

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPUESTOS DE NÍQUEL(0) CON  
CETONAS SIMÉTRICAS Y ASIMÉTRICAS.

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA  
PRESENTA

PAULINA PINEDO GONZÁLEZ

MÉXICO D.F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

**Jurado asignado:**

Presidente	Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez
Vocal	Norah Yolanda Barba Behrens
Secretario	Juventino García Alejandre
1er sup.	José Federico del Río Portilla
2do sup.	David Morales Morales

El presente trabajo de Tesis se desarrolló en el laboratorio 304, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, División de estudios de posgrado de la Facultad de Química UNAM

Asesor del tema

---

Dr. Juventino García Alejandre

Sustentante

---

Paulina Pinedo González

*A mis padres*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente a la Facultad de Química por haberme acogido en sus instalaciones y programa durante mi período universitario.

A mi asesor y amigo el Dr. Juventino García Alejandre por su inconmensurable guía a lo largo de estos últimos años.

A todos mis compañeros del laboratorio 304 por la ayuda y cariño que generosamente me brindaron desde el inicio.

A mis padres por el apoyo, amor y confianza que incondicionalmente han depositado en mí y sin el cuál ninguno de mis logros se hubiera visto realizado.

De la misma forma agradezco al resto de mi familia por que sin ninguna reserva siempre me han procurado el más tierno trato.

A Alejandro por su bondad y amor.

Finalmente quiero expresar mi gratitud a todas las personas que en algún momento han contribuido en mi formación académica y personal.

## TABLA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
dippe	Diisopropilfosfinaetano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
$\delta$	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
$\text{CDCl}_3$	Cloroformo deuterado
$\text{THF} - d_8$	Tetrahidrofurano deuterado
$\text{tol} - d_8$	Tolueno deuterado
$\text{BEt}_3$	Trietilborano
TA	Temperatura Ambiente
Rx	Reacción
Dppb	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$
XiIBINAP	bis(dixililfosfino)-1,1'-binaftilo
PMHS	polimetilhidroxisilano
DBT	dibenzotiofeno

# ÍNDICE

1. Introducción .....	1
Objetivos .....	4
Hipótesis .....	5
2. Antecedentes .....	6
3. Metodología e Instrumentación .....	35
3.1 Consideraciones generales para el trabajo en el laboratorio, manejo de sustancias y manejo del mini reactor Parr® .....	36
3.2 Síntesis de complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] .....	38
3.2.1 Síntesis de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)], [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)] y [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)] .....	38
3.2.2 Síntesis de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)] .....	39
3.3 Caracterización de complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] .....	39
3.4 Evaluación térmica del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] .....	40
3.5 Reactividad de los complejos [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] frente a H <sub>2</sub> .....	40
4. Resultados experimentales y discusión .....	42
4.1 Síntesis de compuestos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] .....	42
4.1.1 Síntesis de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)], [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)] y [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)] .....	43
4.1.2 Síntesis de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)] .....	44
4.2 Caracterización de complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] .....	45
4.2.1 Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)]	45
4.2.1.1 RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} .....	45
4.2.1.2 RMN <sup>1</sup> H .....	47
4.2.1.3 RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	49
4.2.1.4 Difracción de rayos X .....	51
4.2.2 Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)]....	53
4.2.2.1 RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} .....	53
4.2.2.2 RMN <sup>1</sup> H .....	54
4.2.2.3 RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	55
4.2.3 Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)] .	57
4.2.3.1 RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} .....	57
4.2.3.2 RMN <sup>1</sup> H .....	59
4.2.3.3 RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	61
4.2.4 Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)] .	64
4.2.1.1 RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} .....	64
4.2.1.2 RMN <sup>1</sup> H .....	65
4.2.1.3 RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} .....	67
4.3 Evaluación térmica de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] .....	69

4.4 Reactividad de los complejos [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] frente a H <sub>2</sub> ...	71
4.4.1 Primera fase exploratoria utilizando [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] .....	71
4.4.2 Segunda fase exploratoria utilizando [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] .....	74
4.4.3 Búsqueda de las condiciones de hidrogenación para los sistemas del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] .....	78
4.4.3.1 [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] .....	78
4.4.3.2 [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)] .....	81
4.4.3.3 [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)] .....	83
5. Conclusiones .....	86
6. Bibliografía .....	87



## 1. INTRODUCCIÓN

Es de vital importancia para la síntesis orgánica la constante búsqueda de nuevas, mejores y más económicas alternativas para mejorar el rendimiento y selectividad en la preparación de sustancias de cuantioso uso, con potencial industrial y/o de síntesis, así, se convierte en primordial el estudio de la hidrogenación catalítica de grupos carbonilo pues su reducción origina sustancias clave para la síntesis de químicos finos, productos farmacéuticos entre otros.

Para alcanzar éste objetivo, la activación selectiva de moléculas se convierte en una práctica de importancia. En el caso del presente estudio, se reporta una técnica eficiente para reducir el grupo carbonilo contenido en cetonas simétricas y asimétricas, dicha técnica pretende suministrar una alternativa más para transformar un grupo funcional abundante en la naturaleza.

La catálisis juega un papel vital en la síntesis química actual, pues durante décadas la reducción selectiva de compuestos carbonílicos se realizó con sustancias orgánicas e inorgánicas donadoras de hidrógeno, tales como hidruros de boro, aluminio y silicio, sin embargo por razones científicas, técnicas, económicas y ecológicas la hidrogenación catalítica es mas conveniente que la reducción estequiométrica vía hidruros.

Así, en los últimos años la química verde le ha abierto las puertas a la catálisis con compuestos organometálicos pues además de ser relativamente barata, eficiente y amigable con el medio ambiente, representa una excelente opción en cuanto a selectividad, reactividad y productividad, ya que los metales de transición además de ofrecer distintos estados de oxidación y adoptar distintas geometrías, pueden unirse a casi cualquier elemento de la tabla periódica y molécula orgánica lo que le confiere al centro metálico una enorme gama de reactividad surgiendo así la posibilidad de diseñar un catalizador “a la medida” el cuál debe proveer a la reacción de un excelente TON (moles de producto por mol de catalizador) y TOF (TON por hora o segundo). Adicionalmente un buen catalizador puede hacer que las reacciones sean de fácil operación, seguras y amigables con el medio ambiente.

Actualmente existen catalizadores eficientes para la hidrogenación de cetonas, todos éstos basados en metales de transición tales como el Pt<sup>24</sup>, Pd<sup>28</sup>, Ir<sup>25</sup>, Rh<sup>27</sup> y Ru<sup>15</sup> sin embargo, éste trabajo se centra en la utilización del níquel como centro metálico pues es un metal abundante en la corteza terrestre (lugar 22), lo cuál lo hace mas barato que los antes mencionados y por lo tanto con mayor atractivo para la industria.

El hidrógeno es la molécula más simple existente, sus propiedades físico – químicas son bien conocidas, es limpio, abundante y barato sin embargo la

manipulación de éste gas es limitada y peligrosa por lo que son requeridas nuevas tecnologías para su utilización en la hidrogenación de sustratos. El presente proyecto proporciona una alternativa para la utilización segura y eficiente de ésta molécula tan abundante en nuestro planeta.

## OBJETIVOS

### GENERAL:

- Lograr la activación de enlaces C=O presentes en cetonas simétricas y asimétricas mediante el uso de complejos de Niquel(0) como centro metálico y ligantes auxiliares donadores por fósforo.

### ESPECÍFICOS:

- Síntesis y caracterización de complejos metálicos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)].
- Uso de complejos [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] en reacciones de hidrogenación frente a H<sub>2</sub>.
- Establecer las condiciones de reacción óptimas para lograr una catálisis selectiva y con altos rendimientos.

## HIPÓTESIS

Si el hidruro dimérico  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  es capaz de formar complejos del tipo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,O-cetona})]$ , entonces se espera una activación del enlace  $\text{C=O}$  tal que la molécula será susceptible a la reducción con hidrógeno gas, en condiciones estequiométricas o catalíticas.

## 2. ANTECEDENTES

Este estudio se centra en generar una nueva metodología basada en la utilización de compuestos organometálicos de Ni(0) y ligantes auxiliares donadores por fósforo que sea capaz de reducir el grupo carbonilo presente en cetonas simétricas y asimétricas en condiciones catalíticas, limpias, eficientes y seguras.

Para entender esto, es importante esclarecer a que se le llama “compuesto organometálico”, que es y cuáles son los tipos de catálisis que existen, culminando con una revisión de las posibilidades inherentes a la reducción del carbonilo cetónico así como los estudios que sustentan ésta y otras investigaciones similares.

Compuesto organometálico se define como aquel compuesto que contiene algún enlace entre un metal y un carbono. Dicha interacción usualmente es covalente, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo principal. La química de éstos compuestos puede considerarse como un puente entre la química orgánica y la inorgánica<sup>(1)</sup>.

El fenómeno de catálisis fue descubierto hace más de 150 años por Berzelius, el cuál se refería a un catalizador como aquella sustancia capaz de despertar “afinidades dormidas en una reacción”. Una vez que los principios

termodinámicos fueron consumados la elucidación de mecanismos en los que intervienen catalizadores usando herramientas como la cinética, estudios estereoquímicos y estudios espectroscópicos permitió concebir la definición de catalizador como una especie capaz de disminuir la energía de activación de una reacción.

El catalizador esta íntimamente relacionado con los reactivos, usualmente llamados sustratos, en una serie cíclica de pasos de reacción en los que ocurre la formación y rotura de enlaces. Durante cada ciclo el catalizador es regenerado y queda disponible para otro ciclo, así, un buen catalizador puede dar cientos e incluso miles de vueltas antes de descomponerse.

Los catalizadores pueden presentar propiedades de selectividad, que consisten en favorecer la formación de un producto termodinámicamente inestable, tal es el caso de los catalizadores quimioselectivos, regioselectivos y estereoselectivos.

También se les puede clasificar como homogéneos o heterogéneos dependiendo del estado en el que se encuentren en el seno de la reacción, un catalizador heterogéneo es el que existe como otra fase en el medio, típicamente como un sólido en presencia de una disolución líquida o gaseosa

de reactivos, en contraste, un catalizador homogéneo esta disuelto en el medio de reacción junto con el sustrato.

La siguiente tabla muestra las características generales de los catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos.

<b>Homogéneo</b>	<b>Heterogéneo</b>
Centro activo bien definido.	Centro activo no definido.
La determinación del mecanismo de reacción es relativamente sencilla usando las técnicas clásicas.	Difícil estudio del mecanismo de reacción.
Fácilmente modificable, muy selectivo, poca estabilidad térmica, requiere condiciones de reacción suaves.	Difícil de modificar, relativamente poco selectivo, alta estabilidad térmica, requiere de condiciones de reacción extremas.
Difícil de separar del medio de reacción.	Fácil separación del medio de reacción.

Actualmente los catalizadores homogéneos que utilizan metales de transición tienen un gran auge y son de gran interés para la química sintética en general, pues son muy versátiles, es decir, los metales pueden unirse a casi cualquier elemento de la tabla periódica o molécula orgánica, adoptar distintas



geometrías y estados de oxidación, por lo que la variedad de complejos que se pueden formar es ilimitada<sup>(2)</sup>.

## **2.1. Reducción de cetonas**

Cuando se hace la reducción del grupo carbonilo presente en cetonas existen dos posibilidades de producto, la obtención de un alcohol o la obtención del alcano correspondiente, las cuáles se revisan a continuación.

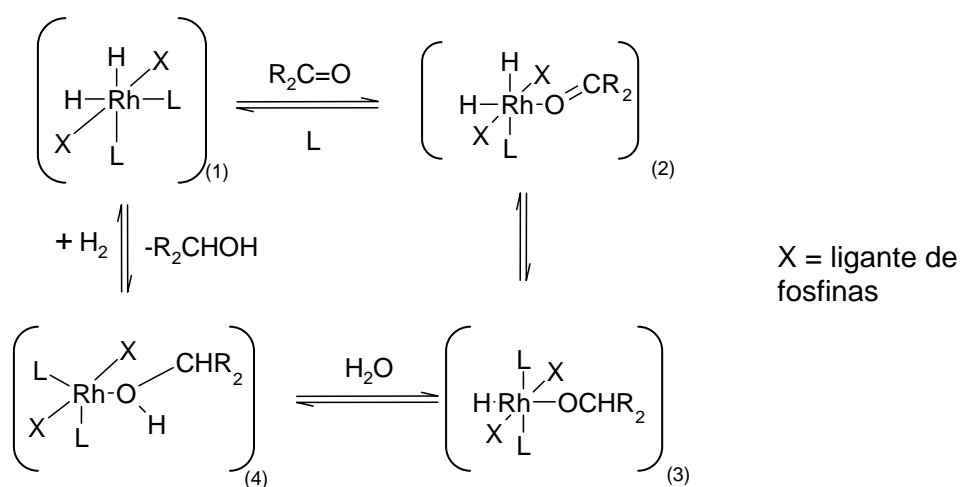
### **2.1.1. Reducción de cetonas para la obtención de alcoholes**

Por casi medio siglo la reducción selectiva del grupo carbonilo para generar alcoholes descansaba solamente en el uso de hidruros de boro, aluminio y silicio, sin embargo la búsqueda de nuevas alternativas (especialmente en el área de la catálisis) no ha cesado.

Se han efectuado diversos estudios en el área de los catalizadores organometálicos y se ha encontrado que solamente un limitado número de metales de transición es efectivo para la hidrogenación de cetonas simples.

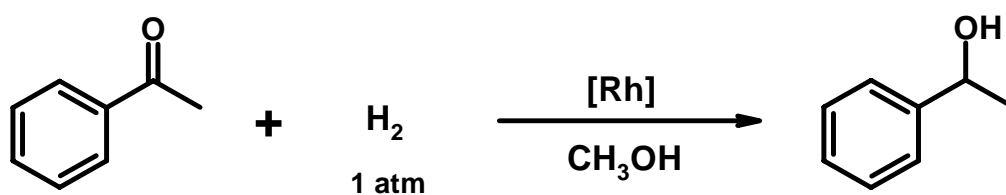
Como principales trabajos pioneros tenemos los siguientes:

- Schrock y Osborn encontraron que  $[\text{RhH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]\text{L}_2]\text{X}$  (L=disolvente, X=  $\text{PF}_6$  o  $\text{ClO}_4$ ) reduce eficazmente acetona para dar 2-propanol bajo 1 atmósfera de  $\text{H}_2$  en presencia de una cantidad similar de agua<sup>(3)</sup>.



Esquema 1. Reducción catalítica de cetonas con el compuesto  $[\text{RhH}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2]\text{L}_2]\text{X}$ .

- Tani y Otsuka lograron hidrogenar cetonas tanto simétricas como asimétricas para dar alcoholes usando un complejo catiónico de rodio con una difosfina bidentada totalmente alquilada ( $[\text{Rh}(\text{dipb})(\text{nbd})]\text{ClO}_4$  y  $[\text{RhCl}_2(\text{bpy})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>(4)</sup>.

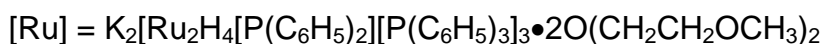
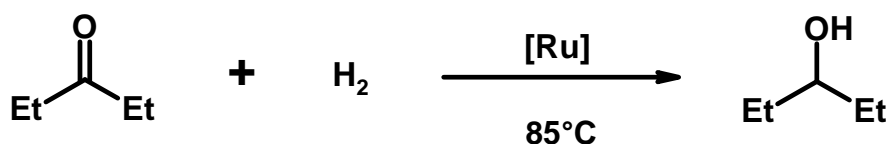


[Rh]	TOF[h <sup>-1</sup> ]
[Rh(dipb)(nbd)]ClO <sub>4</sub>	569
[RhCl <sub>2</sub> (bpy) <sub>2</sub> ]Cl•2H <sub>2</sub> O + NaOH	372

Esquema 2. Hidrogenación de acetofenona catalizada por complejos de rodio. NBD = norbornadieno, DIPB = 1,4-bis(diisopropilfosfino)butano, bpy = bipyridina.

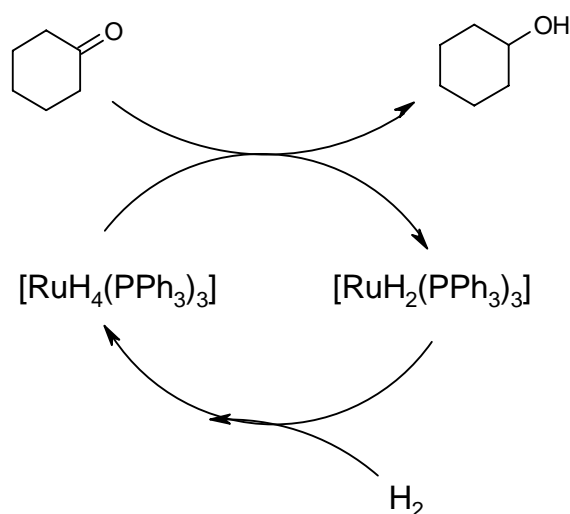
En éstos casos la alta basicidad de los ligantes incrementan la densidad electrónica del centro de rodio, así la adición oxidativa del H<sub>2</sub> se acelera.

- Grey, Pez y Wallo encontraron que un complejo aniónico de rutenio,  $K_2[Ru_2H_4[P(C_6H_5)_2][P(C_6H_5)_3]_3] \cdot 2O(CH_2CH_2OCH_3)_2$ , actúa como catalizador en la hidrogenación de acetona para dar 2-propanol en tolueno a 7 atmósferas y 85°C<sup>(5)</sup>.



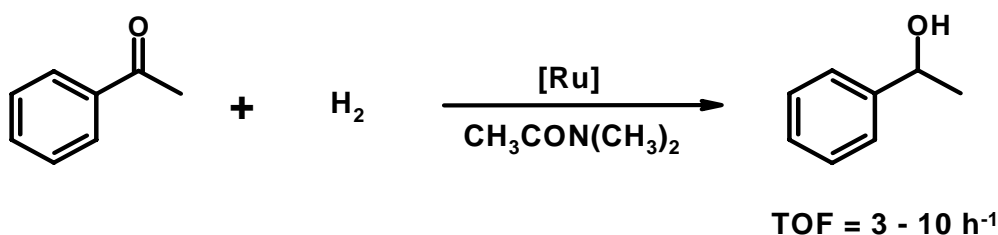
Esquema 3. Complejo de rutenio para la hidrogenación de cetonas simples

- Posteriormente los estudios realizados por Halpern y Linn repercutieron enormemente en las investigaciones posteriores acerca de este tipo de catalizadores, pues lograron identificar que la especie activa es el complejo neutro de rutenio  $[\text{RuH}_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3]$ <sup>(6)</sup>.



