

005072

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

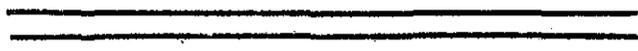
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

1
1ej.



2



DECLANACION DE NITRILOS

INFORME DE TRABAJO

QUE PRESENTA EL QUIMICO

HERMILO GOÑI CEDEÑO

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

EN LA ESPECIALIDAD DE QUIMICA INORGANICA



México, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

EL PRESENTE TRABAJO SE DESARROLLO
EN EL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA -
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE -
MEXICO , CON AYUDA ECONOMICA DEL -
CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TEC -
NOLOGIA..

LA DIRECCION DEL TRABAJO ESTUVO A
CARGO DEL DOCTOR JACOBO GOMEZ -
LARA , A QUIEN EXPRESO MI PROFUNDO
AGRADECIMIENTO..

Hago patente mi sincero agradecimiento a los
integrantes del jurado de examen de grado

DR., JUAN MANUEL FERNANDEZ

DR., HUGO TORRENS MIGUEL

DRA., NORA BARBA BERHENS

M., EN C., DIANA CRUZ VALVERDE

M., EN C., JOSE ANTONIO CHAMIZO

y al Secretario Académico de la División de
Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias
Químicas de la U. N. A. M.

DR., ANDONI GARRITZ RUIZ

por las atenciones y ayuda que me brindaron.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A MIS PADRES Y HERMANOS

CON PROFUNDO CARIÑO

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

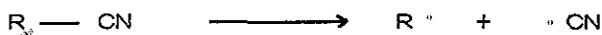
- \emptyset = grupo fenilo
- Et = grupo etilo
- Pr = grupo propilo
- Ac⁻ = ión acetato
- acac⁻ = ión acetilacetato
- R = grupo alquilo
- Np⁻ = ión naftalenuro
- THF = tetrahidrofurano
- HMPA = triamida hexametil fosfórica
- Me = grupo metilo

P R E F A C I O

La reacción de decianación de nitrilos para la obtención de los hidrocarburos correspondientes ocurre en dos pasos:

- 1o. Eliminación del grupo ciano por la ruptura (homolítica o heterolítica) del enlace entre este grupo y el grupo alquilo o arilo:

Ruptura homolítica:



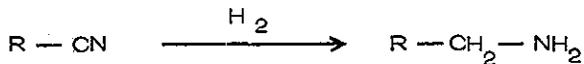
Ruptura heterolítica:



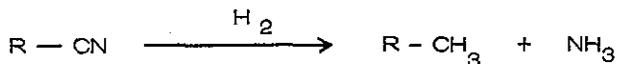
- 2o. Hidrogenación del grupo o ión alquil o aril para formar el hidrocarburo correspondiente:



La reactividad de los nitrilos determinada por el triple enlace del grupo ciano, favorece las reacciones de reducción por adición de hidrógeno sobre el triple enlace para la formación de las aminas correspondientes:



En algunos casos la reducción del nitrilo ocurre con pérdida de amoníaco:



TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

En contraste con estas reacciones , la reacción de decianación que involucra la eliminación del grupo ciano demuestra la versatilidad de estos compuestos en cuanto a reactividad química.

La importancia de la reacción de decianación se debe a que -- constituye una nueva ruta para la síntesis de diversos compuestos -- orgánicos. Los estudios sobre decianación reportados hasta la fecha son pocos y recientes. En el presente trabajo se describen algunas -- técnicas de decianación de nitrilos y se reportan los resultados obteni dos de un estudio de la reacción de decianación de varios nitrilos en presencia del compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ (trisacetil -- acetonato cobalto III).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Pag.
<u>INTRODUCCION</u>	1
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
Preparación de Coacac_3	25
Reacción de decianación	25
<u>RESULTADOS</u>	
Determinación del rendimiento de decianación con diferentes nitrilos	29
Determinación de la relación óptima de reactivos	30
Determinación de las condiciones óptimas de reacción	31
Estudio cinético	33
<u>DISCUSION</u>	35
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	50

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCION

Los nitrilos son compuestos orgánicos caracterizados por el grupo funcional $\text{—C}\equiv\text{N}$: ("nitrilo" o "ciano"). Por su versatilidad reactiva tienen gran importancia como intermediarios en reacciones de síntesis orgánicas, como la preparación de aminas aromáticas, alcaloides, prostaglandinas, etc. Los nitrilos se pueden preparar por diversos métodos, como los siguientes:^{1,2,3}

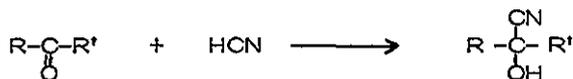
A). Sustitución Nucleofílica :



R = grupo alquilo

$\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

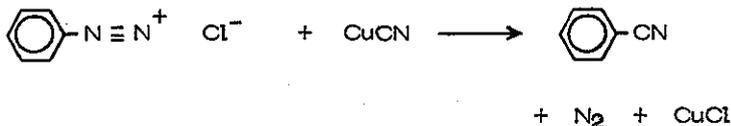
B). Adición de HCN (ácido cianhídrico) a aldehídos y cetonas:



R, R' = grupos alquilo

(cianhidrina)

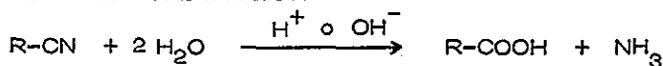
C). A partir de sales de diazonio:
(para preparar nitrilos aromáticos)



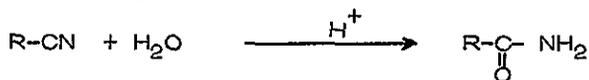
La presencia del triple enlace en el grupo ciano determina las propiedades químicas de los nitrilos, favoreciendo las reacciones de adición sobre el triple enlace^{1,2,3}, ejemplos:

A). Reacciones de hidrólisis

a) Hidrólisis total a ácidos:

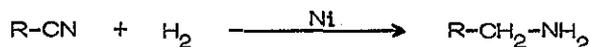


b) Hidrólisis parcial a amidas:

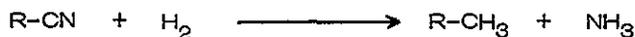


B). Reacciones de reducción

a). Reducción a aminas:



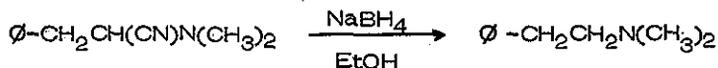
b) Reducción a hidrocarburos:



La reducción puede ocurrir por acción de un catalizador metálico como níquel o por agentes reductores como sodio o hidruro de litio y aluminio.

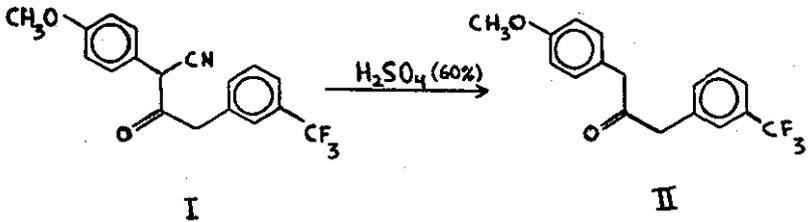
La principal importancia de la reacción de decianación se debe a su aplicación en la síntesis de compuestos orgánicos, como ejemplos se pueden citar los siguientes:

1. Preparación de aminas aromáticas por decianación de α -aminonitrilos.⁴ La decianación en este proceso se efectúa por reacción de los α -aminonitrilos con $NaBH_4$:



2. Hidrólisis ácida de nitrilos en la preparación de piridinonas⁵,

ejemplo:



I = α-(4-metoxifenil)-γ-(α,α,α-trifluoro m-tolil) aceto -- nitrilo.

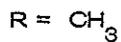
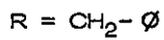
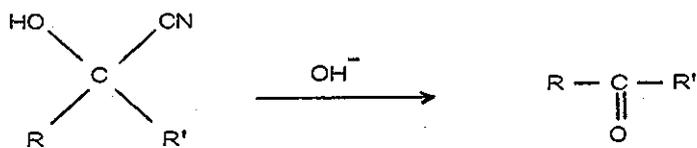
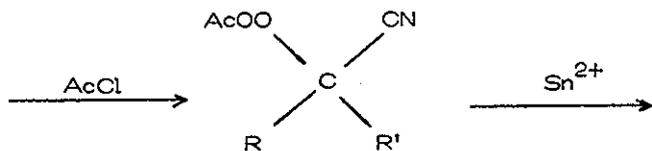
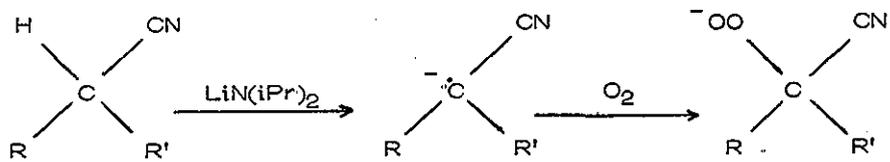
II = 1-(4-metoxifenil)-3-(α,α,α-trifluoro m-tolil) 2-panona.

Rendimiento: 61%

3. Preparación de cetonas por reacciones de decianación^{17,20}

Estas reacciones son pasos importantes en la síntesis de prostaglandinas⁶ y en síntesis asimétrica de alcaloides⁷.

