la fase orgánica. Uno de los primeros sistemas probados fue la reducción de  $\text{CO}_2$  a ácido fórmico con  $\text{RhCl}(\text{mTPPTS})_3$  ( $\text{mTPPTS}$  = sal sódica de la meta-trifenílfosfinatrisulfonada), y se obtuvo un TON de 3439 en 12 h en un sistema  $\text{H}_2\text{O}/\text{dimetilamina}$ <sup>35</sup>. La hidrogenación de  $\text{CO}_2$  ha sido varias veces comprobada con el catalizador de Wilkinson<sup>36</sup>, una reacción que tiene una enorme importancia desde el punto de vista de la química verde<sup>37</sup>.

El catalizador de Wilkinson se ha utilizado en un nuevo e interesante campo para la química de coordinación, el área de la nanoquímica, que toma en consideración, por ejemplo, los nanotubos de carbono. La formación de complejos de metales de transición con nanotubos sirve de base para las aplicaciones en nanoquímica, y es una forma de alterar (o controlar) las propiedades electrónicas y mecánicas de los nanotubos y similares. En este caso en particular, se obtuvieron buenos resultados en la hidrogenación de olefinas con nanotubos de carbono modificados con  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>38</sup>.

En esta misma área, pero utilizando como soporte una triarilfosfina porosa (MOF), se han podido preparar complejos de rodio(I) por metalación postsintética del MOF, los cuales presentaron una excelente actividad en la hidrosililación de cetonas y alquenos, la hidrogenación de alquenos y la borilación del enlace C-H en arenos<sup>39</sup>. Estos catalizadores MOF, reciclables y reutilizables, superaron a sus homólogos homogéneos, probablemente a través de la estabilización de los intermedios metal- $\text{PR}_3$ , evitando las reacciones de desproporción y otras reacciones que compiten con la reacción deseada en los ciclos catalíticos.

Por otro lado, se ha propuesto la síntesis de un catalizador tipo Wilkinson con una fosfina nidocarborano: POBOP-H (POBOP = 1,7-OP(*i*-Pr)<sub>2</sub>-*m*-carboranilo)<sup>40</sup>. La adición oxidativa de yodobenceno a (POBOP)( $\text{PPh}_3$ )Rh(I), dio como resultado un complejo de 16 electrones (POBOP)(Ph)IRh(III), con un enlace rodio-boro muy tenso, el primer complejo B-carboranil-aril-metal, capaz de activar en enlace B-H con transferencia de grupo arilo.

También se ha realizado la síntesis de un análogo fluorado del catalizador de Wilkinson,  $\text{RhF}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>41</sup>, encontrando que la geometría y su comportamiento en solución son muy similares a los del catalizador de Wilkinson. Sin embargo, a diferencia del  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , el análogo fluorado presentó reactividad hacia el enlace C-Cl, muy inerte en los cloroarenos no activados. La activación del enlace Ph-Cl incluye la transferencia de flúor del metal a un ligando de fosfina y evidentemente la transferencia de fenilo de la fosfina al rodio para producir un intermedio de  $\sigma$ -fenilrodio rico en electrones.

El catalizador de Wilkinson tiene muchas aplicaciones en el campo de la química fina, y existen numerosas reacciones quimioselectivas de sustratos de interés significativo como los dicarboxilos<sup>42</sup>, carboacilación de quinolinas<sup>43</sup>, o la síntesis total de fármacos derivados de productos naturales como el guanacastepeno A<sup>44</sup>, landomicina A<sup>45</sup>, solo por mencionar algunos ejemplos.

El área de los fluidos supercríticos el catalizador de Wilkinson también viene siendo utilizado y se han reportado una serie de estudios cinéticos en la hidrogenación de 1-octeno y ciclohexeno utilizando un catalizador tipo Wilkinson soportado en un copolímero de fluoroacrilato, usando dióxido de

carbono supercrítico ( $\text{scCO}_2$ )<sup>46</sup>. Las reacciones se investigaron a 50 °C y 120 °C, y presiones que oscilan entre 172 y 241 bar, con resultados aceptables para la hidrogenación y la isomerización. En este mismo orden de ideas, se han utilizado polímeros, especialmente resinas de intercambio iónico (Amberlite®), a fin de soportar el catalizador de Wilkinson, que es utilizado en reacciones de hidrogenación asistidas por radiación microondas<sup>47</sup>.