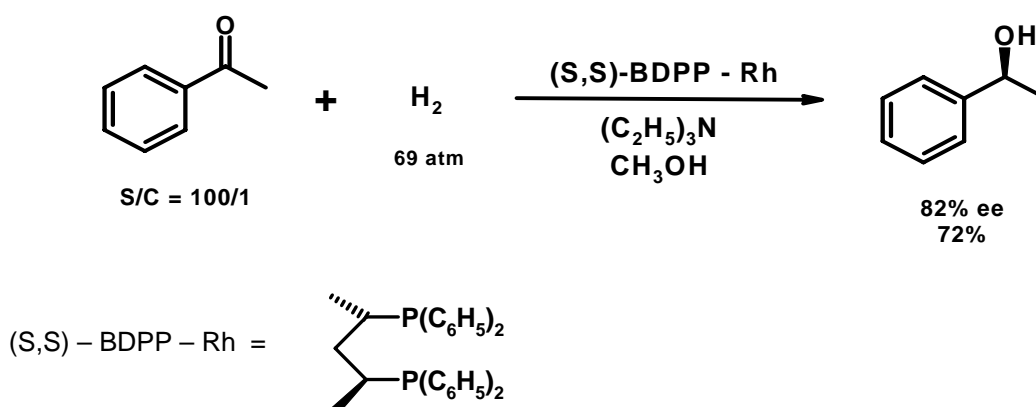
Esquema 4. Ciclo catalítico para la hidrogenación de ciclohexanona utilizando el catalizador  $[\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3]$ .

- James y sus colaboradores reportaron un complejo trinuclear de rutenio  $[[\text{RuHCl}(\text{dppb})]_3]$  que cataliza lentamente la hidrogenación de acetofenona bajo 1 atmósfera de  $\text{H}_2$  a  $50^\circ\text{C}$  en *N,N*-dimetilacetamida<sup>(7)</sup>. Por un largo tiempo éste fue el sistema que se utilizó como una alternativa catalítica a los compuestos estequiométricos como el  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{LiAlH}_4$ .



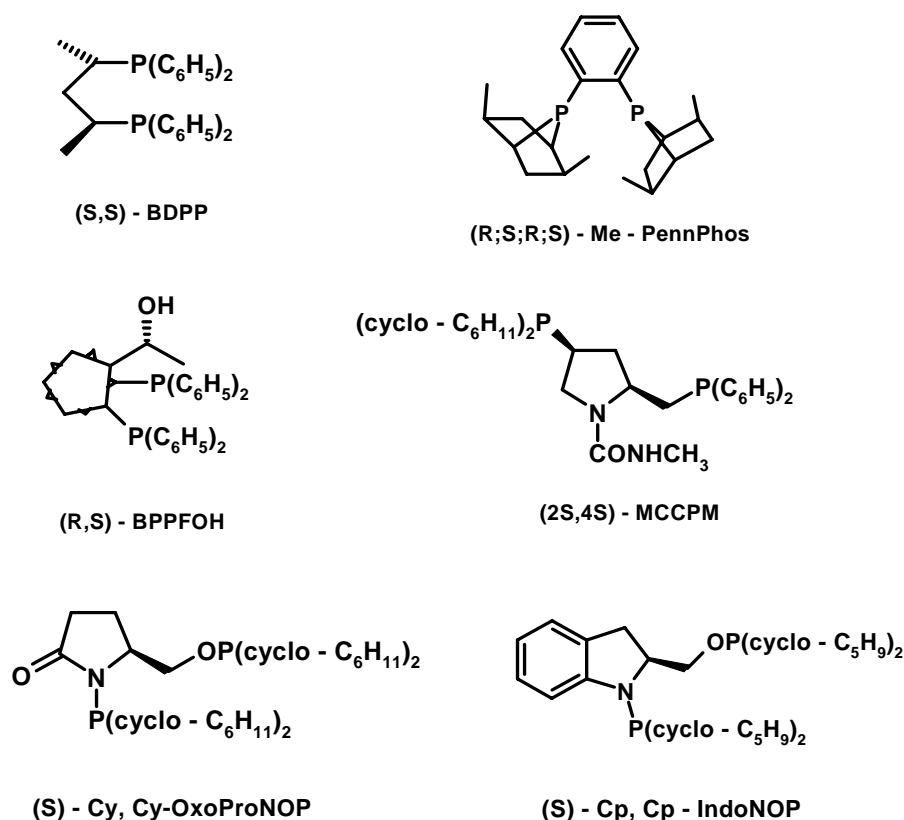
Esquema 5. Complejo de rutenio para la hidrogenación de cetonas simples.

Así fue como durante varios años el problema de la hidrogenación catalítica de cetonas para la obtención de alcoholes fue solucionado parcialmente, pues evidentemente la dificultad máxima residía en lograr una hidrogenación asimétrica. Éste desafío continuó sin solución hasta 1985, cuando Markó y sus colaboradores reportaron que un complejo de rodio, BDPP-Rh, en metanol y trietilamina cataliza la hidrogenación de la acetofenona bajo 69 atmósferas de H<sub>2</sub> y 50°C para dar como producto mayoritario (82% ee) 1-feniletanol<sup>(8)</sup>.



Esquema 6. Hidrogenación asimétrica de acetofenona con el catalizador de rodio BDPP-Rh.

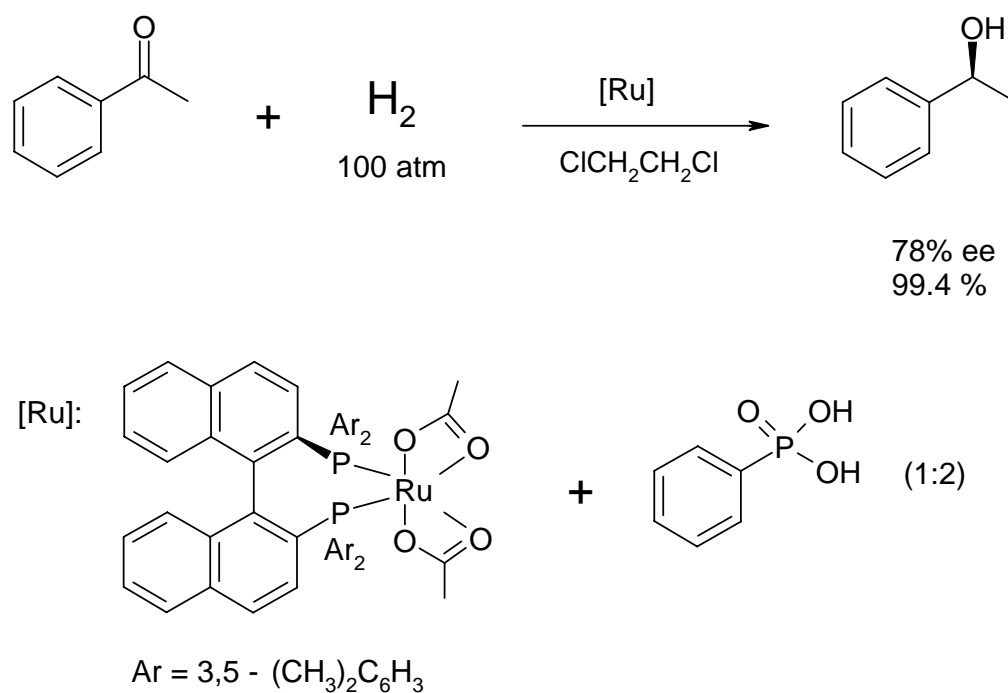
Basados en éstas observaciones, diversos grupos de investigación alrededor del mundo desarrollaron complejos con fosfinas quirales y rodio<sup>(9)</sup>, iridio<sup>(10)</sup> y rutenio<sup>(11, 12)</sup> como centros metálicos.



Esquema 7. Estructuras de algunos ligantes quirales que pueden ser utilizados en la hidrogenación catalítica de cetonas para la obtención de alcoholes asimétricos.

Finalmente, una contribución importante a la química sintética en éste rubro fue hecha por Noyori y sus colaboradores. Éste grupo inició probando diversos precatalizadores para la hidrogenación asimétrica de acetofenona.

Aproximadamente después de 200 ensayos obtuvieron un catalizador que se prepara in situ mezclando  $[\text{Ru}(\text{OCOCH}_3)_2[(\text{R})\text{-xylBINAP}]]$  y ácido fenilfosfórico en relación 1:2 (esq.8)<sup>(13)</sup>.



Esq. 8. Hidrogenación asimétrica de acetofenona catalizada por un complejo preparado con XylBINAP-Ru y ácido fenilfosfórico.

Este sistema catalítico logró hidrogenar acetofenona con una proporción sustrato/catalizador de 700/1 en 1,2-dicloroetano bajo 100 atmósferas de  $\text{H}_2$  y  $100^\circ\text{C}$  durante 18 horas para dar como producto final (S)-1-feniletanol con 78% ee y 94% de rendimiento<sup>(13)</sup>. Aunque estos resultados fueron alentadores,

la moderada enantioselectividad y la lentitud de la reacción incitaron a continuar la investigación en éste ámbito.

Más recientemente Noyori y sus colaboradores lograron definir una enorme gama de catalizadores de fórmula general  $[\text{RuCl}_2(\text{difosfina})(\text{diamina})]$  también llamados “complejos fosfina/1,2-diamina-rutenio” para la hidrogenación asimétrica de una amplia variedad de cetonas en 2-propanol utilizando una base alcalina<sup>(14)</sup>. Éste tipo de catalizadores presentan características muy atractivas, entre ellas se puede mencionar el uso de bajas presiones de hidrógeno gas, normalmente las reacciones pueden llevarse a cabo con menos de 8 atmósferas de  $\text{H}_2$ , presentan proporciones sustrato/catalizador hasta de 2,400,000/1, altos TON y TOF, adicionalmente poseen tolerancia a otros grupos funcionales como son F, Cl, Br, I,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$  y varios grupos heterocíclicos. El uso de éstos catalizadores también provee una hidrogenación diastereoselectiva, con una alta selectividad tanto enantiomérica como de enlaces  $\text{C}=\text{O}$  sobre  $\text{C}=\text{C}$ .

Otra ventaja importante es que a pesar de utilizar un método general es posible la hidrogenación selectiva, pues ésta solamente depende de usar la fosfina quiral y la 1,2-diamina adecuadas, por lo cual las posibilidades en el diseño del catalizador son amplias<sup>(13, 15)</sup>. Es muy posible que este tipo de catálisis sea capaz de reemplazar la mayoría de los reductores estequiométricos, particularmente en reacciones a gran escala, con la consecuente reducción de residuos y subproductos.



La invaluable contribución de Noyori en éste ámbito estimuló a diversos grupos a experimentar con otros metales de transición, así, en los últimos años la catálisis tanto homogénea como heterogénea con complejos organometálicos ha tomado mucha importancia en el terreno de la síntesis orgánica, por ejemplo, los grupos enfocados a la catálisis heterogénea canalizan sus investigaciones a resolver los problemas inherentes a los catalizadores utilizados para la hidrogenación asimétrica de cetonas, tales como su poca estabilidad, costo elevado y difícil recuperación para su uso posterior, además se han optimizado las técnicas para evitar los largos y complejos procedimientos y la disminución de temperaturas de reacción, las cuáles oscilan entre los 100 y los 300°C<sup>(16)</sup>.

Los múltiples esfuerzos alrededor del mundo han provocado un desarrollo tal que actualmente existen múltiples técnicas que utilizan catalizadores heterogéneos cada vez mas sofisticados y específicos, entre los más importantes e innovadores se pueden mencionar:  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]\text{ClO}_4$ <sup>(25)</sup>,  $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2-(\text{dppm})_3]^+$ <sup>(25)</sup>, 8-15% Ni/SiO<sub>2</sub><sup>(17)</sup>, 0-50% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(18)</sup>, Pt/zeolita<sup>(22)</sup>, Pt/SiO<sub>2</sub><sup>(17)</sup>, 10-50% Ni o Co o Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(18)</sup>, Tc o Tc-M (M = Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Re, Co)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o soportado en SiO<sub>2</sub> o MgO)<sup>(21)</sup>, Ni/ $\beta$ -zeolita (o zeolita-Y)<sup>(22)</sup>, CoMgAl o NiMgAl<sup>(19)</sup>, CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>(23)</sup>, Cu<sub>6</sub>O<sub>8</sub>Ln(NO<sub>3</sub>)<sup>(23)</sup>, y Pt/carbón activado<sup>(20)</sup>, nanocúmulos de Ir(0)<sup>(25)</sup>,  $[\text{IrHCl}_2(\text{COD})]_2/\text{C}_6\text{P}_2(\text{NH})_2$ <sup>(26)</sup>, Rh/C<sup>(27)</sup>, 0.5 Pd HFAU (HFAU = Na<sub>0.08</sub>H<sub>10.30</sub>Al<sub>10.38</sub>Si<sub>181.62</sub>O<sub>384</sub>, Si / Al = 17)<sup>(28)</sup>, Pd/CaCO<sub>3</sub><sup>(29)</sup>

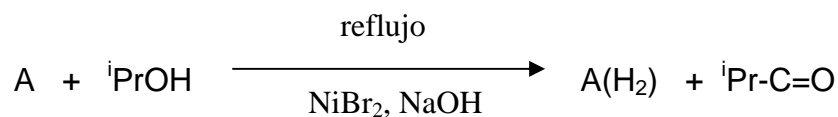
Todos éstos catalizadores tienen pros y contras, es decir, algunos de ellos actúan a condiciones extremas, otros son costosos o de difícil preparación, sin embargo también los hay selectivos y tolerantes a otros grupos funcionales, sin mencionar que algunos de éstos han logrado suprimir la utilización de metales nobles.

También, gracias a éstos estudios se sabe que la tendencia general de actividad en los catalizadores heterogéneos para la hidrogenación de cetonas para la obtención de alcoholes es  $Pt > Tc = Rh > Pd > Ru > Ni = Re > Co$ <sup>(21)</sup>.

Por otro lado, los grupos de investigación centrados en encontrar un mejor catalizador homogéneo para la hidrogenación asimétrica de cetonas básicamente realizan modificaciones al ya comentado método de catálisis desarrollado por Noyori y sus colaboradores, es decir se prueban condiciones de reacción nuevas, diferentes ligantes e incluso diferentes metales.

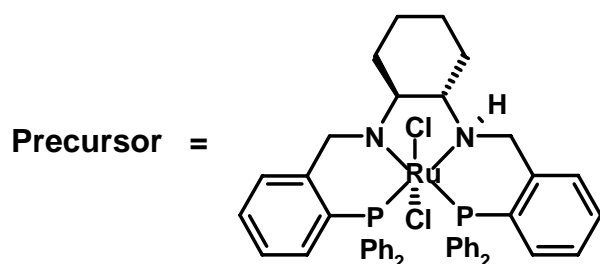
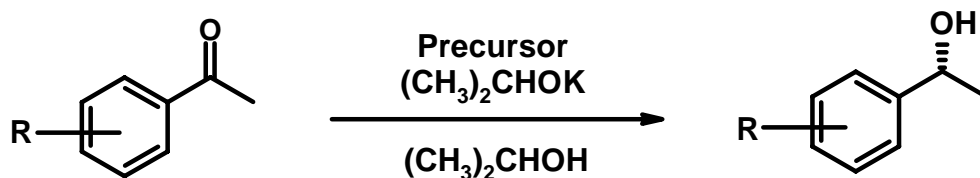
Entre los trabajos relevantes en éste rubro por sus importantes innovaciones tenemos:

- James y Le Page desarrollaron un sistema muy simple usando <sup>i</sup>PrOH y NiBr<sub>2</sub> disponible comercialmente. Éste método, conocido como transferencia de hidrógeno, no necesita H<sub>2</sub> y opera bajo condiciones aeróbicas, lo cuál lo hace atractivo para la hidrogenación de cetonas a nivel laboratorio<sup>(30)</sup>.



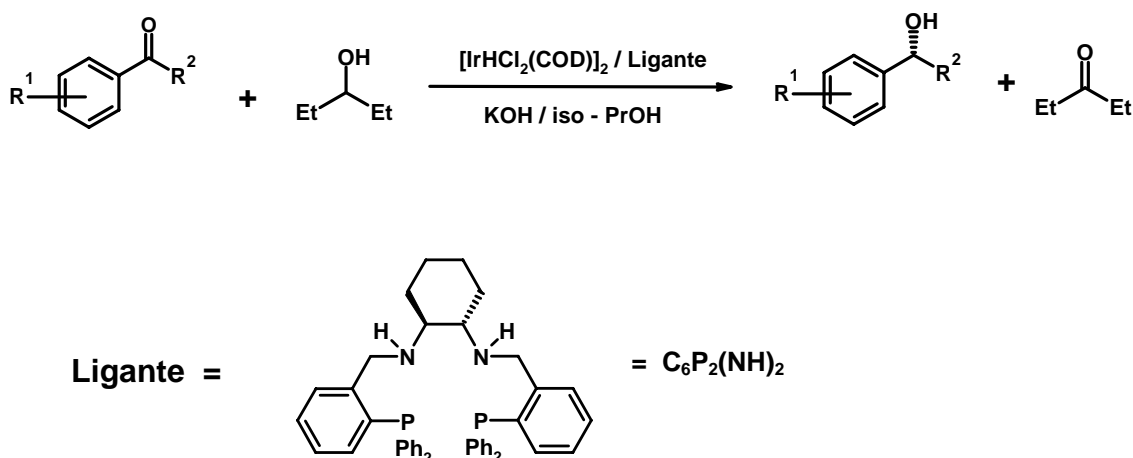
A = Ciclohexanona, acetofenona, 2-butanona, 2-pentanona.

- Basados en el hecho de que la mayoría de los ligantes quirales efectivos contienen nitrógeno o átomos de fósforo Jing-Xing Gao y sus colaboradores diseñaron un nuevo ligante quiral diaminadifosfina, N,N'-bis[o-(difenilfosfino)benzil]ciclohexano-1,2-diamino, que al emplearse con Rutenio y Rodio catalizan eficazmente la hidrogenación de cetonas a alcoholes<sup>(31)</sup>.



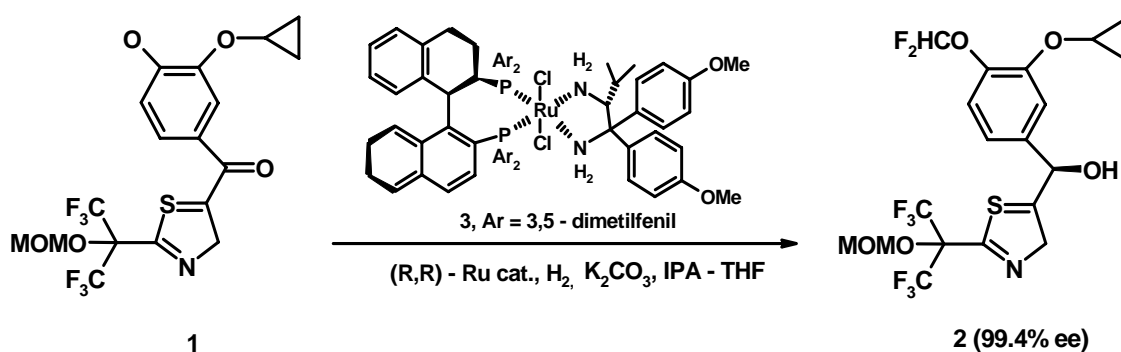
Esquema 9. Hidrogenación asimétrica de cetonas utilizando un precursor de Rutenio.

5 años más tarde desarrollaron un nuevo sistema de Iridio, el cuál se prepara in situ del complejo  $[\text{IrHCl}_2(\text{COD})]_2$  y el ligante quiral simétrico  $\text{C}_6\text{P}_2(\text{NH})_2$ . Éste sistema resultó ser más efectivo para la hidrogenación asimétrica de cetonas que los análogos con Ru y Rh<sup>(26)</sup>.