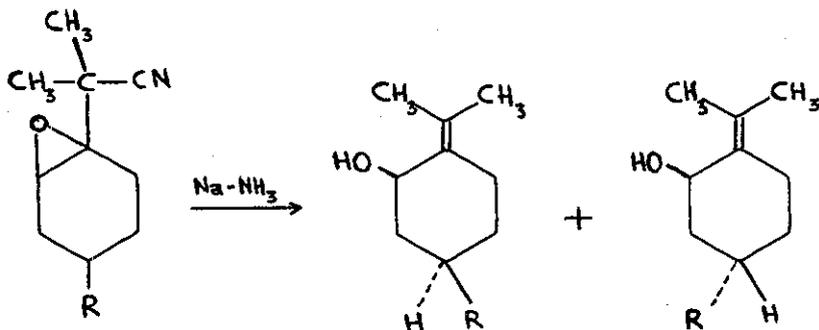
En el esquema siguiente se muestra un ejemplo de esta aplicación:



Rendimiento: 82 %

4. Preparación de alcoholes insaturados por decianación de β, γ -epoxinitrilos⁸ (esquema 2)

ESQUEMA 2



R = CH₃ o H

Rendimiento : 87 %

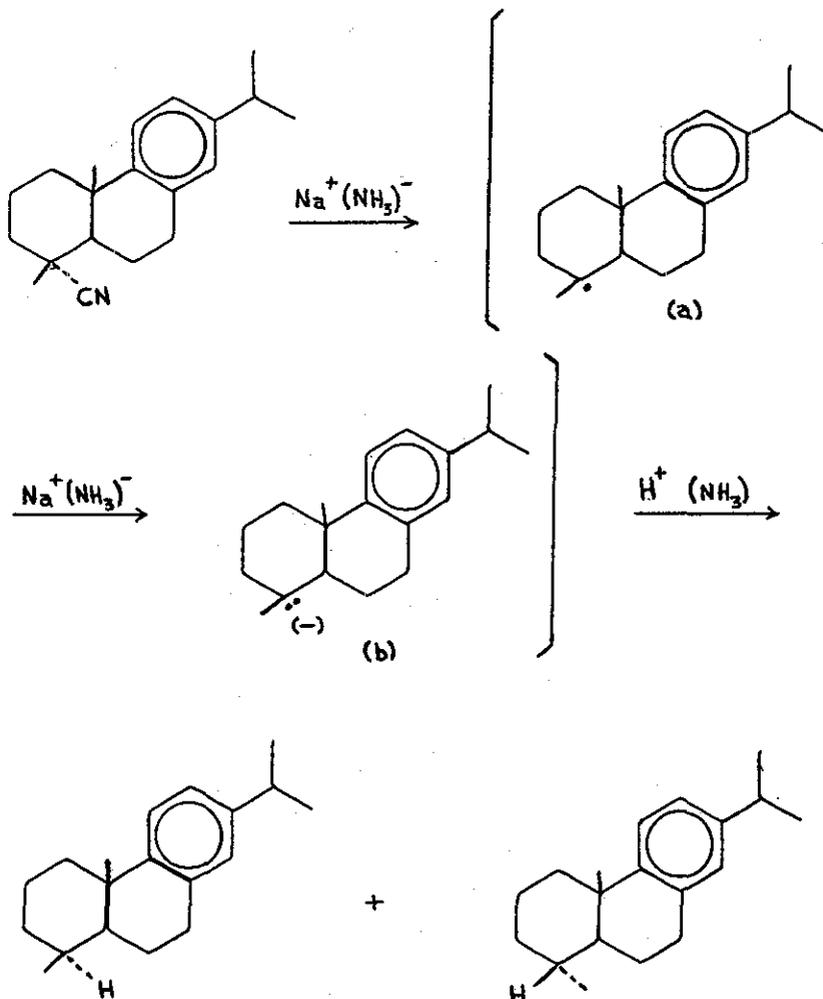
Las principales técnicas que se han empleado para lograr la —
decianación de nitrilos son:

- I. Decianación reductiva con NaBH_4 ^{7,8}
- II. Decianación reductiva mediante sistemas de electrones solvatados.
 - a) Sistemas reductores como Na-NH_3 ^{8,9,10,11,12,20}
 - b) Por ruptura electroquímica del enlace R — CN ¹³
- III. Decianación reductiva en presencia de titanoceno ¹⁶ ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Ti}_2$) ^{14,15}
- IV. Decianación reductiva en presencia del compuesto de coordinación
 $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (trisacetilacetonato fierro III).
- V. Decianaciones oxidativas. ¹⁷

A continuación se describen algunas de las técnicas mencionadas y se hace una comparación de los resultados obtenidos.

La técnica más usada para la eliminación del grupo ciano consiste en la decianación reductiva mediante sistemas de electrones solvatados.

En 1967, Arapakos reporta la preparación de Δ ^{5,7,14(13)}-abietatrieno ¹⁰ (compuesto II del esquema 3) por decianación reductiva de dehidroabietonitrilo (compuesto I del esquema 3), que involucra la reacción de nitrilos terciarios con sistemas de electrones solvatados como se muestra en el siguiente esquema:



Disolvente = NH_3

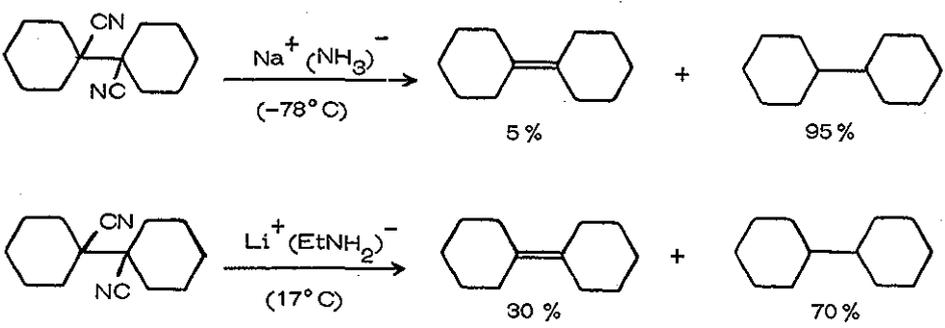
Rendimiento : 95 - 97 %
(mezcla de los isómeros)

Arapakos propone un mecanismo de reacción (esquema 3) --- basado en estudios anteriores de reacciones por transferencia de elec--- trones de radicales aniónicos con halogenuros orgánicos^{18,19} Sugiere , que en la conversión de I a II, ocurre una transferencia de dos electro_{ne}s. En un primer paso se rompe heterolíticamente el enlace R — CN perdiéndose ión cianuro y formándose un radical libre (a) por la trans--- ferencia de un electrón al grupo hidrocarburo. Posteriormente se forma un carboanión (b) por la transferencia de un segundo electrón al grupo hidrocarburo; finalmente el carbanión es protonado por el disolvente , - formándose el producto II.

En pruebas realizadas para la decianación del nitrilo (I) con - amida de sodio en amoníaco líquido se observó muy poca conversión del nitrilo.

Cuando se tienen dos grupos nitrilo vecinos en un compuesto, el producto obtenido resulta ser una mezcla de compuestos saturados e in- saturados¹⁰, ejemplo:

ESQUEMA 4



En otro trabajo¹¹, Arapakos reporta la reacción de nitrilos con sistemas de electrones solvatados como un nuevo método para la determinación cuantitativa de nitrilos terciarios, basado en los altos rendimientos obtenidos en la decianación de estos compuestos como se muestra en la siguiente tabla:

TABLA 1

NITRILO	SISTEMA REDUCTOR	PRODUCTO	RENDIMIENTO (% PRODUCTO)
trifenilacetoni-trilo	Na-NH ₃	trifenilmetano	90 - 96
	Na-O ₂	trifenilmetano	90 - 96
difeni-lacetoni-trilo	Na-NH ₃	difenilmetano	76
		difeniletilamina	11
fenilacetoni-trilo	Na-NH ₃	tolueno	90
benzoni-trilo	Na-NH ₃	benceno	60
tris(p-dimetilamino fenil)acetoni-trilo	Na-NH ₃	tris(p-dimetilamino fenil)metano	93
1,4-ciclohexano dicarboni-trilo	Li-EtNH ₂	ciclohexano	49
		2-metilpentano	37
		3-metilpentano	14
tridecanoni-trilo	Li-EtNH ₂	dodecano	35
		tridecilamina	65

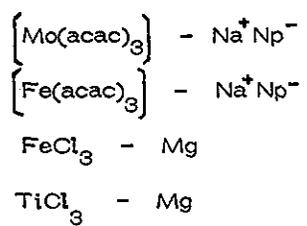
En otro trabajo¹³, Arapakos reporta una forma diferente de provocar la ruptura del enlace R — CN involucrando sistemas de electrones solvatados que se forman al generar electrones por medios electroquímicos en etildiamina anhidra.

La decianación de dehidroabietonitrilo, cicloheptilcianuro y --
n-octilnitrilo producen correspondientemente:

- dehidroabieteno
- cicloheptano
- n-heptano

Los rendimientos obtenidos en la conversión de nitrilos van de
60 a 80 % aproximadamente..