No se puede dejar de mencionar la inmovilización del catalizador de Wilkinson en nanopartículas de óxido de hierro recubiertas de gel de sílice, que generan un novedoso material con interesantes propiedades magnéticas<sup>48</sup>. El sistema preparado tiene una alta eficiencia catalítica para desarrollar las reacciones de Suzuki-Miyaura y Miyaura-Michael en solución de etanol-agua. Un alto rendimiento, el uso de solventes con baja toxicidad y la posibilidad de hacer una separación aprovechando las propiedades magnéticas del catalizador, permiten enmarcan este sistema dentro de las tecnologías de la química verde.

En el campo de la química computacional siguen publicándose estudios acerca del catalizador de Wilkinson y sus mecanismos de actuación en los ciclos catalíticos (ciclos del Tolman). Estudios pioneros en el área con teorías Hartree-Fock, contribuyeron a esclarecer el perfil energético del ciclo catalítico de la hidrogenación de una olefina simple<sup>49</sup>, mientras que más recientes, se contabilizan estudios más complejos utilizando el funcional de la densidad (DFT/B3LYP) para la cicloadición [2+2+2] de acetileno y  $\text{C}_{60}$  catalizada por el catalizador Wilkinson<sup>50</sup>.

## Conclusiones

La publicación hace cincuenta años de la síntesis y caracterización del clorotris(trifenilfosfina)rodio(I),  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  o “catalizador de Wilkinson”, marca un punto de inflexión en la catálisis homogénea con metales de transición, pues su excelente actividad catalítica en reacciones de hidrogenación y carbonilación de alquenos y otros sustratos de interés significativo, permiten el desarrollo de un gran número de aplicaciones en el área de la química fina. La relevancia del catalizador de Wilkinson se ha mantenido en el tiempo, y en los últimos lustros se han reportado nuevas aplicaciones en el campo de los nanomateriales o la nanoquímica. Por esta razón, se puede reiterar que la versatilidad de este compuesto seguirá vigente y sus aportes continuarán, pues queda mucha investigación por hacer, especialmente si tomamos en cuenta los postulados de la química verde, en lo que respecta a la masificación del uso de reacciones catalíticas que impliquen menos desechos y óptimos indicadores de economía atómica, a fin de alcanzar mejores niveles de eficiencia y eficacia en el uso y manejo de materias primas, que permitan hacer realidad los planteamientos del gran paradigma del desarrollo sostenible.