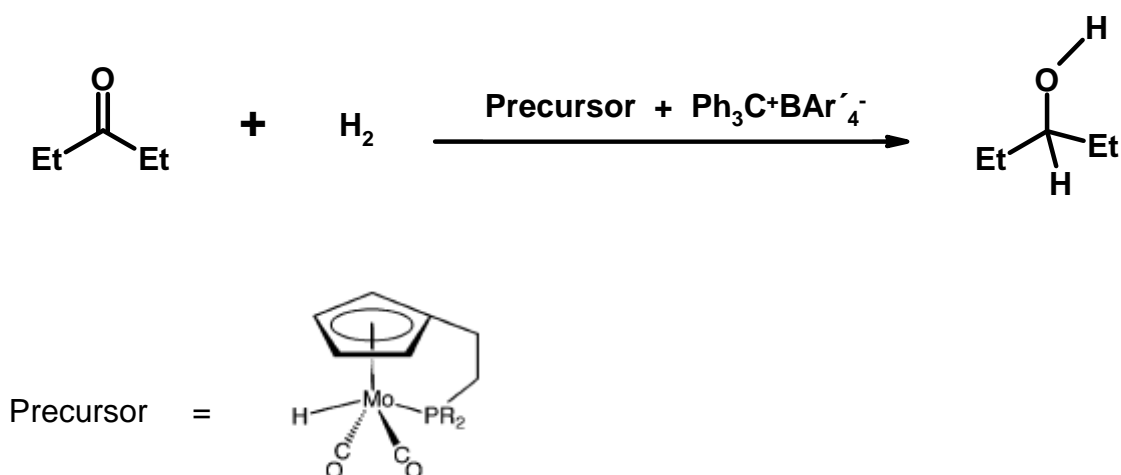
Esquema 10. Hidrogenación asimétrica de cetonas utilizando el complejo  $[\text{IrHCl}_2(\text{COD})]_2$  y el ligante  $\text{C}_6\text{P}_2(\text{NH})_2$ .

- Cheng-yi Chen también desarrolló un catalizador muy efectivo para la hidrogenación asimétrica de cetonas,  $\text{trans-RuCl}_2[(\text{R})\text{-xylbinap}][(\text{R})\text{-daipen}]$ , el rendimiento promedio de enantioselectividad obtenido utilizando éste compuesto es 99%<sup>(14)</sup>.



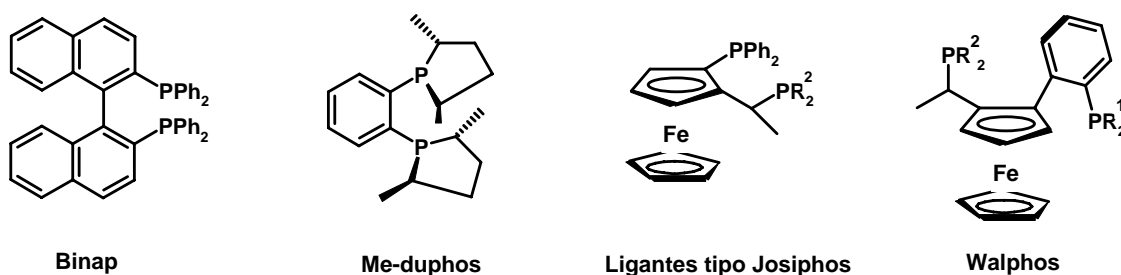
Esquema 11. Hidrogenación asimétrica de la cetona 1 usando el complejo  $trans$ - $RuCl_2[(R)$ -xylbinap][ $(R)$ -daipen] para la obtención del alcohol secundario 2.

- Más recientemente, impulsados por la posibilidad de eliminar el uso de metales nobles para el diseño de un catalizador efectivo en el área de la hidrogenación de cetonas, Bullock y Kimmich desarrollaron un complejo de Molibdeno,  $HMo(CO)_2[\eta^5: \eta^1-C_5H_4(CH_2)_2PR_2]$ , en el cuál los ligantes fosfina y ciclopentadienil están unidos por un puente de dos carbonos. Adicional al uso del Mo en vez de Ru o Rh, éste complejo resultó ser más activo (cerca de 500 vueltas al ciclo catalítico) y con mayor estabilidad térmica<sup>(32)</sup>.



Esquema 12. Hidrogenación catalítica de acetona utilizando un precursor de molibdeno.

Finalmente, se presentan algunos ejemplos de los ligantes difosfina más usados en la industria para los procesos de hidrogenación asimétrica de cetonas: (esq.13)<sup>(33)</sup>



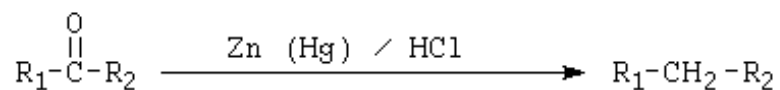
Esquema 13. Ejemplos de ligantes quirales tipo difosfina.

### 2.1.2. Reducción de cetonas para la obtención de alcanos.

La otra posibilidad de producto que surge cuando se realiza la hidrogenación de cetonas es la obtención del alcano correspondiente, sin embargo muy pocos grupos de investigación han informado la obtención del producto saturado y mucho menor es el número de publicaciones sobre la obtención de alcanos con métodos catalíticos, esto hace de singular importancia estudiar esa posibilidad al parecer olvidada por la química sintética, ya que los alcanos son moléculas importantes industrialmente para la síntesis de químicos finos, farmacéuticos y cosméticos, a nivel laboratorio dichas moléculas son de uso vital pues constituyen una fuente de materias primas o bloques de construcción para compuestos mas complejos<sup>(34)</sup>.

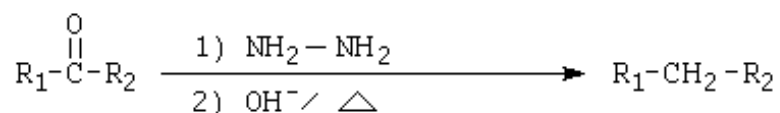
La química orgánica cuenta con tres métodos clásicos para obtener alcanos a partir de cetonas.

- a) Reducción de Clemmensen; se utiliza en compuestos sensibles a las bases, consiste en poner en contacto la cetona que se desea reducir con un catalizador sólido compuesto de zinc amalgamado y ácido clorhídrico concentrado<sup>(35)</sup>.



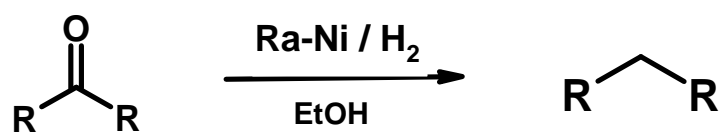
Esquema 14. Reacción de Clemmensen

- b) Reducción de Wolf-Kishner; se utiliza en compuestos sensibles a ácidos y consiste en una mezcla de hidracina,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , con una base fuerte como el  $\text{KOH}$  o el t-butóxido de potasio<sup>(35)</sup>.



Esquema 15. Reacción de Wolf-Kishner

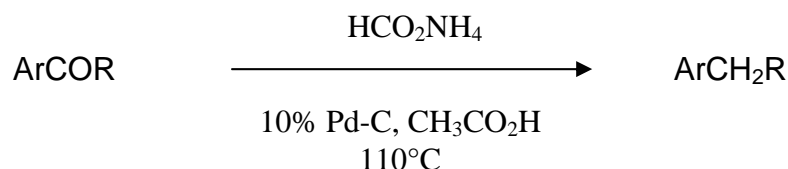
- c) Níquel - Raney, éste es un catalizador sólido compuesto de finos granos de una aleación níquel-aluminio (50:50) tratada con hidróxido de sodio concentrado.



Esquema 16. Reducción de cetonas utilizando el catalizador Níquel - Raney.



- d) Existen numerosos catalizadores heterogéneos tales como Pd/SiO<sub>2</sub><sup>(34)</sup>, Pd-C<sup>(36)</sup>, PtO<sub>2</sub><sup>(37)</sup>, entre otros, que operan de manera similar a Níquel - Raney.



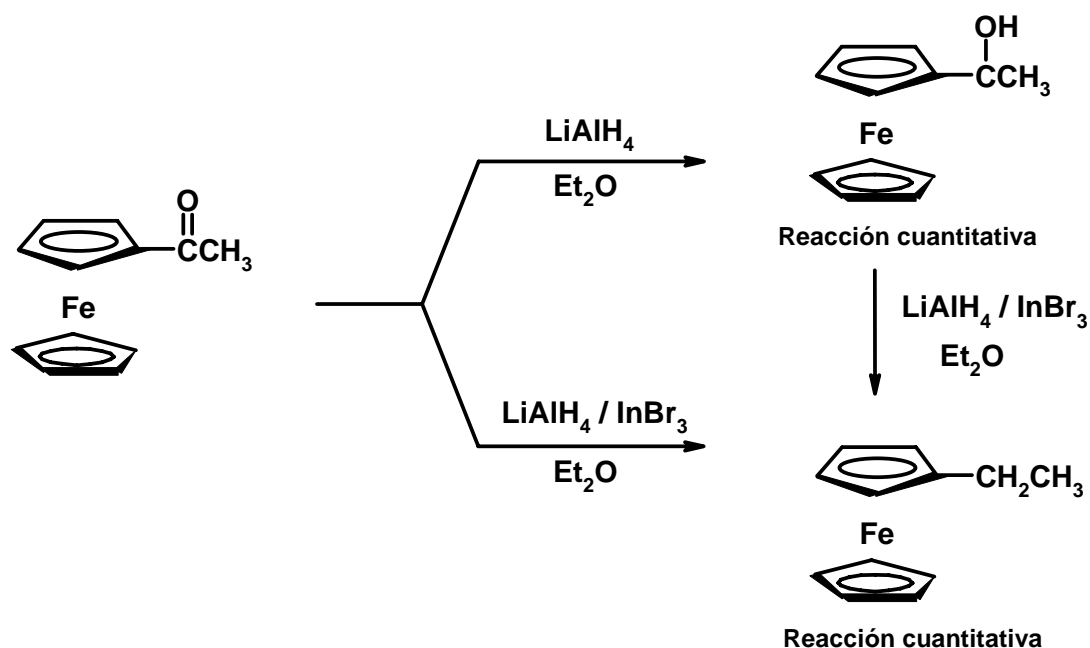
Esquema 17. Reducción de cetonas utilizando Pd-C como catalizador.

Éstos métodos son efectivos, sin embargo son viejas metodologías, requieren condiciones de reacción drásticas y/o son costosos, son escasamente selectivos y poco tolerantes con otros grupos funcionales susceptibles a la reducción, asimismo se produce una gran cantidad de residuos.

La otra posibilidad para formar alcanos es la alquilación de Friedel - Crafts, que en principio provee la ruta más directa para la síntesis de compuestos aromáticos alquil-sustituidos, sin embargo ésta reacción genera rendimientos bajos y siempre produce intrincadas mezclas de derivados mono- y poli-alquilados. En contraste, la acilación de Friedel-Crafts produce excelentes rendimientos con una buena regioselectividad<sup>(38)</sup>, por esto sería muy útil para la síntesis de algunos compuestos aromáticos alquil-sustituidos encontrar un método eficaz para reducir selectivamente el grupo carbonilo.

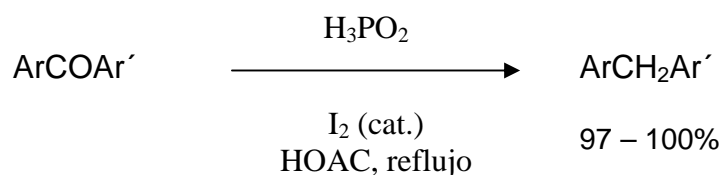
### **2.1.2.1. Reducción de cetonas para la obtención de alcanos con métodos estequiométricos.**

En el campo de la reducción estequiométrica encontramos contribuciones interesantes, que aplicados a las técnicas clásicas de reducción que utilizan agentes como  $\text{NaBH}_4$  o  $\text{LiAlH}_4$ , son capaces de producir alcanos con excelentes rendimientos. Tal es el caso de la desoxigenación reductiva utilizando un sistema  $\text{LiAlH}_4/\text{InBr}_3$  desarrollado recientemente por Wang y sus colaboradores, que guiados por el conocimiento de la incapacidad que tienen los agentes clásicos de reducción como el  $\text{LiAlH}_4$  para completar la hidrogenación de cetonas a alcanos decidieron activar la mezcla añadiendo una cantidad estequiométrica del ácido de Lewis  $\text{InBr}_3$ , el resultado fue un sistema altamente eficiente que opera bajo condiciones suaves y con excelentes rendimientos<sup>(38)</sup>.



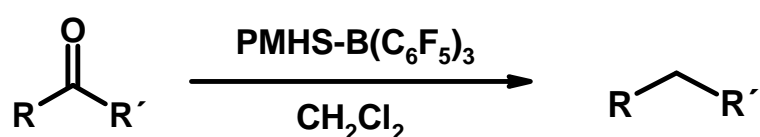
Esquema 18. Reducción de acetilferroceno

Otro ejemplo de reducción estequiométrica es el sistema desarrollado por Fry y Han, que consiste en una mezcla de ácido hidrofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) y Yodo en ácido acético caliente para reducir diaril y alquil aril cetonas al alcano correspondiente. El agente reductor activo es el yoduro de hidrógeno generado por la reacción entre el Yodo y el ácido<sup>(39)</sup>.

Esquema 19. Reducción de cetonas utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_2$  y Yodo

La técnica es muy efectiva pues los rendimientos son altos, sin embargo las condiciones de reacción necesarias, como el uso de ácidos calientes, hacen que el manejo del sistema sea peligroso.

Otro ejemplo estequiométrico relevante para la obtención de alcanos a partir de cetonas, es el informado por Chansdrasekhar y colaboradores. Ellos descubrieron un nuevo activador para el ya bien estudiado polimetilhidroxisilano, un excelente agente reductor coproducto de la industria del silicón. Al agregar el ácido de Lewis tris(pentafluorofenil)borano,  $B(C_6F_5)_3$ , la mezcla resultante es un efectivo reductor del grupo carbonilo. El procedimiento es muy simple y el progreso de la reacción puede ser monitoreado visualmente, pues cuando la reacción se consuma la efervescencia cesa, por lo que no son requeridas técnicas analíticas adicionales, otra ventaja es el corto tiempo de reacción (de 5 a 20 minutos)<sup>(40)</sup>.



**R = alquil, aril**

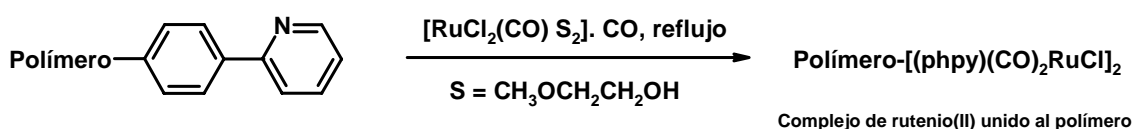
**R' = H, alquil, aril**

Esquema 20. Reducción de cetonas utilizando polimetilhidroxisilano y el ácido de Lewis  $B(C_6F_5)_3$ .

### 2.1.2.2. Reducción de cetonas para la obtención de alcanos con métodos catalíticos.

En el campo de la reducción catalítica la mayoría de las técnicas reportadas para la reducción total de compuestos carbonílicos emplean catalizadores heterogéneos, debido a la susceptibilidad que presentan los catalizadores homogéneos a las rigurosas condiciones de reacción que requiere la hidrogenación total de cetonas y la difícil separación del producto.

Islam y Saha proveen una solución a esta problemática, ellos reportan que al inmovilizar ciertos catalizadores homogéneos efectivos para la hidrogenación en una matriz polimérica la estabilidad térmica y química de dichos catalizadores aumenta considerablemente, así mismo la separación y purificación del producto se vuelve más sencilla. El ejemplo concreto que ilustra lo anterior es la inmovilización del complejo  $[\text{Ru}(\text{phpy})(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  (phpy = fenilpiridina) en camas de microporos de poliestireno a través de la unión de la fenilpiridina con el polímero. El resultado es la hidrogenación de cetonas para dar alcanos bajo altas presiones y temperaturas<sup>(41)</sup>.

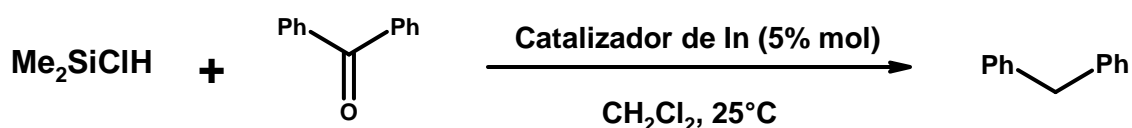


Esquema 21. Preparación del catalizador inmovilizado en la matriz polimérica.

Con éste sistema se pueden reducir los siguientes grupos funcionales:

-NO<sub>2</sub>, -C=C-, -C=O, -C=N bajo ~70 °C y 30.0 bar de H<sub>2</sub>, obteniendo rendimientos hasta de 89%.

En el campo de la catálisis homogénea se han reportado muy pocas alternativas para realizar la hidrogenación total de cetonas, pues los ya mencionados inconvenientes de éste tipo de catalizadores, tales como su poca estabilidad térmica entre otros, no permiten mucho campo de acción, sin embargo ha surgido un gran interés en los catalizadores a base de Indio pues han resultado ser poderosos agentes reductores debido a que éste elemento presenta una muy baja primera energía de ionización. Un ejemplo interesante es la combinación de una cantidad catalítica de InCl<sub>3</sub> (5 mol %) con una cantidad estequiométrica de Me<sub>2</sub>SiClH (2 equivalentes) para dar como resultado una desoxigenación eficaz de aril cetonas<sup>(42)</sup>.



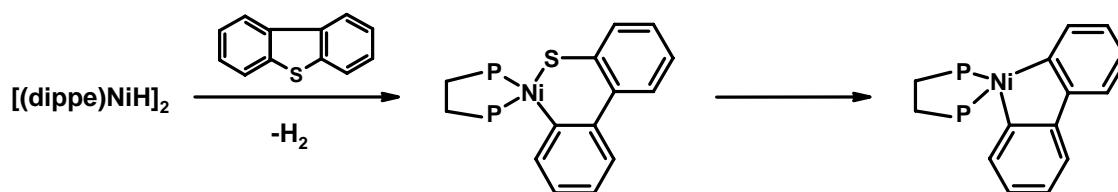
Esquema 22. Reducción de benzofenona catalizada por un compuesto de Indio.

Adicionalmente, desde hace años se conocen los disolventes adecuados para llevar a cabo la hidrogenación de cetonas, dichos ensayos se han realizado con agentes reductores estequiométricos y se sabe que los disolventes polares son los más efectivos para efectuar la reducción total del grupo carbonilo. Éste mismo estudio asegura que al agregar algún ácido de Lewis como el bromuro de litio o magnesio a la disolución con el agente reductor y la cetona el poder reductor de la sustancia se potencializa<sup>(43)</sup>.

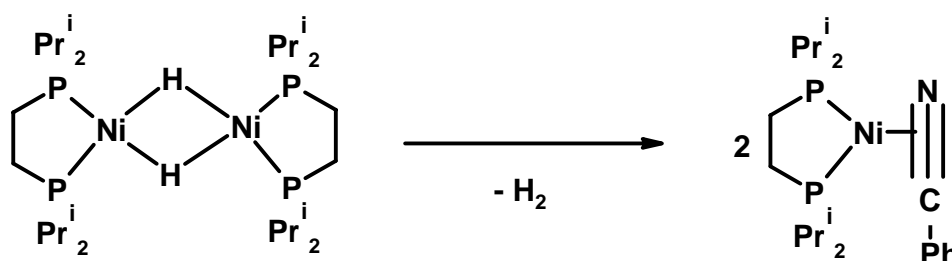
## **2.2. Activación del enlace C-X, C=O y C=C utilizando [(dippe)NiH]<sub>2</sub>**

Anteriormente se mencionaron diversos ejemplos que ilustran la importancia de la catálisis con compuestos organometálicos de metales de transición para realizar reacciones orgánicas, eliminando con esto los inconvenientes que tienen los métodos tradicionales para la preparación de diversas sustancias de interés tanto industrial como a nivel laboratorio.