Van Tamelen reporta en 1971, un estudio sobre reacciones de --
fijación de nitrógeno ¹⁴, promovidas por metales de transición en combi
nación con agentes reductores, simulando las reacciones enzimáticas -
en que interviene la enzima nitrogenasa (la cual contiene fierro y molib-
deno) en la reducción de nitrógeno molecular, y de sustratos orgánicos
como ión cianuro, nitrilos e isonitrilos. Al estudiar la reducción del --
acetónitrilo encontró que se eliminaba el grupo ciano. También observó
decianación con el sustrato ciclohexanonitrilo empleando como sistemas
reductores:



1)

En un trabajo posterior¹⁵, Van Tamelen y colaboradores reportan un estudio más particular sobre la reacción de decianación de nitrilos promovida por metales de transición, empleando diferentes nitrilos y combinaciones metal de transición — agente reductor. Los rendimientos obtenidos por los autores se presentan en la tabla 2.

TABLA 2

R — CN R	SISTEMA REDUCTOR	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
metil	Fe(acac) ₃ -Na	metano	98
terbutil	Fe(acac) ₃ -Na	isobutano isobutileno	58 40
ciclopentil	Fe(acac) ₃ -Na	ciclopentano	77
Δciclohexenil	Fe(acac) ₃ -Na	ciclohexeno	80
Δciclohexenilmetil	Fe(acac) ₃ -Na	1-metilciclohexeno	43
alil	Fe(acac) ₃ -Na	propileno	40
fenil	Fe(acac) ₃ -Na	benceno	46
1,1-dicianobiciclohexil	Fe(acac) ₃ -Na	biciclohexenil	76
bencil	Fe(acac) ₃ -Na	tolueno	56

continúa.....

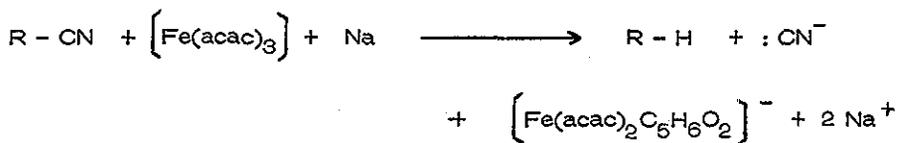
TABLA 2

n-octil	$\text{Fe}(\text{acac})_3 - \text{Na}$	octano	100
n-octil	$\text{TiCl}_3 - \text{Mg}$	octano	2.5
n-octil	$\text{FeCl}_3 - \text{Mg}$	octano	5.0
n-octil	$\text{CoCl}_2 - \text{Mg}$	octano	3.5
n-octil	$\text{Fe}(\text{acac})_3 - \text{Mg}$	octano	0- 0.5
n-octil	$\text{Fe}(\text{acac})_3 - \text{Zn}$	octano	0
n-octil	$\text{Mo}(\text{acac})_3 - \text{Na}$	octano	14-71

Nota: Relación compuesto de metal de transición - agente reductor 1:2

Como se puede observar en la tabla anterior, los mejores rendimientos fueron logrados con $\text{Fe}(\text{acac})_3 - \text{Na}$. El autor menciona que el n-octilnitrilo se reduce a n-octano con titanoceno¹⁶ sin utilizar agente reductor pero se obtienen menores rendimientos que con el sistema $\text{Fe}(\text{acac})_3 - \text{Na}$.

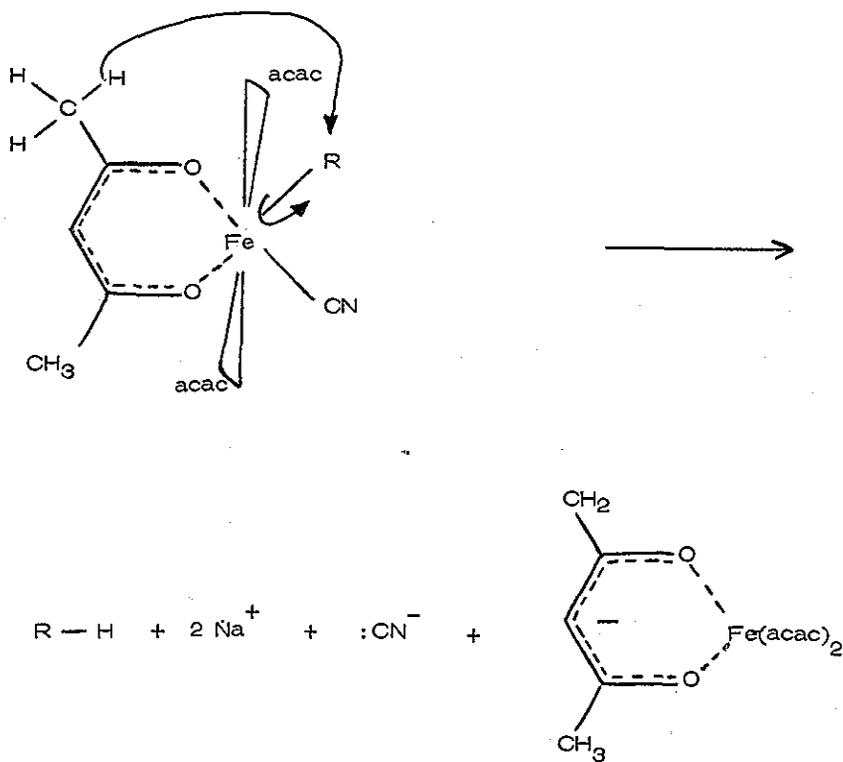
La reacción que proponen Van Tamelen y colaboradores en el proceso de decianación es la siguiente:



para la cual sugieren dos mecanismos posibles de reacción, que se presentan en el esquema 5.

ESQUEMA 5

Mecanismo I :

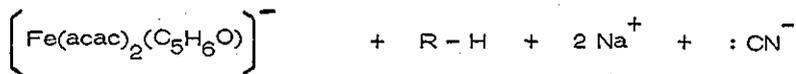
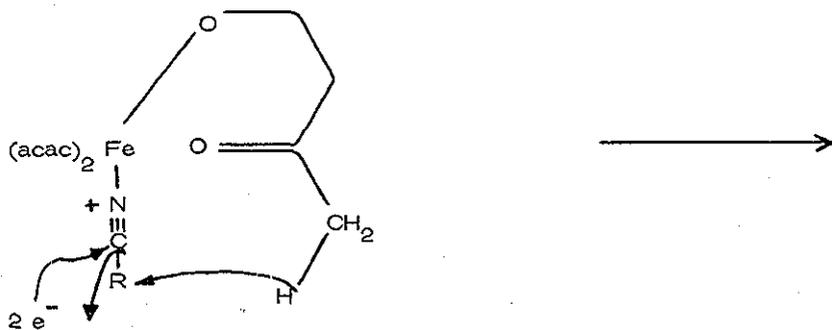
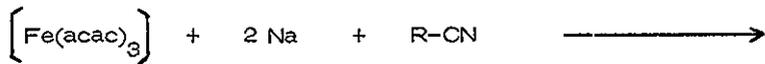


continúa

continuación

ESQUEMA 5

Mecanismo II

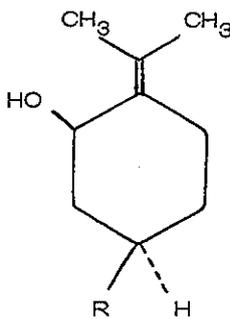
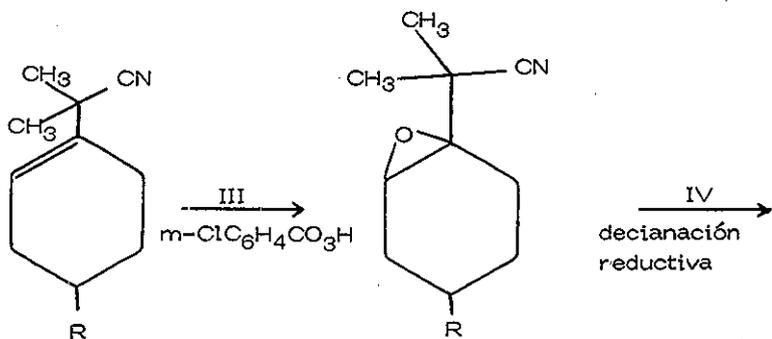
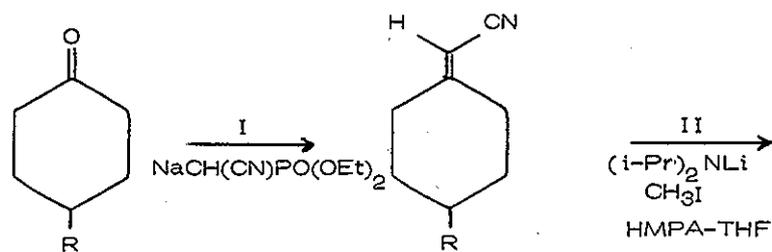


En 1975, Marshall reporta una nueva técnica para la preparación de alcoholes β -isopropilidenos⁸, como resultado de estudios en la síntesis de sesquiterpenos naturales. La técnica consiste en los siguientes pasos: (ver esquema 6)

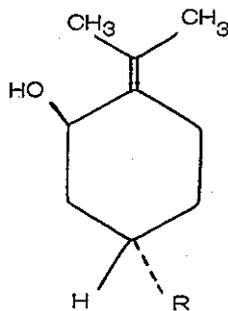
- I. Condensación de cetonas con dietilsodiocianometilfosfato ($\text{NaCH}_2(\text{CN})\text{PO}(\text{OEt})_2$) para la obtención de β - γ nitrilos.
- II. Alquilación del nitrilo con yoduro de metilo.
- III. Epoxidación del nitrilo insaturado con ácido *m*-cloroperoxibenzóico ($m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$).
- IV. Decianación reductiva del epóxinitrilo.