## Referencias

1. E Abel. Sir Geoffrey Wilkinson 1921-1996. In Memoriam. **Inorganic Chemistry**, **35**(26), 7463-7464 (1996).
2. G Wilkinson, M Rosenblum, MC. Whiting, RB Woodward. The structure of iron bis-cyclopentadienyl. **J. Am. Chem. Soc.**, **74**(8), 2125-2126 (1952).
3. RH Crabtree. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 6th Edition. Hoboken, New Jersey; John Wiley & Sons, Inc. (2014).
4. V Bhatt. Essentials of Coordination Chemistry. London: Academic Press (2016).
5. B Fontal. F. Albert Cotton, un químico inorgánico de altura. In Memoriam. **Avances en Química**, **2**(1), 7 (2007).
6. (a) FA Cotton, G Wilkinson, CA Murillo, M Bochmann. Advanced Inorganic Chemistry, Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc.: New York (1999). (b) FA Cotton, G Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry, First Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York (1962).
7. (a) FH Jardine, JA Osborn, G Wilkinson, GF. Young. **Chemistry & Industry** (London), 560 (1965). (b) JF Young, JA Osborn, FH Jardine, G Wilkinson. Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts **J. Chem. Soc., Chemical Communications** (London), 131-132 (1965).
8. ZX Giustra, JSA Ishibashi, S-Y Liu. Homogeneous metal catalysis for conversion between aromatic and saturated compounds. **Coordination Chemistry Review**, **314**, 134-181 (2016).
9. FH Jardine. Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I): Its chemical and catalytic reactions. **Prog. Inorg. Chem.**, **28**, 63-202 (1981)
10. JA Osborn, G Wilkinson. Tris( triphenylphosphine)halorhodium(I). **Inorganic Synthesis**, **10**, 67 (1967).
11. (a) JA Osborn, FH Jardine, JF Young, G Wilkinson. 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. **J. Chem. Soc. A**, 1711-1732 (1966). (b) DN Lawson, J A Osborn, G Wilkinson. Interaction of tris(triphenylphosphine)chlororhodium(I) with iodomethane, methylallyl, and allyl chloride. **J. Chem. Soc. A**, 1733-1736 (1966).
12. MJ Bennett, PB Donaldson. Crystal and molecular structure of the orange and red allotropes of chlorotris(triphenylphosphine)rhodium(I). **Inorganic Chemistry**, **16**, 655-660 (1977).
13. (a) FH Jardine, JA Osbron, G Wilkinson. Further studies on the homogeneous hydrogenation of olefins using tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) catalysts. **J. Chem. Soc. A**, 1574-1578 (1967). (b) S Montelatici, A van der Ent, JA Osborn, G Wilkinson. Further studies on the homogeneous hydrogenation of olefins by use of tris(tertiary phosphine)-chlororhodium(I) complexes. **J. Chem. Soc. A**, 1054-1058 (1968).
14. M Stradiotto, RJ Lundgren. Ligand Design in Metal Chemistry: Reactivity and Catalysis. Hoboken, New Jersey; John Wiley & Sons, Inc. (2016).
15. (a) CA Tolman. Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis. **Chemical Review**, **77**(3), 313-348 (1977). (b) DS Coll, AB Vidala, JA Rodríguez, E Ocando-Mavárez, R Añez, A Sierraalta. 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**, **436**(1), 163-168 (2015).
16. D Evans, JA Osborn, G Wilkinson. Hydroformylation of Alkenes by Use of Rhodium Complex Catalyst. **J. Chem. Soc.**, **33**(21), 3133-3142 (1968).
17. L Lee. Angular Overlap Model Approach to Explain the Trans Effect in  $d^8$  Square Planar Metal Complexes. **J. Chemical Education**, **71**(8), 644-645 (1994).
18. JM O'Connor, J Ma. Metal-catalyzed decarbonylation of primary aldehydes at room temperatura. **J. Organic Chemistry**, **57**(19), 5075-5077 (1992).
19. K Burgess, MJ Ohlmeyer. Transition-metal promoted hydroborations of alkenes, emerging methodology for organic transformations. **Chemical Review**, **91**, 1179-1191 (1991).
20. SY Zhang, YQ Tu, ChA Fan, M Yang, FM Zhang. A RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> co-promoted direct C-C cross-coupling of alcohols at  $\beta$ -position with aldehydes. **Tetrahedron Letter**, **50**, 4178-4181 (2009).
21. PA Evans, JE Robinson. Regioselective Rh-Catalyzed Allylic Amination/Ring-Closing Metathesis Approach to Monocyclic Azacycles: Diastereospecific Construction of 2,5-Disubstituted Pyrrolines. **Organic Letter**, **1**, 1929-1931 (1999)
22. DY Lee, ChW Moon, ChH. Jun. Synthesis of Aliphatic Ketones from Allylic Alcohols through Consecutive Isomerization and Chelation-Assisted Hydroacylation by a Rhodium Catalyst. **J. Organic Chemistry**, **67**, 3945-3948 (2002).
23. M Zhang, L Zhu, X Ma, M Dai, D Lowe. Carboxylate-Directed Highly Stereoselective Homogeneous Hydrogenation of Cyclic Olefins with Wilkinson's Catalyst. **Organic Letter**, **5**(9), 1587-1589 (2003).
24. G Zou, Z Wang, J Zhu, J Tang. Rhodium-catalyzed Heck-type reaction of arylboronic acids with  $\alpha,\beta$ -unsaturated esters: tuning  $\beta$ -hydrogen elimination vs. hydrolysis of alkylrhodium species. **Chemical Communications**, 2438-2439 (2003).
25. KS Satoshi, Y Rie, Y Shizuka, O Atsushi, TM Omote, I Kumadaki, A Ando. Direct Synthesis of 1,3-Diketones by Rh-Catalyzed Reductive  $\alpha$ -Acylation of Enones. **Organic Letter**, **10**, 2405-2408 (2008)
26. C Aissa, A Fürstner. A Rhodium-Catalyzed C-H Activation/Cycloisomerization Tandem. **J. Am. Chem. Soc.**, **129**, 14836-14837 (2007).
27. MS Taylor, TM Swager. Triptycenediols by Rhodium-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition. **Organic Letter**, **9**, 3695-3697 (2007).