Tal es el caso del dímero de níquel [(dippe)NiH]<sub>2</sub>, el cuál ha sido reportado por Jones y sus colaboradores como un compuesto capaz de romper el enlace C-S de una gran variedad de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos. Igualmente se han reportado reacciones exitosas de hidrodeshidrosulfuración utilizando este mismo fragmento, el cuál no necesita de una fuente de hidruros, protones o hidrógeno para completar la reacción<sup>44</sup>.

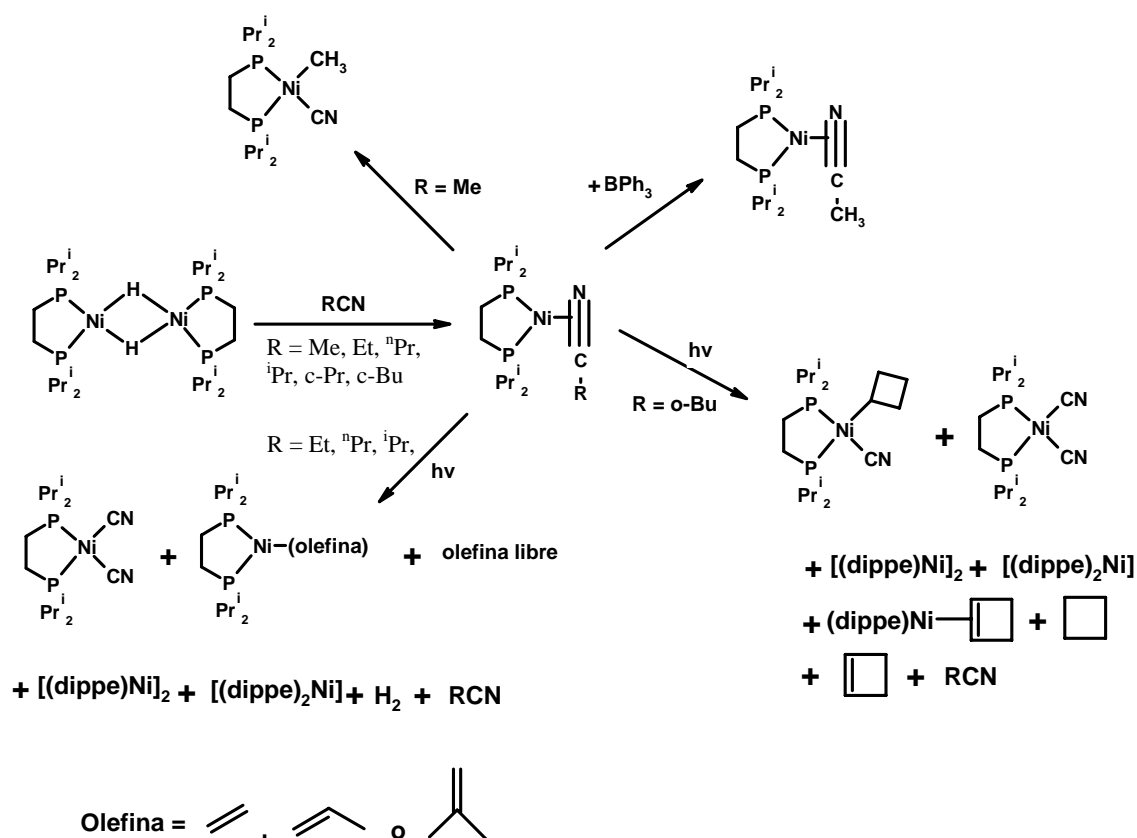
Esquema 23. Desulfuración de DBT utilizando el catalizador  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ 

En nuestro grupo de trabajo se han reportado que este mismo hidruro dimérico,  $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ , es la fuente del fragmento de níquel(0)  $[\text{Ni}(\text{dippe})]$ , el cuál reacciona con una gran variedad de nitrilos, a través de una coordinación  $\pi$  del enlace del C=C y C-N para formar complejos del tipo  $\eta^2$  - nitrilo,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCPh})]^{45}$ .

Esquema 24. Reacción de  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  con benzonitrilo en THF.

Los cuáles posteriormente son utilizados para realizar reacciones que dan como resultado el producto de adición oxidativa<sup>46, 47</sup>.



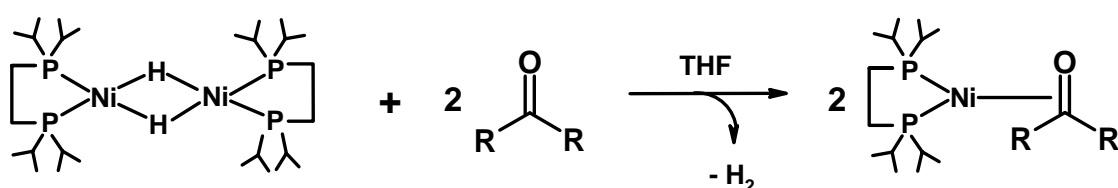


Esquema 25. Ejemplos de reacciones realizadas con el complejo  $\eta^2$  – nitrilo.

Estos experimentos demuestran que es posible activar enlaces, que por su alta energía de disociación, se consideran no reactivos tales como el C-CN<sup>48</sup>.

En el caso del enlace C=O presente en cetonas, la energía de enlace es menor (798.9 KJ mol<sup>-1</sup>) que la de los nitrilos (887 KJ mol<sup>-1</sup>), sin embargo es un enlace fuerte que debe ser activado de alguna manera para lograr la reducción del mismo.

Así fue como, aprovechando la experiencia del grupo de investigación en el rubro de activación de enlaces, surgió la idea de someter una cetona a reaccionar con el fragmento metálico [(dippe)Ni] para sintetizar, aislar y caracterizar complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,O-cetona)] siguiendo la siguiente propuesta de reacción:



Esquema 26. Propuesta de reacción de [(dippe)NiH]<sub>2</sub> con 2 equivalentes de cetona.

En donde el níquel se une a la nube  $\pi$  del enlace C=O del carbonilo cetónico en analogía a lo que sucede para el enlace CN de los nitrilos, formando complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -C,O-cetona)], los cuáles servirán como intermediarios para la reducción de cetonas pues se espera que el doble enlace C=O se active lo suficiente como para reaccionar con hidrógeno gas. Así, este tipo de complejos se convierte en una prometedora y aun no explorada posibilidad para obtener materias primas y diversas moléculas de posible interés industrial.

### 3. METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN

Todas las reacciones que involucran la síntesis de complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)] fueron realizadas bajo atmósfera inerte en el interior de una caja seca Mbraun® UNILab en condiciones promedio menores a 1 ppm de H<sub>2</sub>O y 1 ppm de O<sub>2</sub>.

Los gases Argón y H<sub>2</sub> utilizados fueron provistos por PRAXAIR®, de acuerdo con las especificaciones de alta pureza.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}) se obtuvieron en un espectrómetro de RMN Varian INNOVA 300 que se encuentra en las instalaciones de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de química en la UNAM. Los disolventes utilizados para la obtención de dichos espectros fueron cloroformo, Tolueno y THF deuterados de la marca Aldrich®, los cuáles se secaron sobre malla molecular antes de usarse.

Las determinaciones de gases/masas se efectuaron en un cromatógrafo de gases acoplado a masas, Varian Saturn 3 GC/MS que se encuentra en el mismo laboratorio de trabajo.

Las cetonas utilizadas fueron adquiridas en Aldrich®. Benzofenona y 4-metilbenzofenona fueron secadas en una línea de vacío unas cuantas horas antes de su utilización, la acetofenona fue secada sobre malla molecular días antes de usarse.

El THF y tolueno utilizados para la preparación de complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] son de la marca JT.BAKER® grado R.A. Dichos disolventes fueron secados utilizando Na(0) y benzofenona (solo para el THF) como indicador de humedad, posteriormente fueron destilados para su uso. El THF utilizado para eluir la mezcla final de reacción proveniente de los experimentos de hidrogenación se utilizó directamente del frasco.

Se utilizó Alúmina neutra Merck® y una columna de vidrio sinterizado para hacer una primera purificación de los productos orgánicos de reacción.

### **3.1 Consideraciones generales para el manejo del mini reactor Parr®**

El mini reactor Parr® requiere de una meticulosa manipulación, pues es un instrumento de alta precisión y por lo tanto es muy sensible a malos manejos. En todos los experimentos el reactor es introducido a la caja seca donde es cargado y cerrado herméticamente, posteriormente es llevado a su base donde

se le colocan los sensores de presión y temperatura y presurizado con hidrógeno gas a temperatura ambiente, purgando la línea de transferencia y los diferentes conectores antes de introducir el gas al reactor.

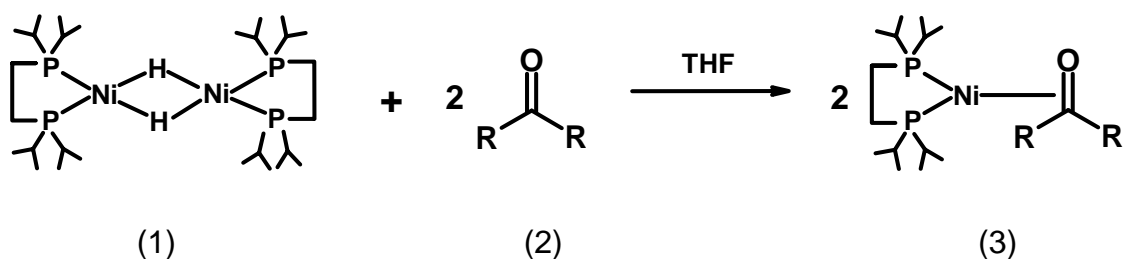
Alcanzada la presión deseada, se procede a verificar fugas utilizando un tensoactivo y registrando cambios de presión a lo largo de un tiempo de prueba (30 minutos). Una vez estabilizadas las lecturas de presión y temperatura (las cuáles son registradas a lo largo de todo el experimento), se inicia el calentamiento.

Ya que concluye el tiempo destinado para la reacción, se apaga el calentamiento y cuando la temperatura ambiente es alcanzada se procede a despresurizar y a abrir el reactor.

Como medida de seguridad adicional, el reactor esta colocado en el interior de una campana de extracción y la presurización es llevada a cabo utilizando una careta protectora. Así mismo es recomendable verificar la integridad de los sellos interiores después de un cierto tiempo así como verificar fugas presurizando con Argón y calentando durante un día completo.

### 3.2 Síntesis de complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)]

La síntesis de estos complejos se realizó de acuerdo con el siguiente esquema general de reacción:



El complejo dinuclear [(dippe)NiH]<sub>2</sub>(1) fue preparado a partir del derivado clorado [(dippe)NiCl<sub>2</sub>], de acuerdo con el método descrito en la literatura<sup>(44)</sup>.

#### 3.2.1 Síntesis de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)], [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)] y [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)]

La síntesis de estos tres complejos se realizó siguiendo una misma metodología:

En un matraz Schlenk de 50 mL se colocan 0.050 gramos ( $7.76 \times 10^{-5}$  mol) del complejo dimérico [(dippe)NiH]<sub>2</sub>,  $1.55 \times 10^{-4}$  mol de la cetona correspondiente y 25 mL de THF destilado.

La disolución rojo vino que se obtiene de la mezcla de  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  y THF cambia rápidamente a amarillo cuando se adiciona la cetona, la disolución se agita ( $25^\circ\text{C}$ , 30 minutos). La mezcla de reacción fue evaporada en la línea de vacío para dar como resultado en todos los casos un sólido color café. Los cristales fueron pesados y almacenados dentro de la caja seca.

### 3.2.2 Síntesis de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetona})]$

En un matraz Schlenk de 50 mL se colocaron 0.050 gramos ( $7.76 \times 10^{-5}$  mol) del complejo dimérico  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ , y 20 mL de dimetilcetona seca. La mezcla de reacción fue evaporada en un baño frío hielo seco/acetona ( $-78^\circ\text{C}$ ) dando como resultado un sólido color café. El sólido fue pesado y almacenado dentro de la caja seca.

### 3.3 Caracterización de complejos del tipo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cetona})]$

Después de sintetizar y aislar los complejos éstos fueron caracterizados por RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) disolviendo aproximadamente 0.050 gramos del sólido obtenido en Tolueno deuterado.

### 3.4 Evaluación térmica del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)]

Se desarrolló un estudio de estabilidad térmica sumergiendo un tubo de RMN para muestras sensibles conteniendo 0.050 gramos del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] y 1ml de Tolueno deuterado en un baño de aceite a diferentes temperaturas (de 40°C a 200°C en intervalos de 10°C). La integridad del complejo se monitoreo por resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

### 3.5 Reactividad de los complejos [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] frente a $\text{H}_2$

Para la primera parte exploratoria del proceso de hidrogenación se utilizó un tubo de resonancia con válvula Young que permite mantener la muestra en atmósfera inerte. El complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)], se disolvió en 1ml de THF deuterado. El tubo se conectó a una línea de vacío con atmósfera de  $\text{H}_2$  para burbujear el gas. El proceso fue llevado a cabo en un baño de hielo seco/acetona (-78°C). Posteriormente el tubo se calentó a diferentes temperaturas sumergiéndolo en un baño de aceite de silicón. Se monitoreó la posible formación de producto (benzidról o difenilmetano) por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .



Para la segunda parte exploratoria del proceso de hidrogenación, así como para la optimización de las reacciones, se utilizó un mini reactor Parr® de acero inoxidable de 300 mL, 0.050 gramos ( $7.76 \times 10^{-5}$  mol) del complejo dimérico [(dippe)NiH]<sub>2</sub>,  $4.656 \times 10^{-4}$  moles de la cetona correspondiente previamente seca y 30 mL de THF. Se probaron diferentes presiones de H<sub>2</sub>, temperaturas y tiempos de reacción en búsqueda de las condiciones ideales de reacción para cada complejo.

El producto orgánico obtenido en los experimentos con benzofenona (difenilmetano) y 4-metilbenzofenona (4-metil-difenilmetano) fue separado de la parte organometálica haciendo pasar la mezcla de reacción resultante por una columna de vidrio sinterizado, empacada con alúmina neutra eluyendo con THF. La mezcla de reacción se inyectó en el cromatógrafo gases/masas para su cuantificación y caracterización, adicionalmente se caracterizó por RMN <sup>1</sup>H.

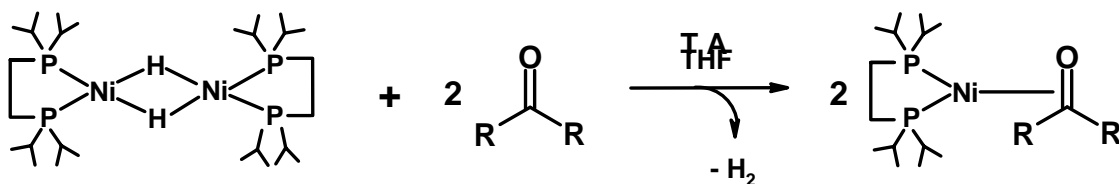
Debido a su volatilidad, el producto obtenido en los experimentos con acetofenona (feniletano) se inyectó directamente al cromatógrafo, comparando los resultados con un estándar previamente corrido en el mismo equipo.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

A continuación se describen los resultados obtenidos en la preparación, aislamiento, caracterización y reactividad de los compuestos del tipo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cetona})]$  de acuerdo a la metodología anteriormente descrita.

##### 4.1 Síntesis de compuestos del tipo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-cetona})]$

El siguiente esquema de reacción es válido para la síntesis de los complejos  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$ ,  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-4-metilbenzofenona})]$  y  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetofenona})]$ , mas no para la síntesis de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetona})]$ .



#### 4.1.1 Síntesis de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$ , $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetofenona})]$ y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-4-metilbenzofenona})]$

La síntesis de éstos compuestos obedece al esquema de reacción anterior y utiliza la metodología previamente descrita en la sección 3.2.1. En todos los casos, el complejo se forma inmediatamente después de agregar la cetona correspondiente a la disolución que contiene el hidruro dimérico  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$ . Esto se puede constatar cualitativamente por el cambio de color inmediato de rojo vino a café ámbar, además de un ligero burbujeo producto de la eliminación reductiva de  $\text{H}_2$ .

Posteriormente, los complejos son aislados evaporando el THF en una línea de vacío a temperatura ambiente. También en todos los casos el producto obtenido resultó tener el mismo aspecto macroscópico, color y características generales (sólido color café perfectamente raspable), con altos rendimientos.

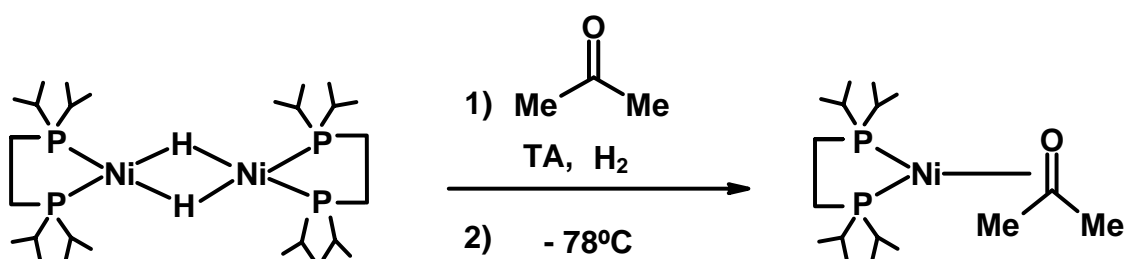
$[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$ : 91%.

$[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-4-acetofenona})]$ : 92%

$[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-4-metilbenzofenona})]$ : 92%

#### 4.1.2 Síntesis de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetona})]$

La síntesis de éste complejo fue realizada bajo el siguiente esquema de reacción:



A diferencia de lo que sucede con las otras cetonas, el complejo no se forma con buen rendimiento utilizando la cantidad estequiométrica de acetona (para 0.050 gramos de  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  le corresponderían 15 microlitros) por lo que se agregó acetona como reactivo y disolvente (20 mL).

Otra diferencia es el aislamiento de ésta molécula, pues si se evapora el disolvente a temperatura ambiente la acetona se decordina y el complejo se desproporciona para dar como producto mayoritario  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$ . Para evitar este problema, el exceso de acetona se evapora a vacío ( $10^3$  mm Hg), en un baño frío hielo seco/acetona ( $-78^\circ\text{C}$ ), el proceso es lento pero al final se obtiene un sólido café con un rendimiento del 85%.

## 4.2 Caracterización de complejos del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)]

Después de sintetizar y aislar los complejos, éstos fueron caracterizados por RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) disolviendo 0.050 gramos del sólido obtenido en tolueno deuterado.

### 4.2.1 Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)]

#### 4.2.1.1 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

La resonancia magnética nuclear de fósforo (RMN –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) es de particular importancia para la caracterización de éste tipo de complejos, pues proporciona mucha información acerca del enlace que el níquel con sus ligantes forma con la cetona.