La decianación reductiva de los β - γ epóxinitrilos la efectuó siguiendo la técnica de Arapakos¹¹, obteniendo un rendimiento del 90 % aproximadamente. En la preparación de 2-isopropilenciclohexanol y 4-isopropiliden 3-hexenol, reporta rendimientos de 44 y 55 % respectivamente.

ESQUEMA 6



cis - pulegol



trans - pulegol

R = CH₃

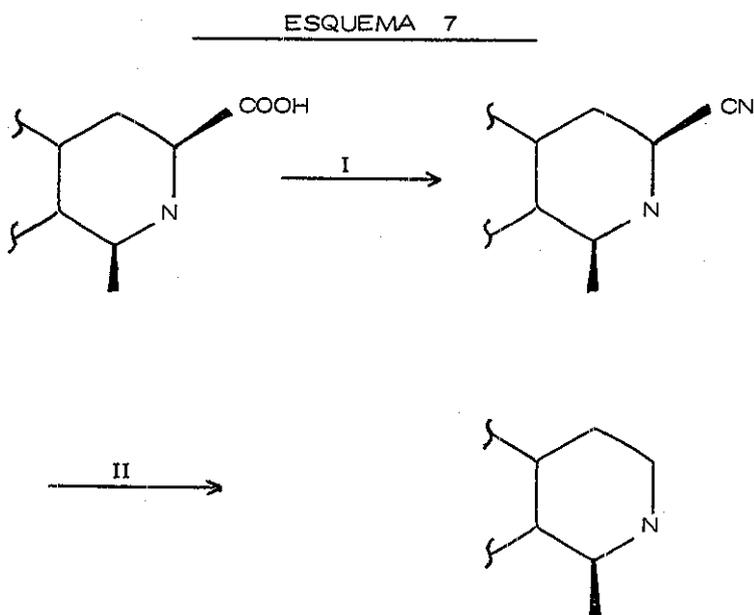
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Yamada reporta en 1976, una síntesis de alcaloides ópticamente - activos⁹, en la que participa una reacción de decianación. El autor estudia la síntesis de algunos alcaloides de isoquinolina e indol asimétricos, de tipo biogénico, a partir de L-3- (3,4- dihidróxifenil) alanina ---- (L -dopa) y L- triptofano.

El paso clave en esas síntesis consiste en la descarboxilación del α - aminoácido. Una forma de eliminar al grupo carboxilo es la siguiente: (ver esquema 7).

I. Conversión del α -aminoácido en α - aminonitrilo.

II. Decianación reductiva del α -aminonitrilo.



La decianación reductiva del intermediario α -aminonitrilo la ---
 efectúa el autor con sodio disuelto en una mezcla amoníaco líquido- THF,
 siguiendo la técnica de Arapakos¹¹. En la siguiente tabla se presentan -
 los resultados obtenidos:

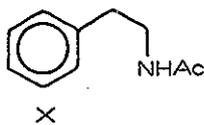
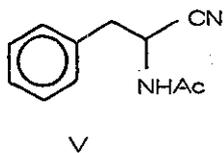
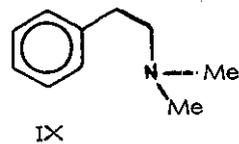
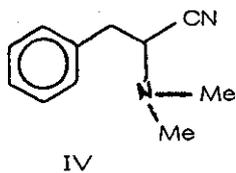
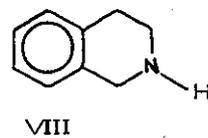
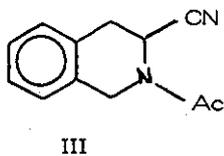
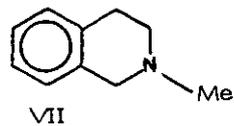
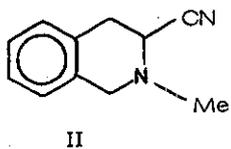
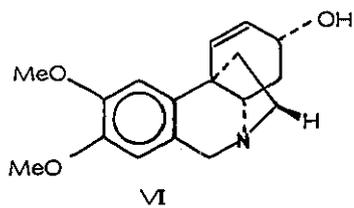
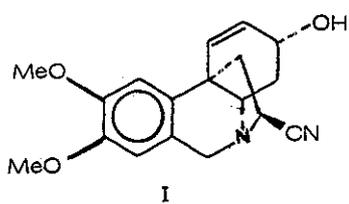
TABLA 3

NITRILLO *	TEMPERATURA °C	TIEMPO DE REACCION (min)	PRODUCTO *	RENDIMIENTO
I	- 78	15	VI	58
II	- 78	20	VII	85
III	- 78	25	VIII	97
IV	- 78	20	IX	95
V	- 78	30	X	94

* ver esquema 8

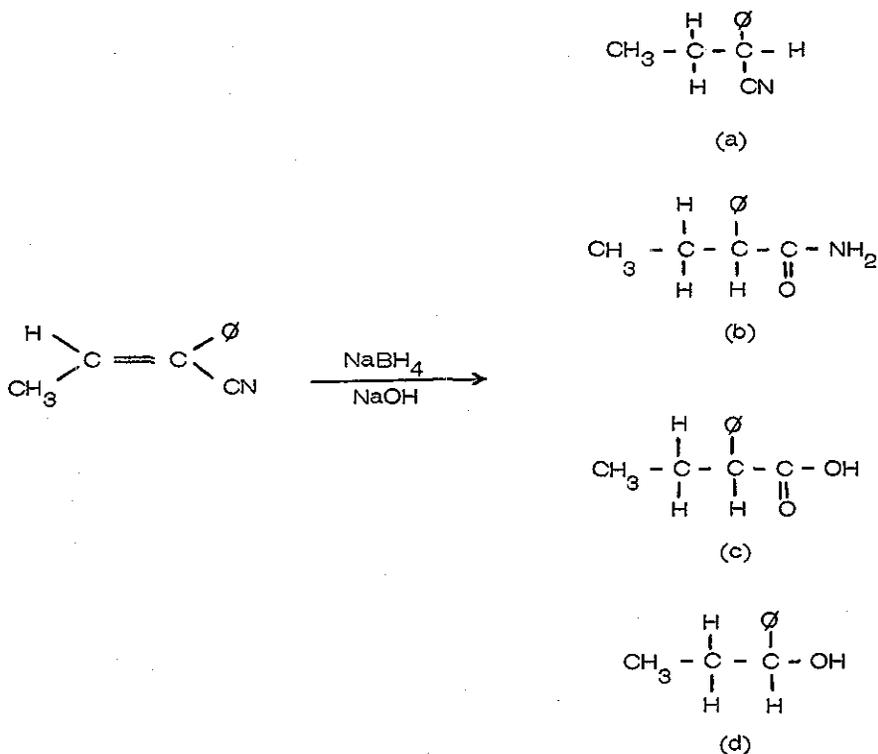
El autor reporta también un intento de efectuar la decianación -
 con NaBH_4 , sin lograr buenos resultados.

ESQUEMA 8



En un estudio de la reducción de nitrilos α, β insaturados, con NaBH_4^{20} , reportado por Pépin y colaboradores, se presenta la formación de nitrilos saturados y productos secundarios, como en el caso de la reducción del fenil 2-buteno 2-nitrilo :

ESQUEMA 9



disolvente: isopropanol

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El autor explica que la reducción del nitrilo insaturado, para formar el producto principal (a) ocurre rápidamente y que los productos secundarios (b, c y d) son formados por la acción del hidróxido de sodio sobre a. La amida (b) y el ácido (c) son productos de la hidrólisis básica del nitrilo saturado, entanto que el alcohol, sugiere el autor, se forma debido a la sustitución directa del ión cianuro por un ión hidróxido. La formación del alcohol a partir del nitrilo constituye una nueva alternativa de lograr la decianación y otra aplicación de ésta.

Otro método de decianación diferente es el que reporta Watt en la preparación de nitrilos secundarios¹⁷.

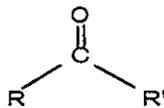
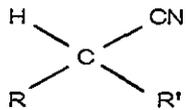
Watt efectúa una decianación oxidativa de nitrilos secundarios. En el proceso se forman aniones nitrilo; a estos aniones se adiciona oxígeno molecular obteniendose α -hidroperoxinitrilos, que son reducidos a cianohidrininas en presencia de cloruro estanoso. Finalmente, la cianohidrina se transforma en cetona por la reacción con hidróxido de sodio, como se observa en el esquema 1.

En la siguiente tabla se presentan los rendimientos obtenidos en la preparación de cetonas a partir de varios nitrilos, siguiendo la técnica reportada por Watt.

TABLA 4

R *	R' *	RENDIMIENTO % PRODUCTO
CH ₃	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃	67
CH ₃	c-C ₆ H ₁₁	78
CH ₃	CH ₂ ∅	82
CH ₂ ∅	c-C ₅ H ₉	70
∅	CH ₃	86
∅	CH ₂ CH ₃	69
∅	CH(CH ₃) ₂	81
∅	c-C ₆ H ₁₁	74
p-F∅	CH ₃	92
p-Cl∅	CH ₃	79
-Np	CH ₃	80
p-∅∅	CH ₃	82
∅	∅	92

* R y R' son los grupos alquil o aril de los correspondientes nitrilos
y cetonas:



P A R T E E X P E R I M E N T A L

La decianación de varios nitrilos se efectuó siguiendo la técnica - de Van Tamelen¹⁵ con algunas modificaciones.