28. (a) E Arstad. Method for the preparation of [<sup>18</sup>F] fluoroalkylhalides. Hammersmith Imanet Limited. **Patent US8614360** (2013). (b) F Khachik, Y Liu, H Showalter. Process for the preparation of alpha- and beta-cryptoxanthin. **Patent EP1678-111A4** (2006). (c) A Abbott, W Eltringham, M Nicola. Hydrogenation in supercritical C1-4 fluorinated hydrocarbons. Advanced Phytonics Limited. **Patent EP1503973A2** (2005). (d) RJ Lyons. Catalytic hydrogenation to remove gas from x-ray tube cooling oil. General Electric Company. **Patent US6632970** (2003). (e) RJ Lyons. Catalytic hydrogenation to remove gas from x-ray tube cooling oil. General Electric Company. **Patent US6123456** (2000). (f) AA Oswald, TG Jermansen, AA Westner, I-D Huang. Trihydrocarbyl silyl substituted alkyl diaryl phosphine transition metal complexes and their use as homogeneous isomerization hydroformylation catalysts. Exxon Research and Engineering Co. **Patent US4451673** (1984). (g) CM Bartish, LJ Hayes. Heterogeneous catalyst supports. Air Products and Chemicals, Inc. **Patent US4325834** (1982). (h) FE Roberts, VJ Grenda. Removal of metal catalysts from process streams. Merck & Co., Inc. **Patent EP0059616A1** (1982). (i) M Arai, T Inoue, S Sato. Organosilicon compound and process for preparing the same. Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. **Patent US4652661** (1986).
29. MM Taqui Khan, SA Samad, MRH Siddiqui, HC Bajaj, G Ramachandriah. Formation of a rhodium(II) monohydrido complex derived from Wilkinson's complex RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in the interlamellar spaces of montmorillonite and catalytic hydrogenation of cyclohexene. **Polyhedron**, **10**(23-24), 2729-2736 (1991).
30. A Grunberg, X Yeping, H Breitzke, G Buntkowsky. Solid-State NMR Characterization of Wilkinson's Catalyst Immobilized in Mesoporous SBA-3 Silica. **Chemistry - A European Journal**, **16**, 6993 - 6998 (2010).
31. P Li, S Kawi. Dendritic SBA-15 supported Wilkinson's catalyst for hydroformylation of styrene. **Catalysis Today**, **131**, 61-69 (2008).
32. M Pérez-Cadenas, LJ Lemus-Yegres, MC Román-Martínez, C Salinas-Martínez de Lecea. Immobilization of a Rh complex derived from the Wilkinson's catalyst on activated carbon and carbon nanotubes. **Applied Catalysis A**, **402**, 132-138 (2011).
33. SK Tanielyan, RL Augustine, N Marin, G Alvez. Anchored Wilkinson Catalyst. **ACS Catalysis**, **1**(2), 159-169 (2011).
34. S Abdhussain, H Breitzke, T Ratajczyk, A Grunberg, M Srour, D Arnaut, H Weidler, U Kunz, HJ Kleebe, U Bommerich, J Bernarding, T Gutmann, G Buntkowsky. Synthesis, Solid-State NMR Characterization, and Application for Hydrogenation Reactions of a Novel Wilkinson's-Type Immobilized Catalyst. **Chemistry - A European Journal**, **20**, 1159 - 1166 (2014).
35. F Gassner, W Leitner. Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid Using Water-Soluble Rhodium Catalysts. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 1465-1466 (1993).