En el caso del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] y como se puede observar en la figura 4.1, hay dos dobletes. Son dos señales debido a que los fósforos no son equivalentes químicamente por la asimetría del enlace  $\eta^2$  que el níquel forma con la benzofenona, es decir, uno de los fósforos ( $\text{P}_1$ ) se encuentra trans al átomo de carbono del carbonilo lo que provoca un desplazamiento de la señal a bajo campo ( $\delta = 71.9$ ), por otro lado, el segundo fósforo ( $\text{P}_2$ ) se

encuentra trans al átomo de oxígeno del carbonilo, lo que hace que la señal se desplace a alto campo ( $\delta = 61.4$ ). Las señales son dobleteadas debido al acoplamiento que existe entre los fósforos a través del níquel,  $J^2(\text{P-P}) = 66 \text{ Hz}$ . La magnitud de éste acoplamiento es característico de complejos de níquel cero <sup>47</sup>.

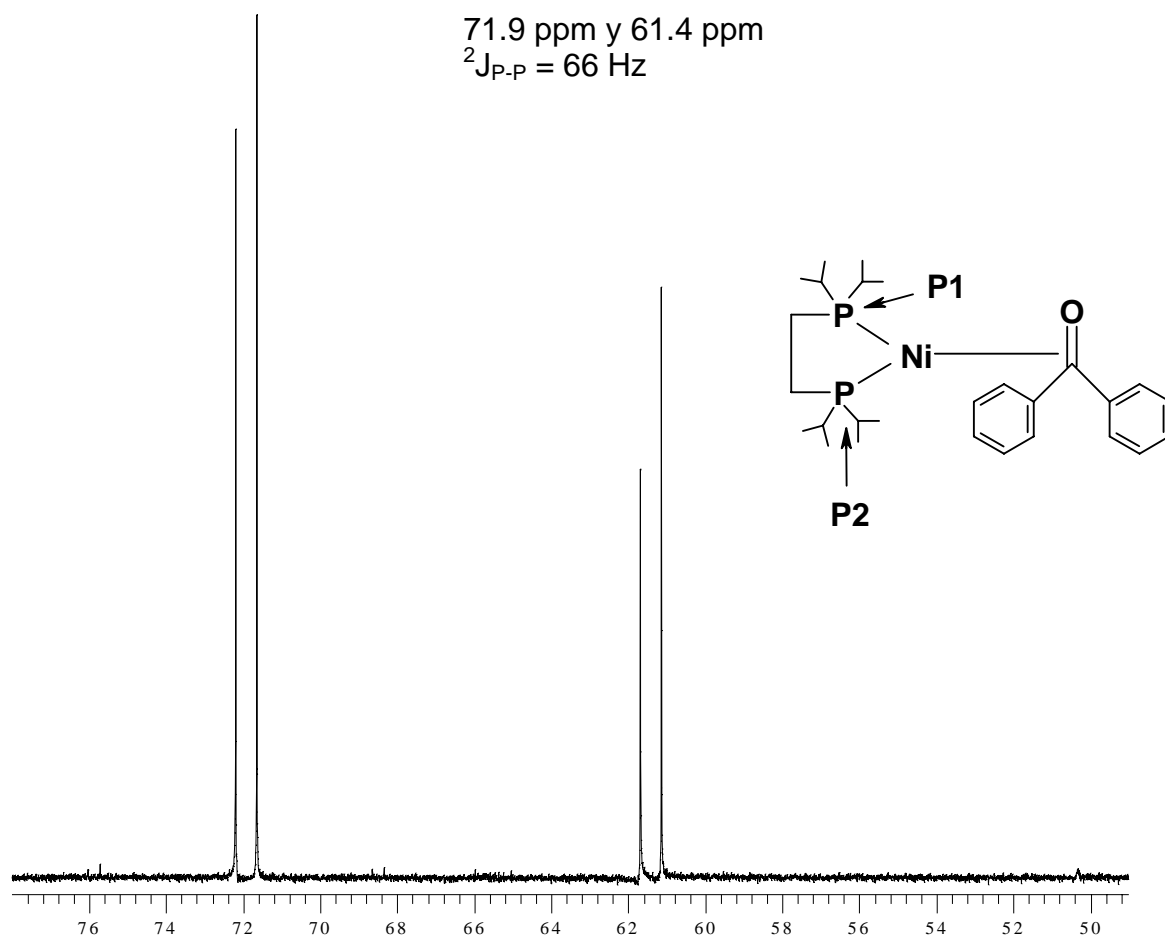


Figura 4.1. Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$  en  $\text{Tol-d}_8$ .

#### 4.2.1.2 RMN $^1\text{H}$

La resonancia magnética de protón es especialmente útil para identificar lo que sucede con la benzofenona al estar coordinada, pues el desplazamiento de las señales varía notablemente con respecto a la benzofenona libre.

Los datos de resonancia magnética de protón del espectro de la figura 4.2 se resumen en la tabla 4.1.

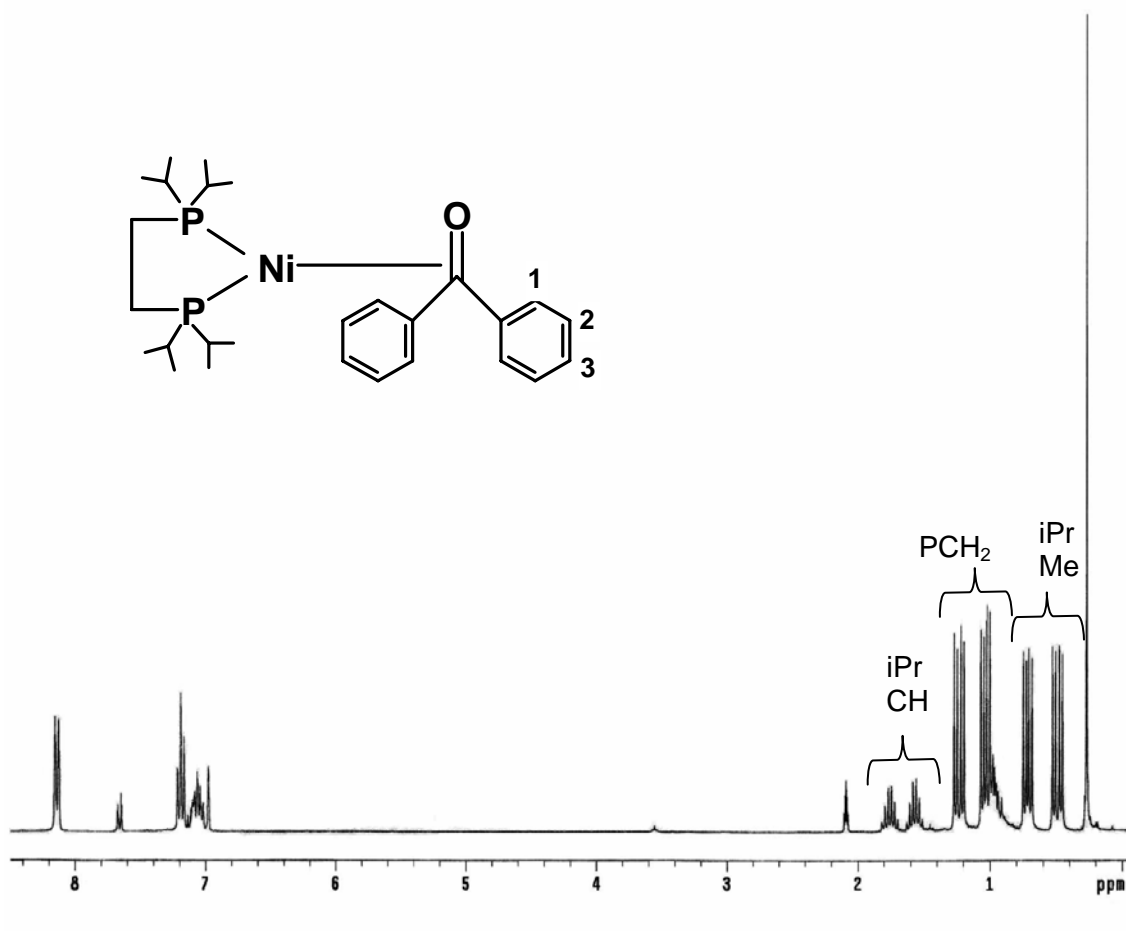


Figura 4.2. Espectro  $^1\text{H}$  del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] en *Tol-d*<sub>6</sub>.

Asignación	Desplazamiento (ppm)
1	8.1
2	7.1
3	7.2

Tabla 4.1. Corresponde al espectro 4.2

La parte alquílica de la molécula esta asignada sobre el espectro de la figura 4.2, el cuál indica que los dos grupos *i*Pr en cada fósforo son no equivalentes, es decir, la molécula no posee un plano de simetría horizontal <sup>(49)</sup>.

Las señales aromáticas de la benzofenona coordinada presentan un claro desplazamiento a bajo campo ( $\delta = 8.1$  y  $7.1$ ), pues comparando con un espectro corrido en el mismo equipo y en el mismo disolvente, se observa que las señales de la benzofenona libre aparecen entre 6.9 y 7.6 ppm. Esto indica que la coordinación  $\eta^2$  provoca un aumento en la densidad electrónica de los anillos aromáticos de la benzofenona produciendo una mayor desprotección en sus protones, esto sucede debido a la coordinación del carbonilo cetónico al centro metálico, causando que el carbono pierda carácter s.



#### 4.2.1.3 RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El espectro de la figura 4.3 corresponde a la resonancia magnética de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de benzofenona. Éste tipo de espectro es muy útil pues proporciona información acerca de lo que sucede con el enlace C=O cuando el níquel se coordina con la benzofenona.

La señal que corresponde al carbono del carbonilo se desplaza a 82.2 ppm. Si se compara esa señal con el desplazamiento que presenta ese mismo carbono pero en la benzofenona libre (195.6 ppm), se observa un claro desplazamiento a mas alto campo, esto indica que el enlace  $\eta^2$  provoca que el enlace carbono – oxígeno se debilite, es decir pierda carácter de doble ligadura. Adicionalmente se observa que la señal en vez de ser un singulete como en el caso de la benzofenona libre, se presenta como un doblete con una constante de acoplamiento de 22.2 Hz. Ésta multiplicidad se debe al acoplamiento que el carbono del carbonilo presenta con el fósforo trans del complejo.

Por otra parte, las otras señales que son muy diferentes en cuanto a desplazamiento y multiplicidad en la benzofenona coordinada con respecto a la libre, son los carbonos cuaternarios aromáticos, los cuáles producen un doble de dobles producto del acoplamiento cis ( $^2J_{\text{C-P}} = 1.45\text{m Hz}$ ) y trans ( $^2J_{\text{C-P}} = 5.36\text{ Hz}$ ).



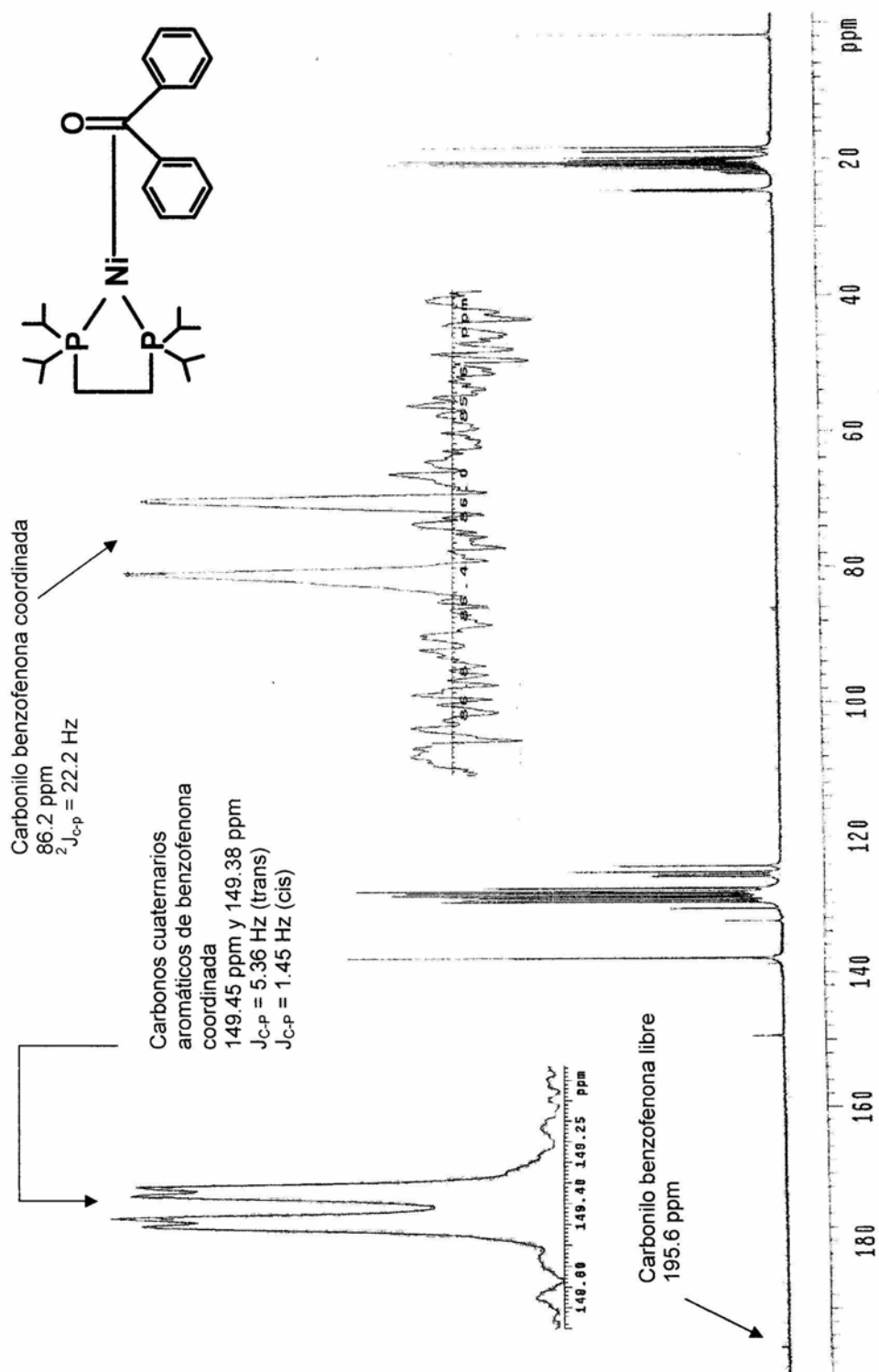


Figura 4.3. Espectro  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] en  $\text{tol-}d_8$

#### 4.2.1.4. Difracción de rayos-X

Como es posible observar en la figura 4.4 que corresponde a la estructura cristalina obtenida mediante difracción de rayos-X, se confirma que el carbonilo de la benzofenona está coordinado  $\eta^2$  al centro metálico de níquel, provocando que el enlace C=O en la benzofenona coordinada sea más largo (1.336 Å) que este mismo enlace en la benzofenona libre (1.2 Å). Así mismo se observa que la distancia de enlace del níquel al carbono del carbonilo (1.946 Å) es un poco más larga que la distancia del níquel al oxígeno (1.830 Å), provocando con esto una ligera asimetría en el enlace  $\eta^2$ .

También es posible apreciar, que el níquel se encuentra en geometría pseudotetraédrica, teniendo como ángulos de enlace los siguientes:

$$P2-Ni1-O1 = 109^\circ$$

$$P1-Ni1-P2 = 90^\circ$$

$$P1-Ni1-C14 = 118^\circ$$

Finalmente, se encuentra que las distancias de enlace entre el níquel y ambos fósforos son prácticamente las mismas,  $Ni(1)-P(1) = 2.1579 \text{ Å}$  y  $Ni(1)-P(2) = 2.1764 \text{ Å}$ , confirmando así la simetría del ligante.

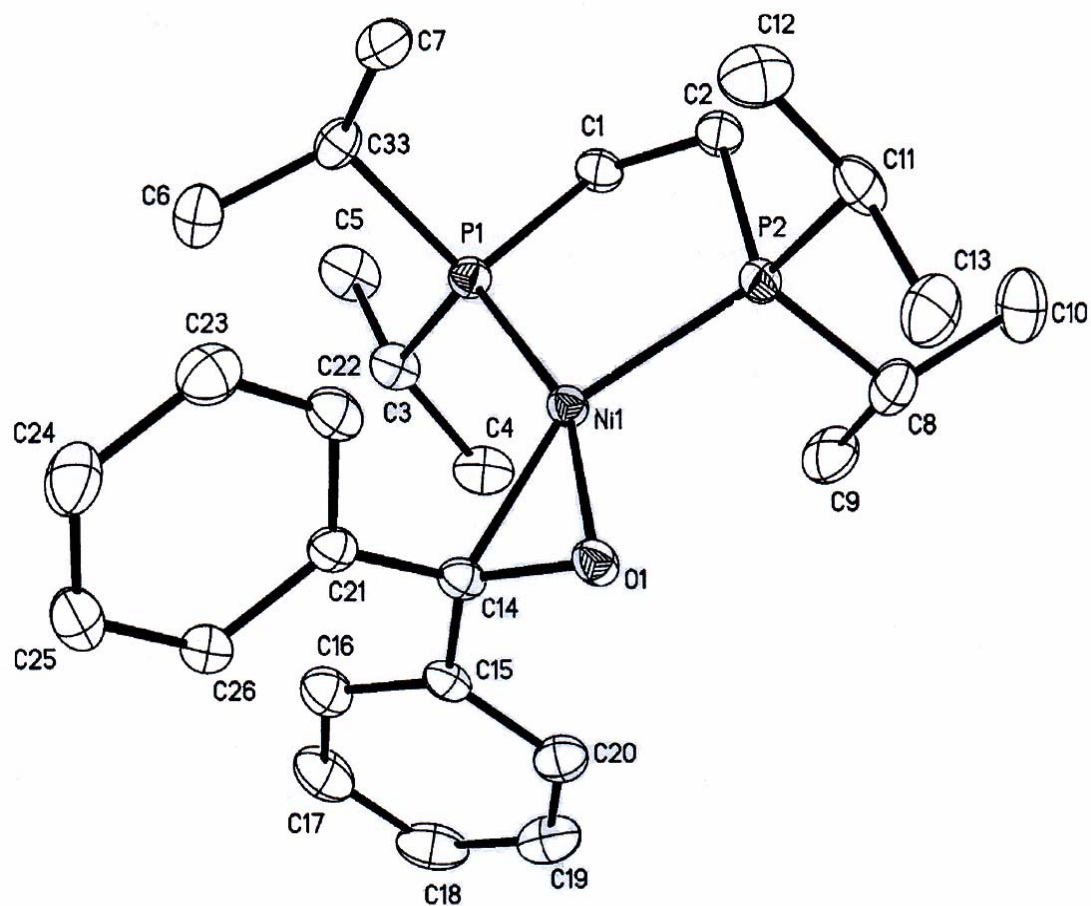


Figura 4.4. Difracción de rayos-X del complejo  $[(dippe)Ni(\eta^2\text{-benzofenona})]$

## 4.2.2. Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)]

### 4.2.2.1. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Al igual que para el caso de la benzofenona, y como se puede observar en el espectro de la figura 4.5, el complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)] también presenta dos dobletes,  $\delta = 68.7$  y  $\delta = 62.7$ , con una constante de acoplamiento de 76.6 Hz, un poco más alta que la constante para la benzofenona, pero que igualmente está dentro del rango característico de los complejos con Ni(0) <sup>(47)</sup>.