La reacción de decianación se llevó a cabo en presencia del compuesto de coordinación $\left[Co(acac)_3\right]$, que fue preparado en laboratorio, y empleando sodio metálico como agente reductor

LISTA DE REACTIVOS

REACTIVO	PUREZA	MARCA
hexanonitrilo	síntesis	Merck
heptanonitrilo	síntesis	Merck
o-toluenonitrilo	síntesis	Merck
m-toluenonitrilo	síntesis	Eastman Org. Chem.
crotonitrilo*	síntesis	Eastman Org. Chem.
benceno	análisis	Bayer
sodio metálico	síntesis	Bayer
carbonato de cobalto (II)	síntesis	Merck
peróxido de hidrógeno	síntesis	Bayer
acetilacetona	síntesis	Merck
benceno	disolvente	Bayer

* 2-butenonitrilo

Preparación de $[\text{Co}(\text{acac})_3]^{21}$

Una mezcla de 5g de carbonato de cobalto (II) (0.042 mol) y 40 ml de acetilacetona (0.04 mol), se calienta a 90°C aproximadamente, en un matraz de 125 ml. La mezcla se agita (con agitador magnético), agregando gota a gota 60 ml de H_2O_2 al 10%. Se debe tener cuidado al agregar el peróxido ya que se desprende CO_2 ; la adición del peróxido se efectúa aproximadamente en 45 min. Al final de la reacción aparece una capa líquida de color verde intenso y un sólido verde. La mezcla se enfría en un baño de hielo con sal para obtener mayor precipitado. Los cristales obtenidos se separan por filtración al vacío y se secan a 100° C. El producto se disuelve en 50 ml de benceno caliente y se adicionan 300 ml de heptano o éter de petróleo en caliente. La mezcla es enfriada en baño de hielo. El producto se filtra y se seca al aire.

El rendimiento fue de 74% de producto cuyo punto de fusión es de 213° C.

Reacción de decianación :

Se disuelve 1 mmol del compuesto de coordinación* en 30 ml de benceno seco. Se adiciona 1 mmol de nitrilo y 2 mg de sodio en alambre; la mezcla se agita durante 72 horas usando un agitador magnético, preferentemente en atmósfera inerte para evitar oxidaciones del nitrilo.

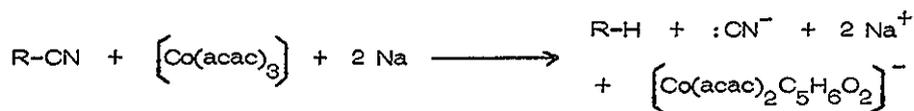
* $[\text{Co}(\text{acac})_3]$

Al finalizar la reacción se adiciona 1 ml de agua para hidrolizar el sodio residual y se filtra la solución.

El filtrado se analizó por cromatografía en fase vapor, comparando los tiempos de retención de los picos obtenidos en los cromatogramas, con los tiempos de retención de las muestras patrón de los nitrilos y de los productos esperados.

Nota: Se empleó benceno anhidro (para análisis). En algunas pruebas - se usó benceno (disolvente), secándolo por reflujo con sodio durante 6 horas; no se alteran apreciablemente los resultados.

REACCION DE DECIANACION



Teniendo como objetivo ampliar el estudio de las reacciones de -- decianación en presencia de compuestos de coordinación iniciado por Van Tamelen, se efectuó este trabajo en cuatro etapas:

- I. Determinación del rendimiento de la reacción con diferentes nitrilos. (Tabla 5)
- II. Determinación de la concentración óptima de reactivos. Se varió la concentración de nitrilo, complejo metálico y agente reductor. (Tabla 6)
- III. Determinación de las condiciones óptimas de reacción. Se variaron los parámetros tiempo de reacción y temperatura. (Tabla 7)
- IV. Estudio cinético de la reacción de decianación. (Tabla 8)

La determinación de la relación óptima de reactivos y de las -- condiciones del proceso, se hizo con base en un análisis comparativo de los rendimientos obtenidos en diferentes pruebas efectuadas del proceso, en las cuales se variaron los parámetros ya mencionados.

El estudio cinético se efectuó midiendo la concentración del nitrilo a diferentes tiempos de reacción.

Los rendimientos de las pruebas realizadas y el estudio cinético se determinaron mediante análisis por cromatografía en fase vapor, de la mezcla de reacción. Para ello se preparó una columna de carbowax - 20 M, propia para análisis de nitrilos^{15,22}

Equipo empleado:

Cromatógrafo de gases Varian-Aerograph
(Series 1400)

Columna de acero inoxidable
3 m de longitud x 1/4 pulg de diámetro
empaque: carbowax 20 M

Condiciones de operación del cromatógrafo :

temperatura de inyector: 200° C

temperatura de detector: 200° C

temperatura de columna: 175° C

atenuación: 2

corriente: 100 mA

volumen de muestra: 3 μ l

gas acarreador: nitrógeno

flujo de gas acarreador: 8 ml x 10 seg

Las condiciones de operación óptimas del cromatógrafo, para el análisis de las muestras de reacción, se eligieron después de efectuar varias pruebas modificando todos los parámetros.

RESULTADOS

I. Determinación del rendimiento del proceso de decianación con diferentes nitrilos.

TABLA 5

NITRILLO	PRODUCTO	RENDIMIENTO % PRODUCTO
hexanonitrilo	pentano	61.76
heptanonitrilo	hexano	73.46
o-toluenonitrilo	tolueno	42.43
m-toluenonitrilo	tolueno	35.54
crotonitrilo	propeno	28.94
	n-butilamina	53.81

Condiciones de reacción:

$$[R-CN] = 1 \text{ mmol}$$

$$[Co(acac)_3] = 1 \text{ mmol}$$

$$[Na] = 2 \text{ mg}$$

disolvente: 30 ml de benceno

tiempo de reacción: 72 horas

temperatura: 18.5° C

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

II. Determinación de la relación óptima de reactivos.

TABLA 6

RELACION MOLAR DE REACTIVOS			RENDIMIENTO % PRODUCTO *
NITRILO	Co(acac) ₃	Na	
1	1	2	73.46
2	1	2	15.04
1	2	2	12.08
1	0	2	0
1	1	0	0
1	1	4	94.24**

Condiciones de reacción:

nitrilo = heptanonitrilo

disolvente = benceno (30 ml)

temperatura = 18.5° C

tiempo de reacción = 72 horas

* hexano

** en este caso, la reacción alcanzó su equilibrio a las 48 horas de reacción aproximadamente.

III.. Determinación de las condiciones óptimas de reacción..

TABLA 7

PRUEBA	TIEMPO DE REACION (horas)	TEMPERATURA (° C)	RENDIMIENTO % PRODUCTO
1	24	18.5	54.41
2	48	18.5	56.92
3	72	18.5	61.76
4	24	40.0	41.08
5	48	40.0	16.45
6	72	40.0	19.67
7	24	64.5	22.80
8	48	64.5	31.03
9	72	64.5	6.38
10	48	18.5	94.24 *

* Na = 4 mg

Condiciones de reacción:

[heptanonitrilo] = 1 mmol

[Co(acac)₃] = 1 mmol

[Na] = 2 mg

disolvente = benceno (30 ml)

IV. Estudio cinético.

TABLA 8

TIEMPO DE REACCION (horas)	NITRILO	log NITRILO
0	100.0	2.00
2.5	70.8	1.85
5.0	50.8	1.70
7.0	42.25	1.63
12.0	38.47	1.59
21.0	23.1	1.36
23.0	23.0	1.36
26.5	17.3	1.24
29.0	13.42	1.13
32.0	11.53	1.06
46.0	5.76	0.76
48.0	5.76	0.76
50.0	5.70	0.76

Condiciones de reacción:

[heptanonitrilo] = 1 mmol

[Co(acac)₃] = 1 mmol

[Na] = 4 mg

temperatura = 18.5 °C

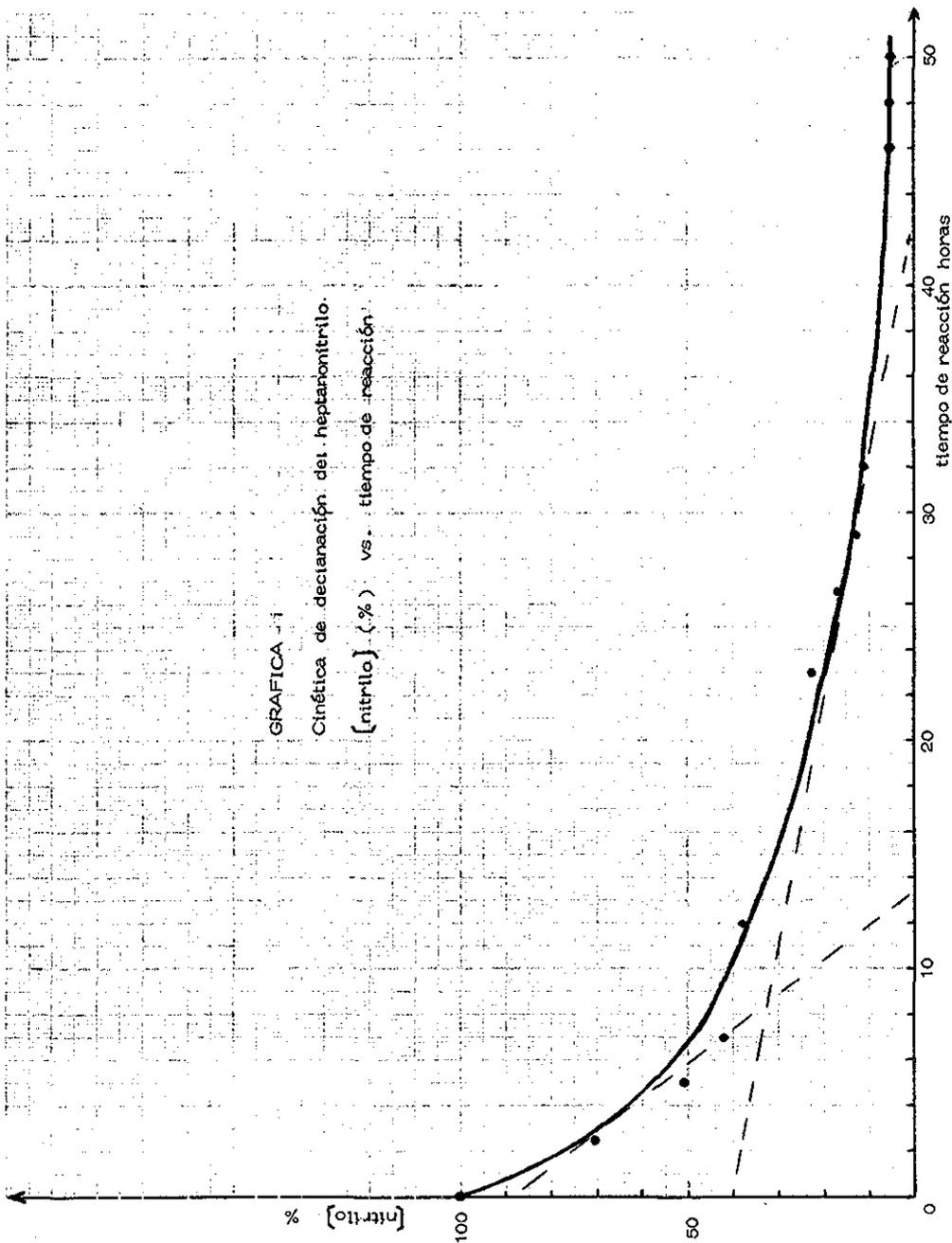
disolvente = benceno (30 ml)

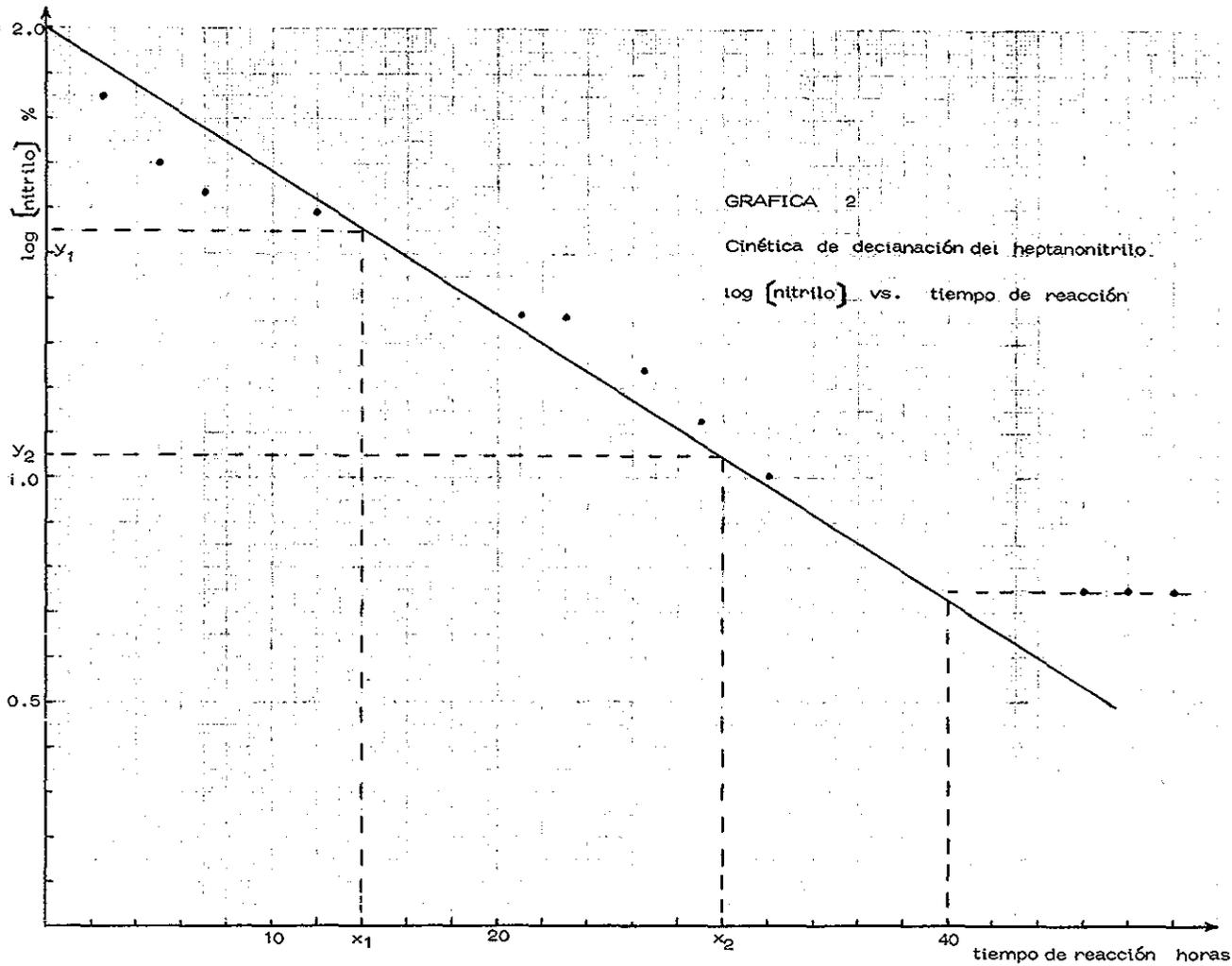
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

GRAFICA 11

Cinética de decianación del heptanonitrilo.

[nitrilo] (%) vs. tiempo de reacción





Las técnicas para lograr la decianación de nitrilos, hasta ahora reportadas, se pueden resumir en:

I. Decianación reductiva

- a). Con sistemas de electrones solvatados
- b). Con NaBH_4
- c). Con sistemas agente reductor - metal de transición o ---
agente reductor - compuesto de metal de transición.

II. Decianación oxidativa

- a). Por hidrólisis básica de cianohidrinás.

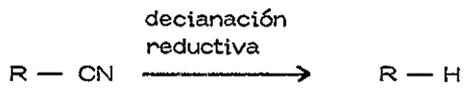
En reacciones de decianación reductiva con sistemas de electrones solvatados, los mejores rendimientos se obtienen con el sistema - $\text{Na} - \text{NH}_3$ (Tabla 1 y 3), lográndose rendimientos de 35 hasta 97 % .

Los tiempos de reacción con ese sistema, varían para diferentes nitrilos, siendo de 15 min en algunos casos y en otros hasta de 4 h , por lo que se pueden considerar cortos. Sin embargo , esta técnica presenta una desventaja por las condiciones de temperatura que impone (- 78°C), ya que se trabaja con amoníaco líquido.

La eliminación del grupo ciano, por reducción con NaBH_4 , no es muy conveniente, ya que la decianación ocurre como una reacción secundaria y con muy bajo rendimiento.²⁰

Una etapa del proceso de obtención de cetonas a partir de nitrilos, reportado por Watt¹⁷, consiste en la formación de la cetona por hidrólisis básica de una cianohidrina, que es preparada a partir de un nitrilo.

Como se puede observar en el esquema 1, el proceso no involucra la simple eliminación del grupo ciano, sino que a la vez ocurre la oxidación de la cianohidrina a la cetona correspondiente, diferenciándose este proceso de las reacciones de decianación reductiva, en que, generalmente el producto de la eliminación del grupo ciano es el hidrocarburo correspondiente:



Los trabajos de Van Tamelen^{14, 15}, en que reporta una nueva técnica de decianación de nitrilos para obtener el hidrocarburo correspondiente, en presencia de compuestos de coordinación, simulando reacciones enzimáticas de reducción de nitrógeno, revisten especial importancia por diversos aspectos:

1. Vía original de decianación reductiva.
2. Ayudan a la concepción de modelos para explicar los mecanismos de las reacciones enzimáticas de fijación de nitrógeno.
3. Se obtienen buenos rendimientos en la conversión del nitrilo a los hidrocarburos correspondientes (Tabla 2).
4. Presenta ventajas sobre otras técnicas en cuanto a las condiciones de reacción, principalmente la temperatura. Las técnicas reportadas

por Arapakos y Watt, establecen -78°C , en tanto que, siguiendo la técnica de Van Tamelen, se puede trabajar a temperatura ambiente.

Como se mencionó en la parte experimental, las reacciones de decianación reportadas en este informe, se llevaron a cabo siguiendo la técnica de Van Tamelen, utilizando en este caso el compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{acac})_3]$.

En la tabla 5, se observan buenos rendimientos en la conversión de hexanonitrilo y heptanonitrilo a los hidrocarburos correspondientes. La mayor conversión del heptanonitrilo se puede deber a que el enlace $\text{C} - \text{CN}$, se debilita en una serie homóloga de hidrocarburos al aumentar el número de enlaces $\text{C} - \text{C}$.