36. (a) Y Inoue, Y Sasaki, H Hashimoto. Synthesis of Formates from Alcohols, Carbon Dioxide, and Hydrogen Catalysed by a Combination of Group VIII Transition-Metal Complexes and Tertiary Amines. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, 718-719 (1975). (b) Y Inoue, H Izumida, Y Sasaki, H Hashimoto. Catalytic Fixation of Carbon Dioxide to Formic Acid by Transition-Metal Complexes Under Mild Conditions. **Chemistry Letters**, **5**, 863-864 (1976).
37. M Lancaster. Green chemistry. Cambridge UK: Royal Society of Chemistry (2002).
38. S Banerjee, SS Wong. Structural Characterization, Optical Properties, and Improved Solubility of Carbon Nanotubes Functionalized with Wilkinson's Catalyst. **J. Am. Chem. Soc.**, **124**, 8940-8948 (2002).
39. T Sawano, Z Lin, D Boures, B An, Ch Wang, W Lin. Metal-Organic Frameworks Stabilize Mono(phosphine)-Metal Complexes for Broad-Scope Catalytic Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, **138**, 9783-9786 (2016).
40. BJ Eleazer, MD Smith, DV Peryshkov. Metal- and Ligand-Centered Reactivity of meta-Carboranyl-Backbone Pincer Complexes of Rhodium. **Organometallics**, **35** (2), 106-112 (2016).
41. VV Grushin, WJ Marshall. The Fluoro Analogue of Wilkinson's Catalyst and Unexpected Ph-Cl Activation. **J. Am. Chem. Soc.**, **126**, 3068-3069 (2004).
42. H Lebel, M Davi, and GT Stokłosa. Transition-Metal-Catalyzed Chemoselective Methylenation of Dicarboxyl Substrates. **J. Organic Chemistry**, **73**, 6828-6830 (2008).
43. GT Hoang, DJ Walsh, KA McGarry, CB Anderson, CJ Douglas. Development and Mechanistic Study of Quinoline-Directed Acyl C-O Bond Activation and Alkene Oxyacylation Reactions. **J. Organic Chemistry**, **82**, 2972-2983 (2017).
44. M Mandal, H Yun, GB Dudley, S Lin, DS. Tan, SJ Danishefsky. Total Synthesis of Guanacastepene A: A Route to Enantiomeric Control. **J. Organic Chemistry**, **70**, 10619-10637 (2005).
45. X Bugaut, X Guinchard, E Roulland. Synthesis of the Landomycinone Skeleton. **J. Organic Chemistry**, **75**, 8190-8198 (2010).
46. R Flores, ZK Lopez-Castillo, I Kani, JP Fackler, A Akgerman. Kinetics of the Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Olefins in Supercritical Carbon Dioxide Using a Fluoroacrylate Copolymer Grafted Rhodium Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **42**, 6720-6729 (2003).
47. B Desai, TN Danks. Thermal- and microwave-assisted hydrogenation of electron-deficient alkenes using a polymer-supported hydrogen donor. **Tetrahedron Letters**, **42**, 5963-5965 (2001).
48. R Nejat, A Mahjoub. Magnetically water-dispersible and recoverable rhodium organometallic catalyst derived from Wilkinson's catalyst for promoting organic reactions. **Applied Organometallic Chemistry**, 1-8 (2016).
49. N Koga, C Daniel, J. Han, X Fu, K. Morokuma. Potential energy profile of a full catalytic cycle of olefin hydrogenation by the Wilkinson catalyst. **J. Am. Chem. Soc.**, **109**, 3455-3456 (1987).
50. A Artigas, A Lledó, A Pla-Quintana, A Roglans, M Solà. A Computational Study of the Intermolecular [2+2+2] Cycloaddition of Acetylene and C<sub>60</sub> Catalyzed by Wilkinson's Catalyst. **Chemistry - A European Journal**, **23**, 15067-15072 (2017).