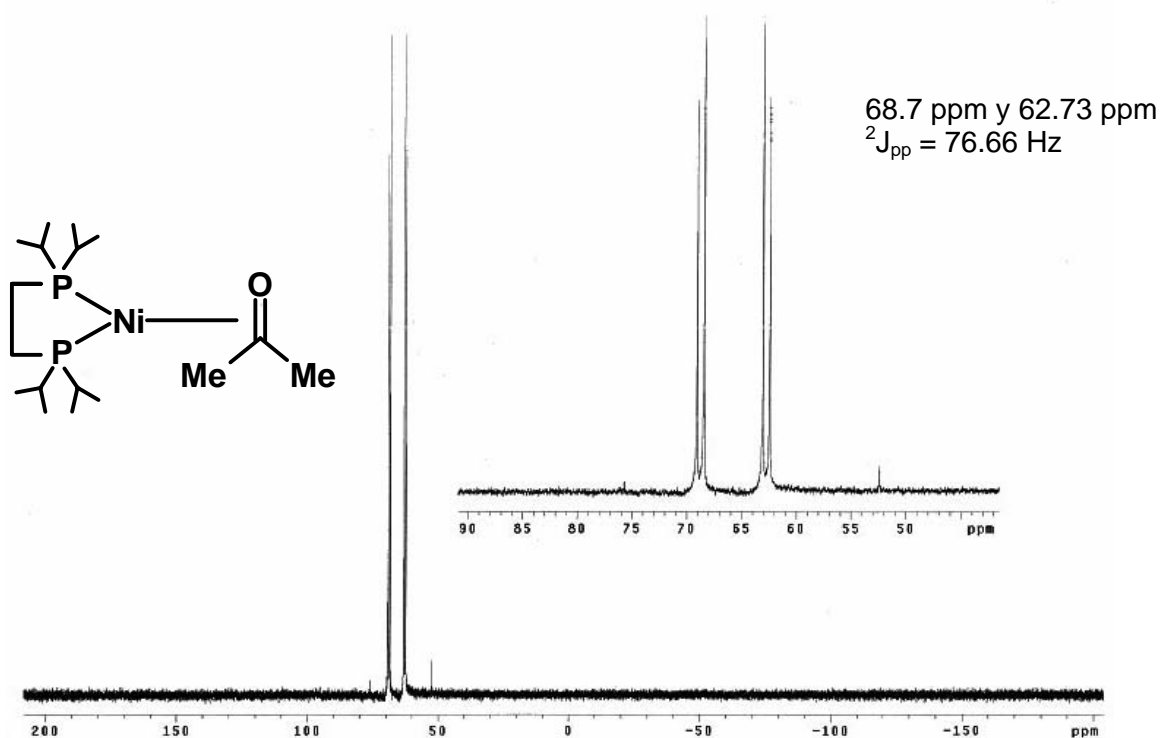


Figura 4.5. Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)] en  $\text{Tol-}d_8$

4.2.2.2. RMN  $^1\text{H}$ 

El espectro de la figura 4.6 corresponde a la resonancia magnética del complejo formado con acetona. En la tabla 4.2 se presentan los datos que corresponden a dicho espectro.

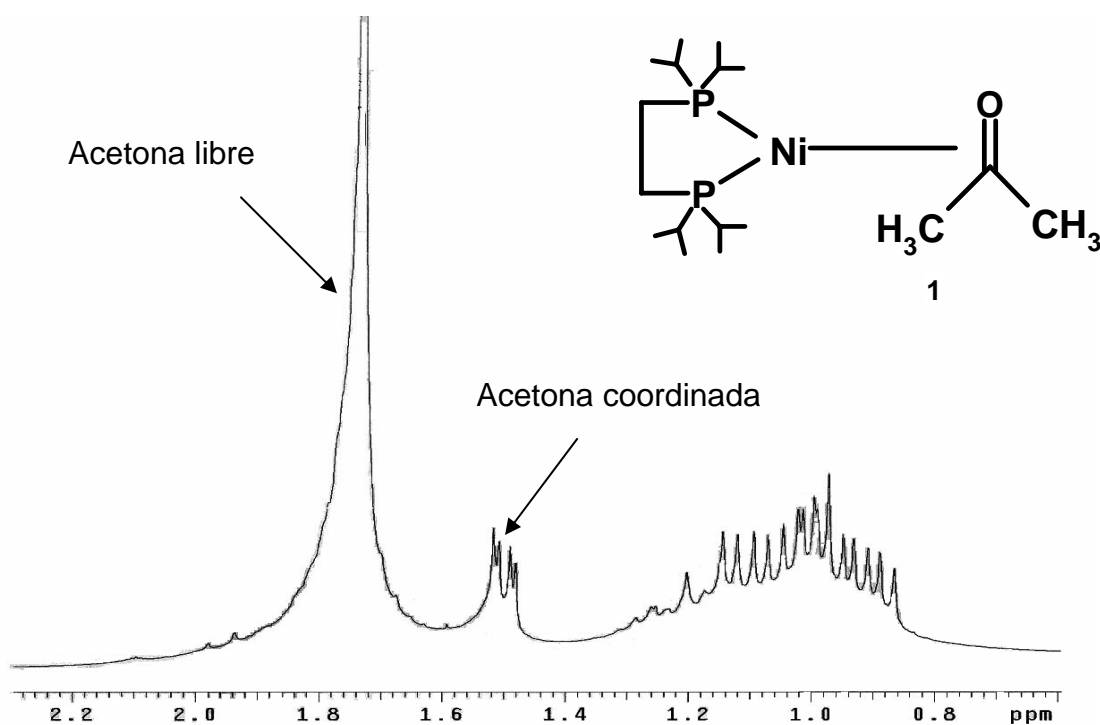


Figura 4.6. Espectro  $^1\text{H}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetona})]$  en  $\text{Tol-}d_8$

Asignación	Desplazamiento (ppm)	Multiplicidad
1	1.5	Doble de dobles

Tabla 4.2. Corresponde al espectro de la figura 4.6

A la disolución del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)] en  $\text{tol-}d_8$  se le añadió un patrón interno de acetona para hacer más sencilla la comparación entre señales producidas por acetona coordinada y acetona libre. Es posible observar en el espectro de la figura 4.6 que la señal de la acetona coordinada es distinta a la señal de la acetona libre no solo en desplazamiento sino también en multiplicidad. La acetona libre aparece como un singulete en 1.7 ppm, mientras que la coordinada aparece como un doble de dobles a más alto campo, 1.5 ppm. Éste desplazamiento a más alto campo es producto de la protección que se genera en los protones de los metilos, pues el efecto electroattractor del grupo carbonilo disminuye al coordinarse al centro metálico. La multiplicidad se debe a que los protones de los metilos están acoplados con el fósforo del complejo que se encuentra en posición trans,  $J_{\text{P-H}} = 8.09$  Hz, y con el fósforo que se encuentra en posición cis,  $J_{\text{P-H}} = 2.39$  Hz.

#### 4.2.2.3. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El espectro de la figura 4.7 corresponde a la resonancia magnética del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetona)].



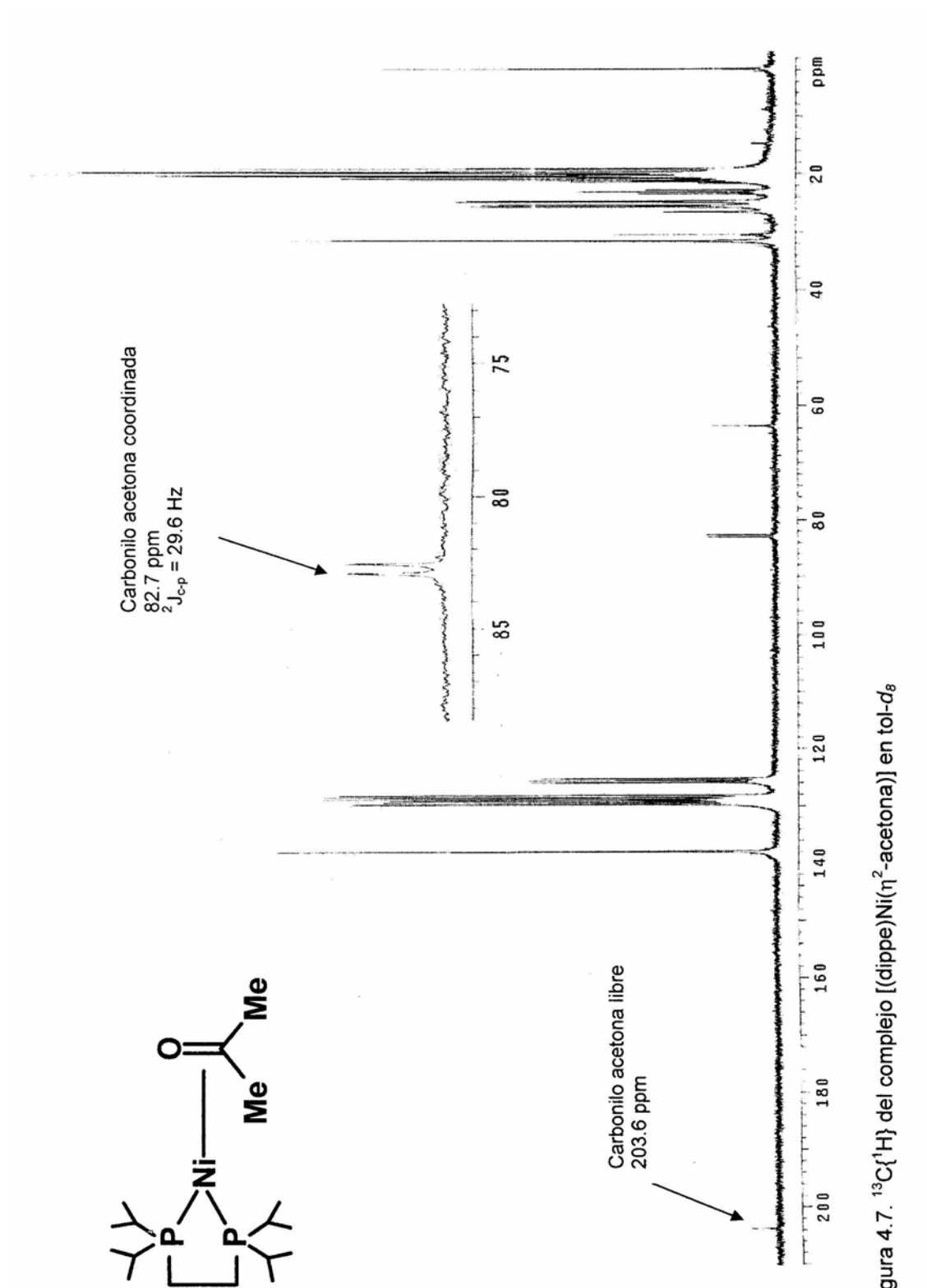


Figura 4.7.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetona})]$  en  $\text{tol-}d_8$

El dato más relevante que presenta dicho espectro es el desplazamiento a alto campo que presenta el carbono del carbonilo cetónico ( $\delta = 82.7$ ) en comparación con la señal que produce ese mismo carbono pero en la acetona libre ( $\delta = 203.7$ ). Adicionalmente, se observa que la señal de éste carbono es un doblete producto del acoplamiento entre el carbono del carbonilo y uno de los fósforos del complejo, el ubicado en posición trans  ${}^2J_{C-P} = 29.6$  Hz.

### 4.2.3 Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)]

#### 4.2.3.1 RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de la figura 4.8 corresponde a la resonancia magnética del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)], en el cuál es posible observar dos dobletes,  $\delta = 68.4$  y  $\delta = 64.1$ , cada uno de éstos dobletes corresponde a uno de los fósforos del complejo, los cuales se acoplan entre sí a través del níquel(0) con una constante de  ${}^2J_{P-P} = 70.4$  Hz.

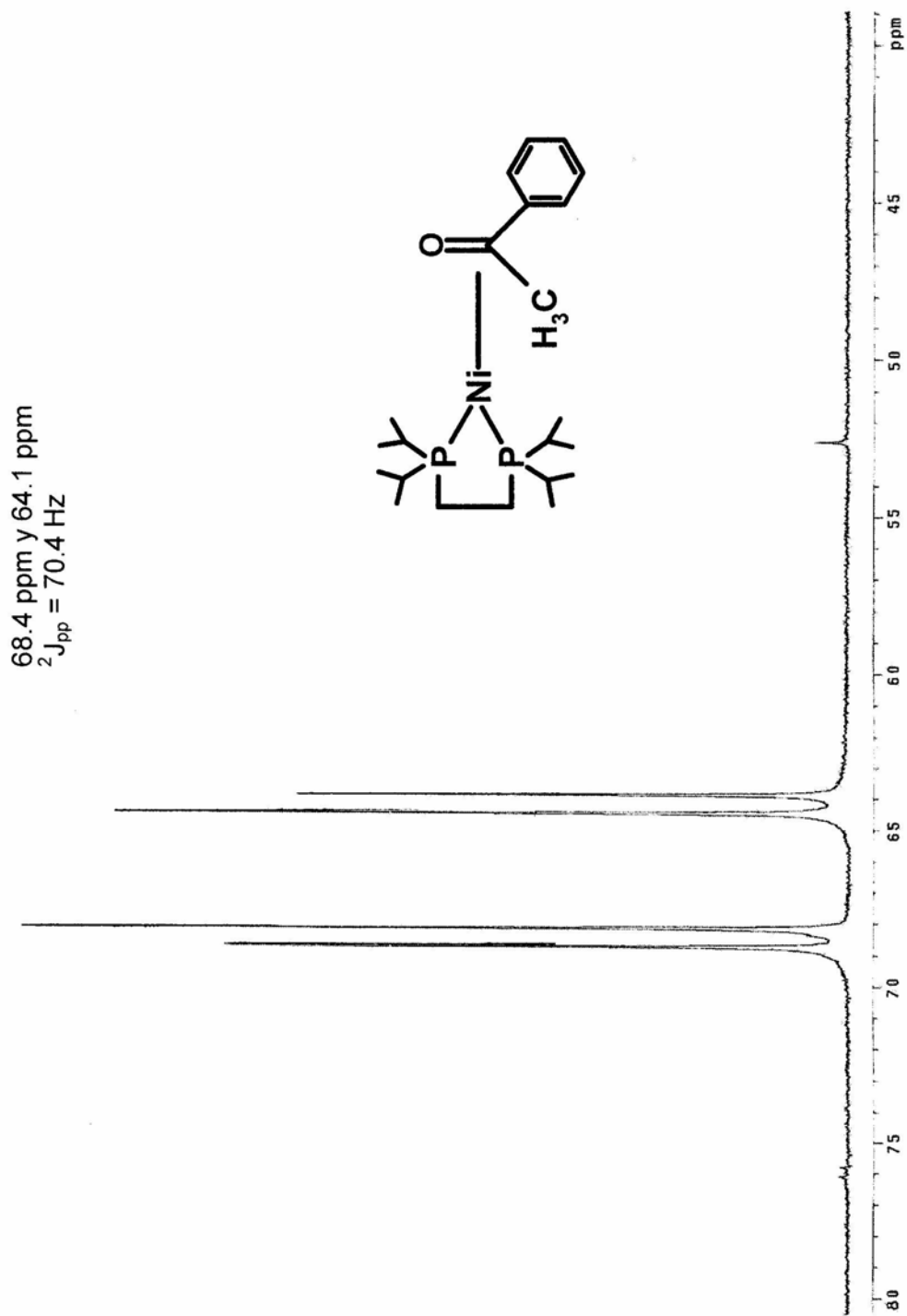


Figura 4.8. Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetofenona})]$  en  $\text{tol-}d_8$

4.2.3.2. RMN  $^1\text{H}$ 

El espectro de la figura 4.9 corresponde a la resonancia magnética del complejo formado con acetofenona.

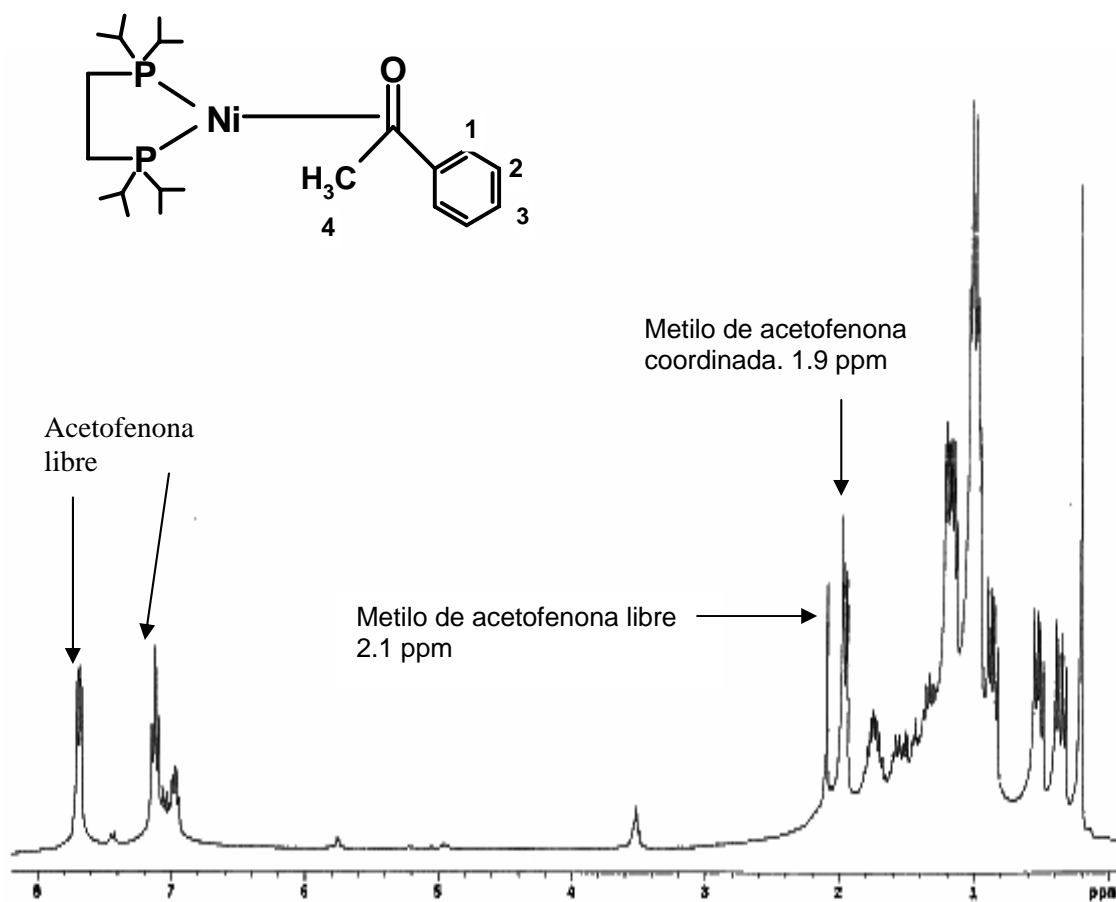


Figura 4.9. Espectro  $^1\text{H}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-acetofenona})]$

Asignación	Desplazamiento (ppm)
1	7.7
2	7.0
3	7.1
4	1.9

Tabla 4.3. Corresponde al espectro de la figura 4.9

Se agregó un patrón interno de acetofenona libre antes de obtener el espectro de resonancia magnética pues de esa forma la comparación entre las señales producidas por la cetona coordinada y libre se vuelve más sencilla.