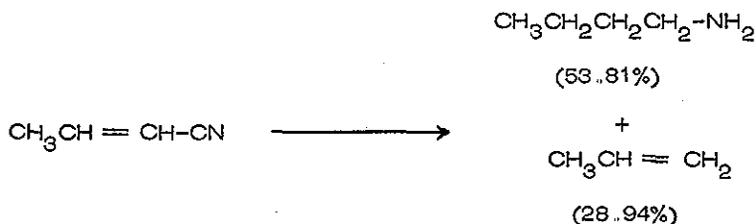
Por otra parte, el mejor rendimiento observado en la decianación de nitrilos alifáticos respecto a los aromáticos, se puede explicar por el mayor debilitamiento de la unión $\text{C} - \text{CN}$ en los primeros, por el efecto inductivo que ejerce el grupo alquilo sobre el grupo ciano, ya que este es más electronegativo. En los nitrilos aromáticos, el debilitamiento de ese enlace por efecto inductivo es menor por la conjugación de insaturación y la deslocalización electrónica en el anillo.

Además, los bajos rendimientos de decianación para o-toluenonitrilo y m-toluenonitrilo, son de esperarse ya que, el grupo ciano, como sustituyente del anillo aromático, es un grupo inhibidor moderado,

es decir, desfavorece la reactividad del anillo aromático².

La mayor conversión observada para el nitrilo sustituido en posición orto en relación al meta, se debe al efecto orientador (orto y para) del grupo metilo.²

En la reacción con el crotonitrilo (2-butenonitrilo), se detectaron dos productos. Uno de ellos se obtiene en mayor proporción (53.81%) y se comprobó (por comparación de los tiempos de retención con muestra patrón), que corresponde a n-butilamina. En tanto que el segundo producto (28.94%), se creó que es el compuesto esperado como resultado de la reacción de decianación, es decir:



No se pudo comprobar la identidad del segundo compuesto. La formación de la amina se ve favorecida por la insaturación conjugada del grupo alquilo.

En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos de pruebas efectuadas para optimizar la concentración de los reactivos. Se observa que la relación 1 : 1 (nitrilo-complejo) reportada en la técnica de Van Tamelen es la más adecuada. Sin embargo, se mejoran los resultados

aumentando la concentración de sodio. No sólo hay mayor conversión de nitrilo, sino que la reacción alcanza más rápidamente el equilibrio (48 horas en vez de 72).

Es importante mencionar, que en ningún caso reacciona todo el sodio, que se encuentra en fase sólida en la solución bencénica de nitrilo y complejo. Pero lo que sí se puede afirmar, es que aumentando la cantidad de sodio*, se aumenta la superficie expuesta del mismo, siendo este el factor principal que favorece la rapidez con que se inicia la reacción.

Es evidente que el agente reductor (sodio) o el complejo metálico, no pueden por sí solos provocar la decianación del nitrilo.

Los resultados de las pruebas realizadas para determinar las condiciones óptimas de reacción (Tabla 7), no son concordantes en todos los casos, sin embargo, se pueden explicar algunos de ellos:

1. Variación de temperatura de reacción

Los mejores rendimientos se obtienen a 18.5 °C. De las pruebas 1, 2, 3, el mayor rendimiento corresponde a la prueba 3 (72 h de reacción), como es de esperarse. A temperaturas mayores (40.0 y 64.5 °C), los rendimientos son menores; esto se puede deber a reacciones colaterales como la oxidación de nitrilos, que

* El sodio metálico se adicionó en forma de alambre, el cuál se obtenía por extrusión de sodio metálico en trozo, recibiendo directamente en la solución bencénica para evitar su oxidación.

puede verse favorecida por la temperatura; también hay que considerar que no se empleó atmósfera inerte, por lo que el oxígeno del -- aire pudo oxidar al nitrilo. Esto se fundamenta en la aparición de un pico extraño en los cromatogramas obtenidos en las pruebas de la 4 a la 9. No se pudo determinar la naturaleza del compuesto que producía ese pico.

2. Variación del tiempo de reacción

En las pruebas 1, 2 y 3, en las que no se encontraron productos secundarios, el % de hexano es mayor conforme aumenta el tiempo de reacción (hasta las 72 horas, en que se alcanza el equilibrio). Los resultados de las pruebas 4 y 9 son ilógicos, ya que parecen indicar que primero se obtiene el hidrocarburo (hexano) y luego éste se descompone. El primer caso no puede ser explicado sino -- como un error experimental en la medición de la cantidad de hexano obtenido. En el segundo caso, pudo ocurrir una evaporación del -- hexano, ya que la temperatura de reacción (64.5°C), es cercana al punto de ebullición de ese alcano (Pto. eb. 69°C), por lo que un ligero aumento en la temperatura de reacción (controlada por un reóstato), pudo ocasionar la evaporación del hidrocarburo.

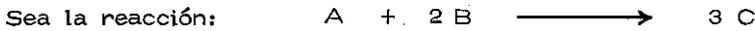
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Estudio cinético 23, 24, 25, 26, 27, 28

La cinética química es el estudio de la velocidad y el mecanismo por el cual, una especie química se convierte en otra. Se entiende por:

- velocidad de reacción, la cantidad de masa en moles, de un producto producido o de un reactivo consumido por unidad de tiempo.
- mecanismo de reacción, la secuencia de pasos individuales ocurridos en la reacción.

Según la Ley de acción de masas, la velocidad de una reacción es directamente proporcional a las concentraciones activas de los reactantes, ejemplo:



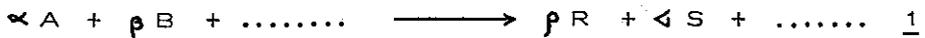
A, B = reactivos

C = producto

la velocidad de reacción (v), se puede expresar:

$$v = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

Para una reacción general:



$$v = - \frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{\beta} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{\varrho} \frac{d[S]}{dt}$$

o bien, para una reacción:



Sea:

$$\beta_i \begin{cases} \alpha_i & \text{para productos } (i = r+1) \\ -\alpha_i & \text{para reactivos } (i = 1, 2, 3, \dots, r, r+1 \dots) \end{cases}$$

entonces:
$$v = \frac{1}{\beta_i} \frac{d[A_i]}{dt} \quad (i = 1, 2, \dots, r, r+1, \dots)$$

En tanto que, la ecuación cinética de la reacción 1 se representa:

$$v = k [A]^a [B]^b \dots\dots\dots$$

$[A]$ = concentración en moles de reactivo A

$[B]$ = concentración en moles de reactivo B

a = orden parcial de la reacción respecto al reactivo A

b = orden parcial de la reacción respecto al reactivo B

a + b = orden total de la reacción

k = constante de velocidad de la reacción

Se dice que una reacción es de orden n con respecto a un compo_nente dado, si su velocidad es proporcional a la concentración de ese componente, elevada a la potencia n.

La velocidad de una reacción es función del tiempo, alcanzando un valor constante cuando la reacción ha llegado a un estado de equilibrio (equilibrio cinético), en el que la velocidad neta de la reacción es igual a cero, es decir, la rapidez de aparición de los productos es igual a la rapidez de desaparición de los mismos, para regenerar los reactivos (Esquema 10).

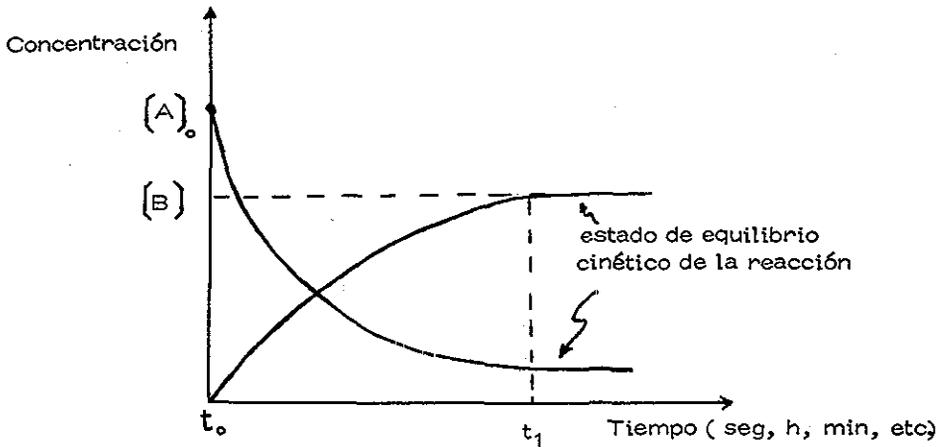
Sea la reacción: $A \longrightarrow B$

A = reactivo

B = producto

ESQUEMA 10

Esquema cinético de una reacción



$[A]_0$ = concentración inicial del reactivo A

t_0 = momento inicial de la reacción

$[B]$ = concentración del producto B en el equilibrio

t_1 = tiempo en que la reacción alcanza el equilibrio

Cuando una reacción llega al equilibrio, la temperatura y presión del sistema permanecen constantes. Una reacción involucra, como todo proceso (químico o físico), un cambio de energía (ΔF).

Para una reacción:



el cambio de energía libre está determinado por:

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \left(\frac{\frac{a_C}{a_C} \frac{a_D}{a_D} \dots}{\frac{a_A}{a_A} \frac{a_B}{a_B} \dots} \right)$$

en la ecuación anterior, a representa la actividad y ΔF° , la energía libre tipo.