En el espectro de la figura 4.9, es posible observar que no solo el desplazamiento químico entre la acetofenona libre y la coordinada es diferente, sino también lo es la multiplicidad. La señal del metilo en la acetofenona libre es un singulete, 2.1 ppm, mientras que en la coordinada aparece como un doble de dobles, 1.9 ppm, con constantes de acoplamiento cis y trans de  $J_{H-P} = 2.7$  Hz y  $J_{H-P} = 8.7$  Hz respectivamente, producto del acoplamiento con los fósforos del complejo.

Adicionalmente se encontró que los protones aromáticos de la acetofenona coordinada presentan diferente desplazamiento químico con respecto a la acetofenona libre, como se puede observar en el espectro de la figura 4.9 la

acetofenona coordinada se encuentra a más bajo campo, encontrando un desplazamiento aproximado de +0.255 ppm con respecto a las señales que produce la acetofenona libre.

Como antes se mencionó, el desplazamiento de las señales se debe a que el grupo carbonilo al perder carácter de electroatractor provoca que el grupo fenilo y metilo de la acetofenona posean mayor densidad electrónica, así, en el caso de los protones aromáticos el aumento en la densidad electrónica produce una mayor desprotección de éstos y en consecuencia su corrimiento a mas bajo campo. Por el contrario, lo que sucede con los protones del metilo, es que al aumentar la densidad electrónica se produce una mayor protección en dichos protones y por lo tanto un desplazamiento a alto campo.

#### 4.2.3.3. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Es de particular atención las señales que corresponden al carbonilo y al carbono cuaternario aromático de la acetofenona coordinada, ya que tanto su desplazamiento químico como su multiplicidad son diferentes con respecto a la acetofenona libre.

En el espectro de la figura 4.10 se puede observar que la señal que corresponde al carbono del carbonilo coordinado está desplazado a campo alto, de 196.4 ppm a 82.23 ppm, adicionalmente, encontramos dicha señal

dobleteada, producto del acoplamiento del carbono del carbonilo con el fósforo trans del complejo,  ${}^2J_{C-P} = 23.5$  Hz.

Por otra parte, la señal que corresponde al carbono cuaternario aromático en la acetofenona coordinada también presenta un cambio en la multiplicidad con respecto a la acetofenona libre, es decir, dicho carbono se acopla con el fósforo cis y trans del complejo para dar un doble de dobles con constantes de acoplamiento de 1.9 Hz y 4.6 Hz respectivamente.

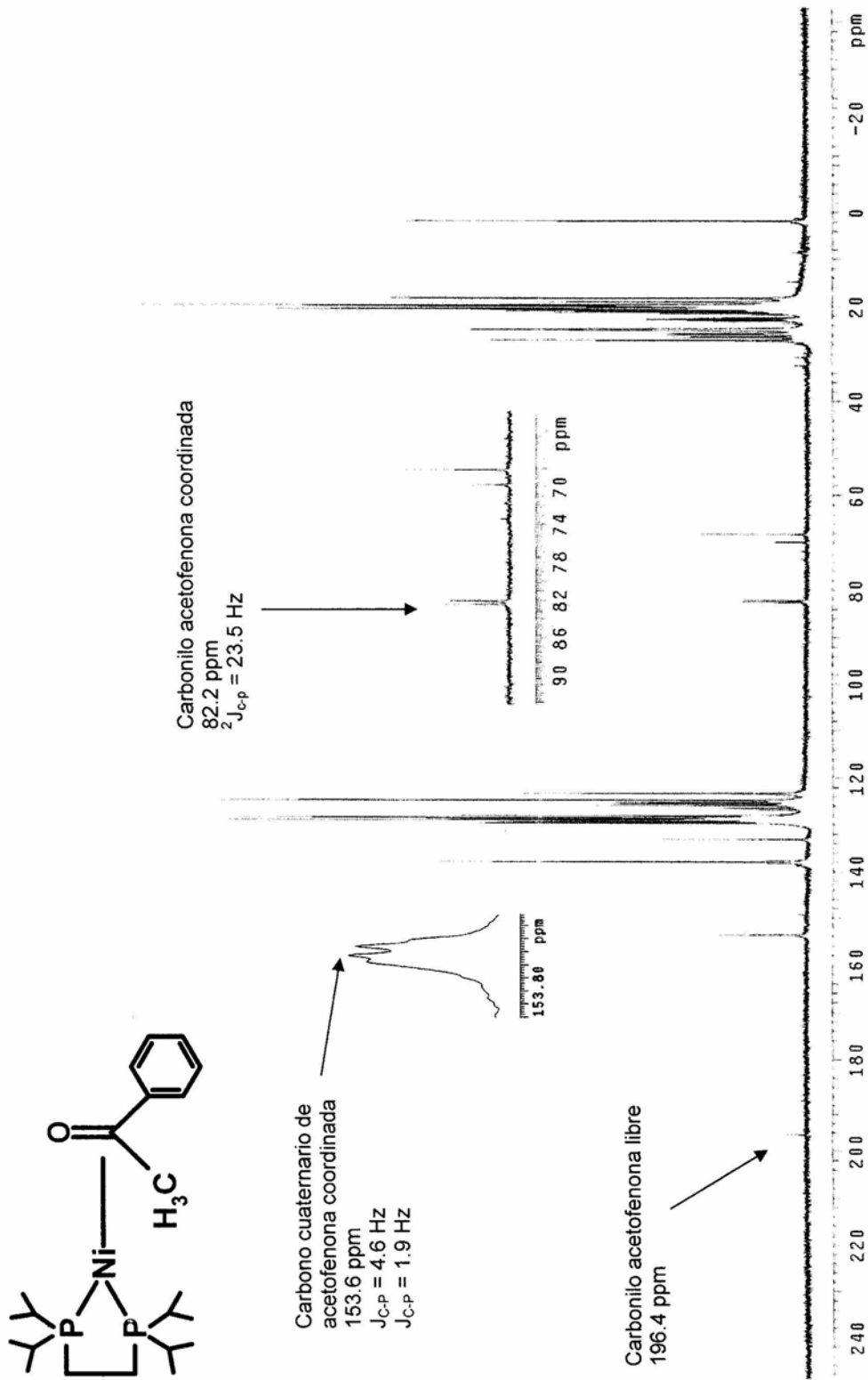


Figura 4. 10.  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)] en  $\text{tol-}d_6$



#### 4.2.4. Caracterización del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)]

##### 4.2.4.1. RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de la figura 4.11 corresponde a la resonancia magnética del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)]. En él se observan dos dobletes,  $\delta = 71.7$  y  $\delta = 61.7$  que corresponden a cada uno de los fósforos del complejo, los cuáles están acoplados a través del níquel(0) con una constante de 66.7 Hz, valor que se encuentra en el rango típico de compuestos de níquel(0) <sup>(47)</sup>.

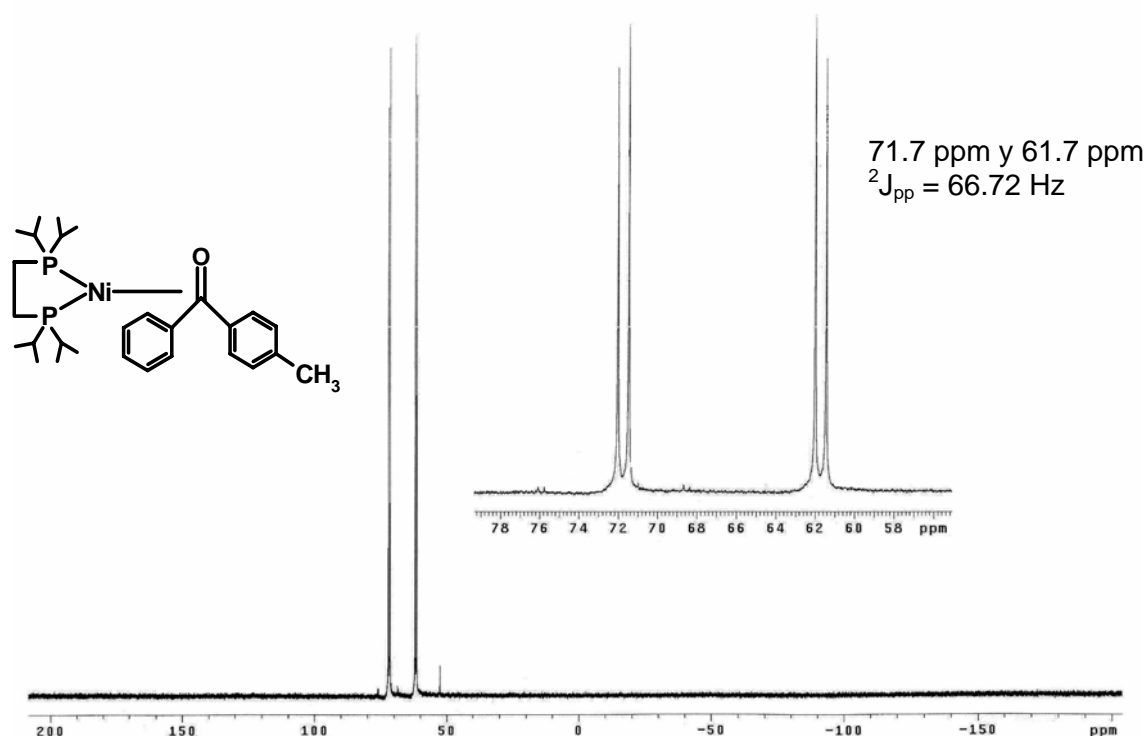


Figura 4.11. Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)] en  $\text{tol-}d_8$

4.2.4.2. RMN  $^1\text{H}$ 

Los datos de resonancia magnética de protón del espectro de la figura 4.12 se resumen en la tabla 4.4.

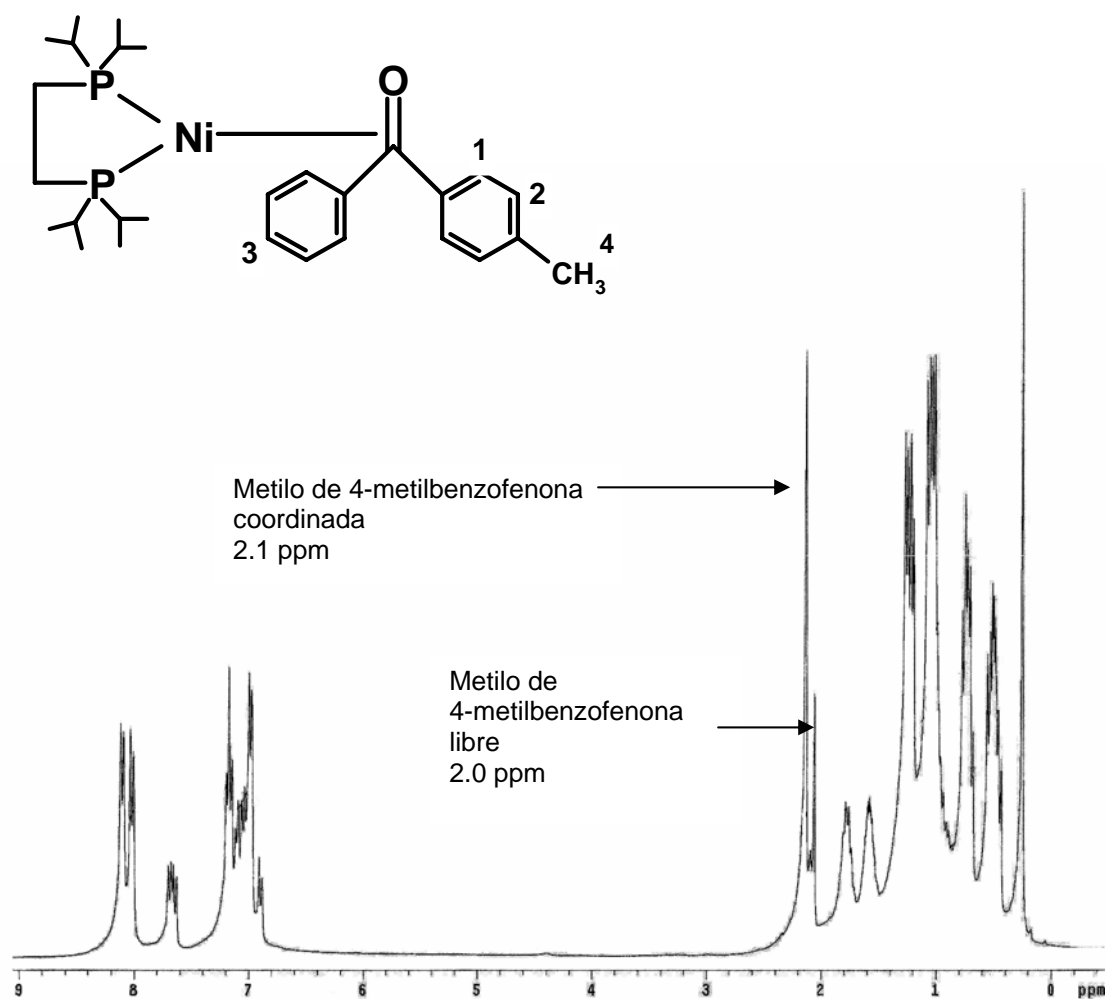


Figura 4.12. Espectro  $^1\text{H}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-4-metilbenzofenona})]$  en  $\text{tol-}d_8$

Asignación	Desplazamiento (ppm)
1	8.1
2	7.0
3	7.6
4	2.1

Tabla 4.4. Corresponde al espectro de la figura 4.12

Al igual que en los casos anteriores, antes de obtener el espectro de resonancia del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)] se agregó un patrón interno de 4-metilbenzofenona libre para hacer más sencilla la comparación entre las señales producidas por la cetona libre y coordinada.

Como es posible observar en el espectro de la figura 4.12, las señales aromáticas se encuentran desplazadas a mas bajo campo, entre 7.0 y 8.1 ppm, mientras que las señales de la libre aparecen entre 6.8 y 7.2 ppm, también es posible observar que el metilo se desplaza a mas bajo campo al estar coordinado, de 2.0 ppm a 2.1 ppm. Estos desplazamientos son indicativos de que el enlace  $\eta^2$  provoca un aumento en la densidad electrónica en los anillos aromáticos de la 4-metilbenzofenona, que se ve reflejado en una desprotección de los protones aromáticos y de los sustituyentes del mismo, provocando el corrimiento de éstos a bajo campo.

#### 4.2.4.3. RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

El espectro de la figura 4.13 corresponde a la resonancia magnética del complejo formado con 4-metilbenzofenona. En éste espectro, es posible observar que la señal que corresponde al carbono del carbonilo se encuentra desplazado a mas alto campo,  $\delta = 86.0$ , con respecto a éste mismo carbono pero en la cetona libre,  $\delta = 195$ , además, la multiplicidad también varía, pues en vez de ser un singulete se distingue la presencia de un doblete,  $^2J_{\text{C-P}} = 24.27$  Hz, producto de la interacción del carbono del carbonilo con el fósforo del complejo ubicado en posición trans.

Las otras señales que son muy diferentes en la 4-metilbenzofenona coordinada con respecto a la libre, son las que corresponden a los carbonos cuaternarios aromáticos señalados como 1 y 2, es decir, en la cetona libre solo se observa un singulete para ambos, mientras que en el espectro de la figura 4.13 se observa un par de dobletes,  $\delta = 149.7$   $J_{\text{C-P}} = 1.3$  Hz y  $\delta = 146$   $J_{\text{C-P}} = 1.4$  Hz. Cada uno de éstos dobletes corresponde a un carbono cuaternario, el cuál interactúa con el respectivo fósforo trans del complejo.

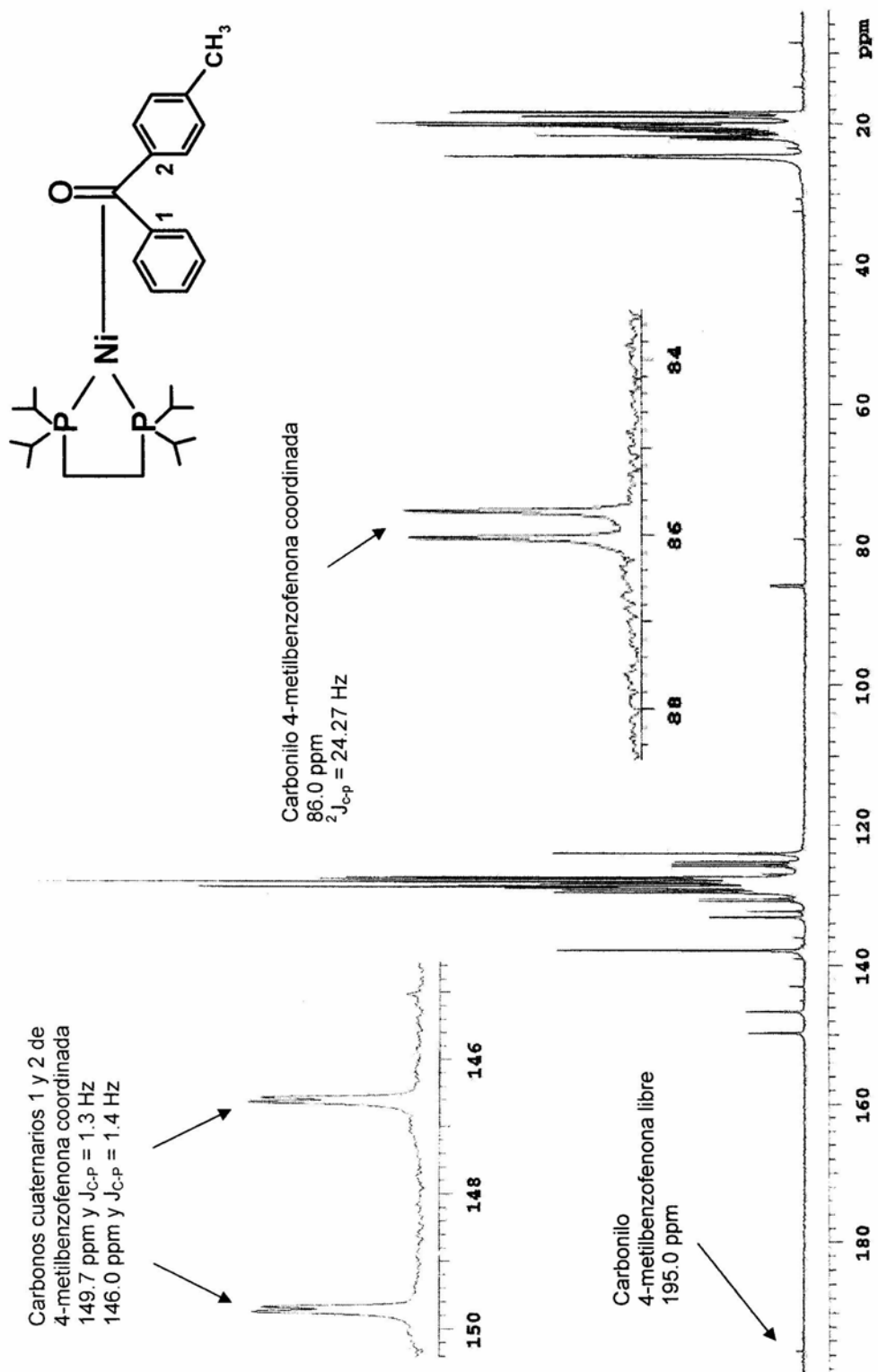


Figura 4.13.  ${}^{13}C\{^1H\}$  del complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)] en  $tol-d_8$

### 4.3 Evaluación térmica de [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)]

Algunos complejos organometálicos presentan poca estabilidad térmica, por lo que el objetivo de éstas pruebas, las cuáles fueron realizadas con el complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)], consistía en obtener una idea de la temperatura máxima soportada por moléculas del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] pues es un dato importante para los posteriores estudios de reactividad ya que proporciona los límites a los cuáles es posible someter el complejo.