En el equilibrio, $\Delta F = 0$, ya que la presión y la temperatura del sistema permanecen constantes, por tanto:

$$\Delta F^\circ = - RT \ln \left(\frac{a_C^c a_D^d \dots\dots}{a_A^a a_B^b \dots\dots} \right)$$

a una temperatura dada, ΔF° es constante, por tanto:

$$\left(\frac{a_C^c a_D^d \dots\dots}{a_A^a a_B^b \dots\dots} \right) = \text{constante} = K_a$$

K_a = constante de equilibrio química

$$K_{\text{reacción directa}} = \frac{1}{K_{\text{reacción inversa}}}$$

Los principales parámetros que afectan la velocidad de una reacción y que pueden desplazar el equilibrio químico, son: presión, temperatura, concentración de reactivos y la presencia de un catalizador.

El estudio cinético de la decianación del heptanonitrilo (Tabla 8) se realizó parcialmente, midiendo únicamente el consumo del nitrilo -- mediante un análisis por cromatografía en fase vapor.

Como se puede observar en la gráfica 1, la reacción alcanza su equilibrio aproximadamente en 46 horas.

La expresión cinética de la reacción, determinada por:

$$v = k [\text{nitrilo}]^1 [\text{complejo}]^m [\text{sodio}]^n$$

l, m, n = ordenes parciales de la reacción respecto a cada reactivo

no se puede establecer numéricamente, ya que no se determinaron los ordenes parciales de la reacción respecto al complejo y respecto al sodio; sin embargo, se puede proponer una expresión parcial en términos de la desaparición del nitrilo:

$$v = k' [\text{nitrilo}]^1 \dots\dots\dots \text{Ecuación } \underline{1}$$

$$k' = [\text{complejo}]^m [\text{sodio}]^n$$

k' = pseudoconstante

En la gráfica 2 se obtiene una línea recta (optimizando los valores obtenidos, por el método de mínimos cuadrados), de la forma:

$$y = a x + b$$

que corresponde a:

$$y = \log [\text{nitrilo}]_t$$

$$x = \text{tiempo } t$$

$$b = \log [\text{nitrilo}]_o$$

a = pendiente de la recta

$[\text{nitrilo}]_t$ = concentración del nitrilo en el tiempo t

$[\text{nitrilo}]_o$ = concentración inicial de nitrilo

La pendiente de la recta se determina tomando dos puntos de la misma:

Sean los puntos (x_1, y_1) y (x_2, y_2)

$$\text{pendiente } a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Tomando los valores (x_1, y_1) y (x_2, y_2) de la gráfica 2, se tiene que :

$$a = \frac{1.05 - 1.55}{30 - 14} = \frac{-0.5}{16}$$

$$a = -0.031$$

por lo tanto, la ecuación que representa esa línea recta se puede representar:

$$\log [\text{nitrilo}]_t = \log [\text{nitrilo}]_0 - 0.031 t \quad \dots \text{Ecuación } \underline{2}$$

Por otra parte, si una reacción es de primer orden respecto a un reactivo, por ejemplo:



la velocidad de dicha reacción se puede expresar:

$$v = - \frac{d[A]}{dt}$$

o bien:

$$v = k [A]^1 \quad 1 = 1 \text{ (orden 1)}$$

es decir:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k [A]$$

$$- d[A] = k [A] dt$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

integrando:
$$\int_{[A]_{t_0}}^{[A]_t} dA = -k \int_{t=0}^t [A] dt$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

expresado en forma logarítmica:

$$\log [A]_t = \log [A]_0 - \frac{k t}{2.3} \quad \dots\dots\text{Ecuación } \underline{3}$$

que corresponde a la ecuación cinética de una reacción de primer orden — respecto al reactivo A.

Comparando las ecuaciones 2 y 3, se observa que son simila — res, por lo que se puede afirmar, que la decianación del heptanonitrilo es de primer orden respecto al nitrilo. De la misma comparación de las ecuaciones, resulta:

$$a = 0.031 = \frac{k}{2.3}$$

y por tanto:

$$k = 0.031 \times 2.3 = 0.0713$$

siendo k, la pseudoconstante de la ecuación 1.

Finalmente, se proponen las siguientes expresiones de la cinética de decianación del heptanonitrilo:

$$v = 0.0713 [\text{nitrilo}] \quad \dots\dots\text{Ecuación } \underline{4}$$

$$\log [\text{nitrilo}]_t = \log [\text{nitrilo}]_0 - 0.031 t \quad \dots\dots\text{Ecuación } \underline{5}$$

La desviación de los puntos en la recta de la gráfica 2, se pueden explicar como errores experimentales, debidos principalmente a:

1. Error en la medición de las áreas de los picos del cromatograma, a partir de las cuales se determina la concentración del reactivo - analizado (en éste caso, heptanonitrilo). Las áreas se midieron con un planímetro. Las concentraciones del nitrilo, calculadas con base en las áreas medidas, se determinaron también pesando en balanza analítica, los picos cromatográficos. Los resultados obtenidos por ambos métodos fueron muy concordantes.
2. Variación de la sensibilidad del detector del cromatógrafo por variaciones en la corriente eléctrica (el detector del cromatógrafo usado es del tipo de conductividad térmica).
3. Falta de exactitud en el tiempo de muestreo de la reacción.

El punto correspondiente a las 46 horas de reacción, está muy - desviado de la recta, lo cual hace suponer que la reacción alcanzó su - equilibrio antes de las 46 horas, tal vez a las 40 horas aproximadamente, como se muestra en la gráfica.

Obviamente, los puntos que corresponden a 48 y 50 horas, se - alejan más de la recta, teniendo además, el mismo valor de $\log[\text{nitrilo}]$; esto, es debido a que la reacción ha alcanzado el equilibrio y por ello ya no varía la concentración del nitrilo.

En cuanto al mecanismo de la reacción, no se puede proponer un modelo con base en los resultados obtenidos, ya que únicamente se --- conoce que la reacción es de primer orden respecto al nitrilo. Por tanto, se puede afirmar que, en la secuencia de pasos de la reacción, interviene sólo una molécula de nitrilo, pero no se puede establecer el número de -- moléculas de complejo y de átomos de sodio involucrados en la reacción ya que no se conocen los ordenes parciales respecto a esos reactivos.

BIBLIOGRAFIA

1. Química Orgánica
Neckers, D.C.; Doyle, M.P.
C.E.C.S.A.
México, (1979).
2. Química Orgánica
Graham Solomons, T.W.
Ed. Limusa
México, (1979).
3. Química Orgánica Fundamental
Rakoff, H.; Rose, N. C.
Ed. Limusa-Wiley, S.A.
México, (1971).
4. Chemical Abstracts 82, 97816 (1975). (patente)
5. Gajewski, R. P. Tetrahedron Lett. 46, 4125-8 (1976).
6. Zenichi, Y. Kagaku 31 (8), 646-9 (1976).
7. Akimoto, H. et al. Chem. Pharm. Bull. 22 (11), 2614-23 (1974).
8. Marshall, J. A. J. Org. Chem. 40 (8), 1162-6 (1975).
9. Yamada, S. et al. Tetrahedron Lett. 1, 61-4 (1976).
10. Arapakos, P. G. J. Am. Chem. Soc. 89 (25), 6794-6 (1967).
11. Arapakos, P. G. et al. J. Am. Chem. Soc. 91 (8), 2059-62 (1969).
12. Mazaleyrat, J. P. Can. J. Chem. 56, 2731-7 (1978).
13. Arapakos, P. G.; Scott, M. K. Tetrahedron Lett. 16, 1975-6 (1968).
14. Van Tamelen, E. E. et al. J. Am. Chem. Soc. 93 (14), 3526-7 (1971).
15. Van Tamelen, E. E. et al. J. Am. Chem. Soc. 93 (25), 7113-4 (1971).

16. Van Tamelen, E. E. et al. J. Chem. Soc. Chem. Comm. 8, 481-2 (1972).
17. Watt, D. S.; Selikson, S. J. J. Org. Chem. 40 (2), 267-8 (1975).
18. Garst, J. F. et al. J. Am. Chem. Soc. 88, 4260 (1966).
19. Cristol, S. J.; Barbour, R. V. J. Am. Chem. Soc. 88, 4262 (1966).
20. Pépin, Y. et al. Can. J. Chem. 56, 41-5 (1978).
21. Bryant, B. E.; Fernelius, W. C. Inorg. Syntheses 5, 188 (1957).
22. Varian Aerograph Chromatography Catalog (1973).
23. Fundamentos de Fisicoquímica
Maron, S. H.; Prutton, C. F.
Ed. Limusa-Wiley
México, (1970).
24. Reaction Kinetics
Laidler, K. J.
Pergamon Press
(1963).
25. Kinetics and Mechanism
Frost, A. A.; Pearson, R. G.
John Wiley and Sons, Inc.
New York (1961).
26. The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes
Wilkins, R.G.
Allyn and Bacon
(1974).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

27. Kinetics of Inorganic Reactions
Sykes, A. G.
Pergamon Press
(1966).
28. Ingeniería de la Cinética Química
Smith, J. M.
C.E.C.S.A.
México, (1969).
29. Modern Synthetic Reactions
House, H. O.
W. A. Benjamin, Inc. Publishers
U.S.A., (1972).
30. Storhoff, B. N.; Lewis, H. C., Jr. Coordination Chemistry
Reviews, 23, 1-29 (1977).