El estudio fue llevado a cabo con la metodología anteriormente descrita en la sección 3.4, la cuál consiste a grandes rasgos en calentar a diferentes temperaturas un tubo de resonancia para muestras sensibles conteniendo el complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] disuelto en tol- $d_8$ . El tubo, sumergido en el baño de aceite fue monitoreado durante todo el proceso por resonancia magnética de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

La primera temperatura evaluada fue 40°C, sin embargo la disolución no mostró cambio aparente después de 5 horas de calentamiento por lo que se procedió a obtener un espectro de resonancia, el cuál mostró que el complejo estaba íntegro por comparación con el previamente obtenido.

Posteriormente se aumentó la temperatura 10°C cada hora hasta llegar a los 120°C donde se obtuvo un nuevo espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  que mostró que el

complejo no sufrió cambio alguno desde su preparación. Además, la disolución mantenía el mismo aspecto inicial.

Después de esperar aproximadamente 15 horas calentando el tubo a 120°C se continuó aumentando la temperatura del baño de aceite 10°C durante cada hora hasta llegar a los 180°C en donde la disolución se mostraba un poco mas oscura, por lo que se decidió obtener un nuevo espectro de resonancia, el cuál mostró una leve descomposición del complejo hacia la especie  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]^{(44)}$ . Se aumentó la temperatura del baño hasta alcanzar los 200°C, la disolución no mostró cambio físico y como se puede observar en el espectro de la figura 4.14, se encontró un poco del producto de descomposición  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$   $\delta = 50.6$ .

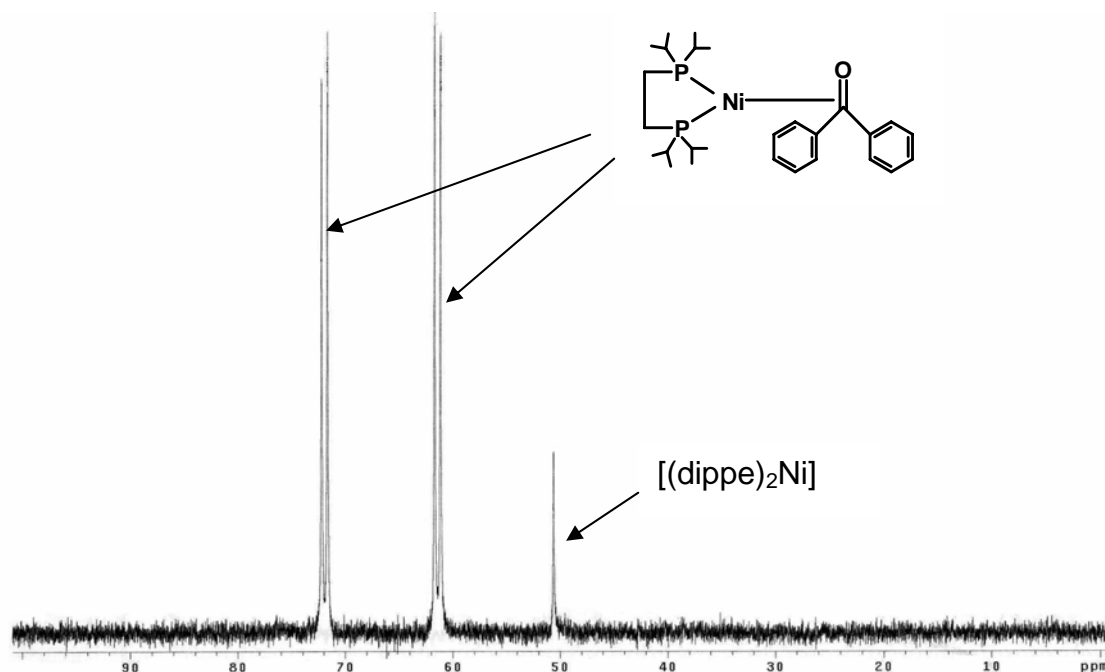


Figura 4.14. Espectro  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$  en  $\text{tol-}d_8$ .

Éste experimento comprobó que es posible utilizar altas temperaturas (200°C) para tratar el complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] sin una considerable descomposición.

#### **4.4 Reactividad de los complejos [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)] frente a H<sub>2</sub>**

##### **4.4.1 Primera fase exploratoria utilizando [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] con H<sub>2</sub> a baja presión**

En esta primera fase se hizo la evaluación de varios parámetros tales como la temperatura, el tiempo y la presión. Todas éstas pruebas se realizaron en condiciones estequiométricas (misma cantidad de cetona que de catalizador) y en un tubo de resonancia para que el seguimiento del proceso resultara más sencillo.

Para comenzar con las reacciones de hidrogenación, primeramente se burbujeó durante una hora y en un baño frío a -78°C hidrógeno gas en un sistema de tubo de resonancia conteniendo el complejo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)] en THF deuterado. El tubo se agitó y calentó a 50°C durante 5 horas, posteriormente se obtuvo un espectro de resonancia.



El espectro de fósforo mostró una pequeñísima descomposición hacia la especie  $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$ , sin embargo en el espectro de protón de la figura 4.15 se aprecia la aparición de dos señales, una situada en 4.5 ppm que corresponde al hidrógeno disuelto y la otra que corresponde a la señal diagnóstico de la reducción de la cetona al alcohol (CH) que está situada en 5.71 ppm.

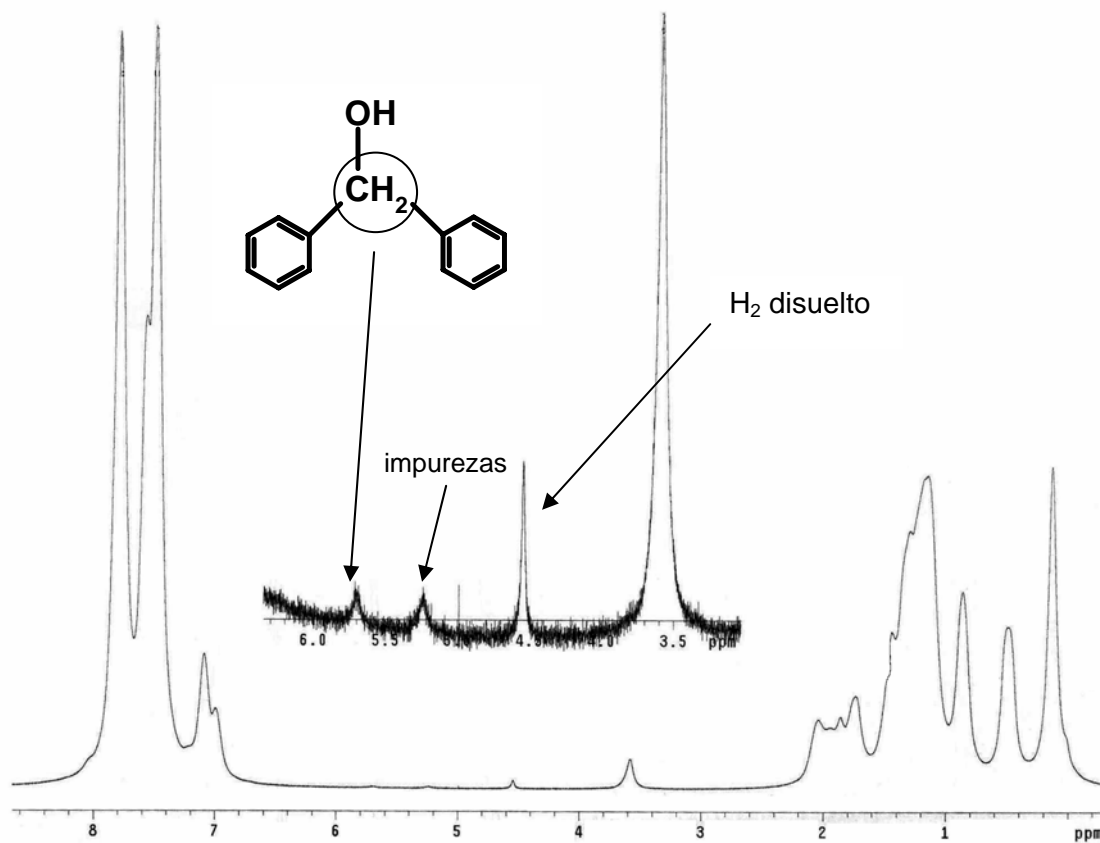


Figura 4.15. Espectro  $^1\text{H}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$  en  $\text{THF-}d_8$

Aunque todo indicó que se logró una conversión, el rendimiento de la reacción es bajo pues la señal que se toma como diagnóstico, apenas se distingue del ruido, por lo que se procedió a calentar el tubo sumergiéndolo en un baño de aceite a 100°C.

Después de 10 horas de calentamiento se obtuvo un espectro de resonancia, figura 4.16, el cuál muestra un pequeño aumento en la señal diagnóstico de formación del alcohol en 5.7 ppm y una disminución en la señal del hidrógeno disuelto,  $\delta = 4.5$ , sin embargo aunque se obtuvo un poco más de producto el rendimiento permaneció muy bajo, por lo que se siguió aumentando la temperatura 20°C cada 5 horas hasta llegar a 200°C donde después de dos días de calentamiento se volvió a obtener un espectro de resonancia, el cuál no mostró cambio alguno con respecto al espectro anterior.

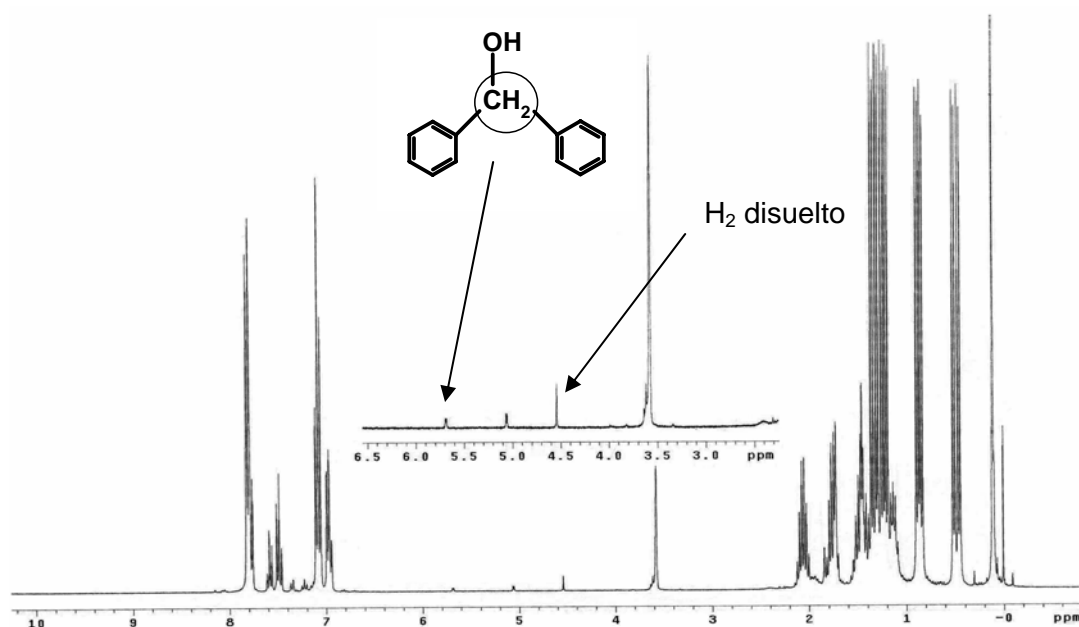
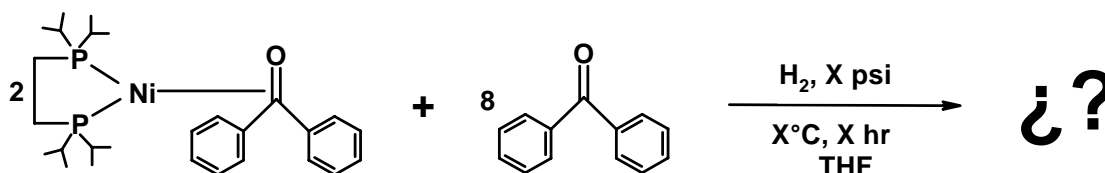


Figura 4.16. Espectro  $^1\text{H}$  del complejo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$

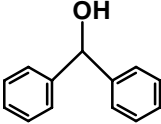
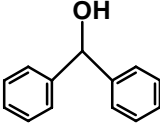
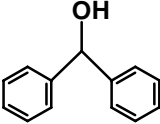
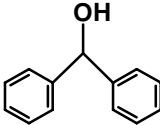
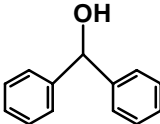
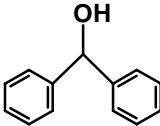
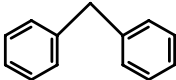
#### 4.4.2 Segunda fase exploratoria utilizando $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-benzofenona})]$ , experimentos con mayor presión.

Se realizó una serie nueva de experimentos utilizando un mini reactor Parr® para poder aplicar condiciones de reacción más severas. A continuación se describen los experimentos que se realizaron en ésta segunda fase exploratoria.

Todos éstos experimentos utilizaron 0.050 gramos del complejo dimérico  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  ( $7.76 \times 10^{-5}$  moles), 0.0848 gramos de benzofenona ( $4.656 \times 10^{-4}$  moles) y 30 mL de THF para formar el complejo in-situ. Posteriormente el producto obtenido se filtró por alúmina y se caracterizó por RMN  $^1\text{H}$ .



La razón por la cuál se añadieron 4 equivalentes extras de benzofenona fue para intentar desplazar la reacción hacia el mecanismo de hidrogenación catalítica.

Rx	T (°C)	P (psi H <sub>2</sub> )	Tiempo (hr)	Producto / rendimiento
1	50°C	60	60 hr	 / 3.3%
2	100 °C	60	60 hr	 / 4.76 %
3	150 °C	60	60 hr	 / 5.26 %
4	150°C	100	60 hr	 / 5.3 %
5	150°C	600	60 hr	 No hay reacción
6	150°C	60	96 hr	 / 6.3 %
7	250°C	60	96 hr	 / ~ 99%

Se buscó optimizar el proceso para la obtención del alcohol, sin embargo solo se pudo obtener éste en pequeñas cantidades.

Las reacciones 1, 2 y 3 muestran que al elevar la temperatura el rendimiento mejora. La reacción 4 muestra que al aumentar la presión la reacción no se lleva a cabo de una manera más eficaz, de hecho, la reacción 5 muestra que con 600psi de H<sub>2</sub> se produce la desproporción del catalizador y con esto un nulo rendimiento.

El resultado más relevante de esta serie de reacciones fue la reducción total de la benzofenona (rx. 7) dando como producto único difenilmetano. Además el catalizador dio los ciclos necesarios para que prácticamente no quedara benzofenona en la mezcla de reacción. Éste fue un resultado interesante, pues en contraste con lo sucedido en las reacciones donde se obtenía el alcohol en muy pequeñas cantidades, se logró una conversión casi total de los 10 equivalentes de benzofenona añadidos a la reacción. Esto se puede constatar en el espectro de resonancia <sup>1</sup>H de la figura 4.17 donde se pueden distinguir claramente las señales del difenilmetano ( $\delta = 7.1$ ,  $\delta = 7.03$  y  $\delta = 3.8$ ) debidamente señaladas sobre el espectro.

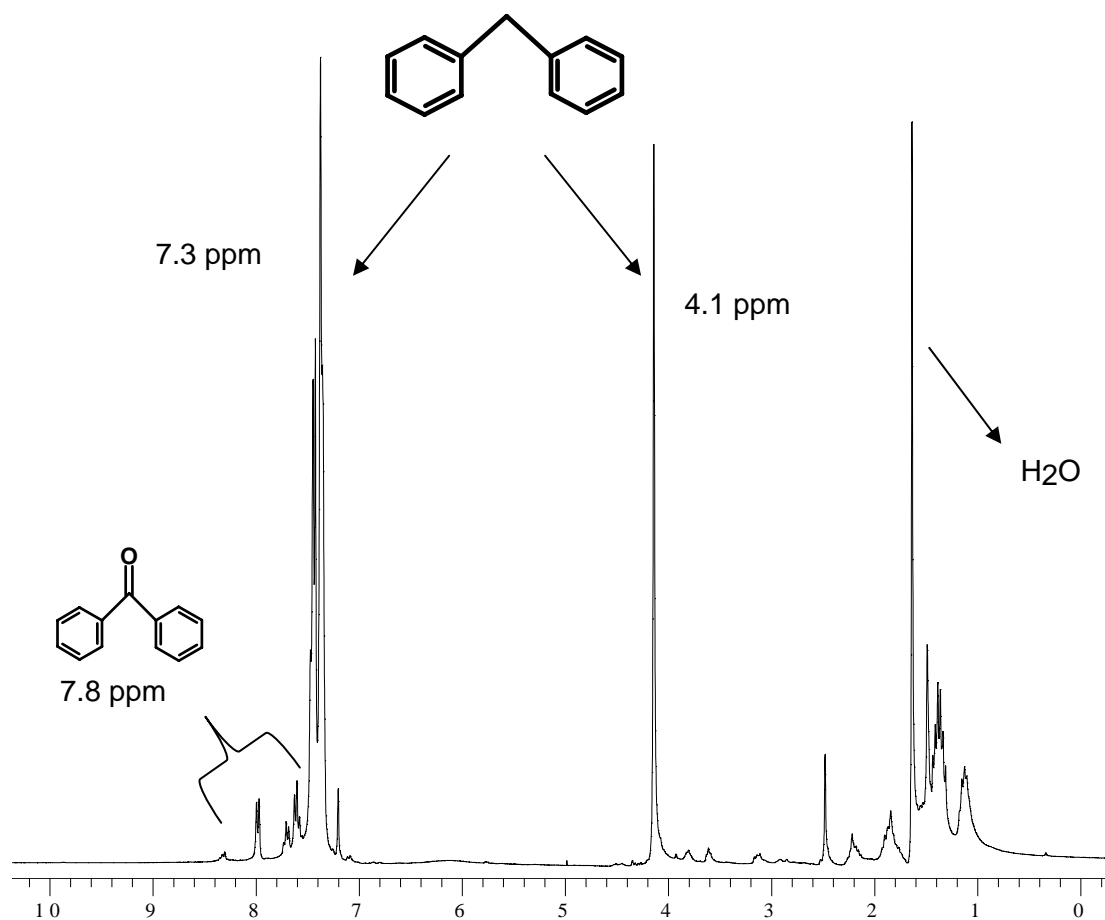


Figura 4.17. Espectro  $^1\text{H}$  de la mezcla de la reacción número 7 en  $\text{CDCl}_3$ .

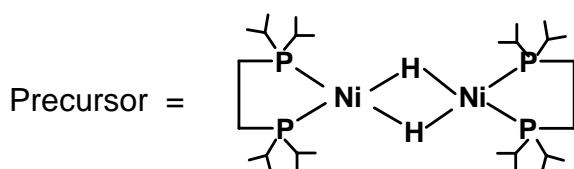
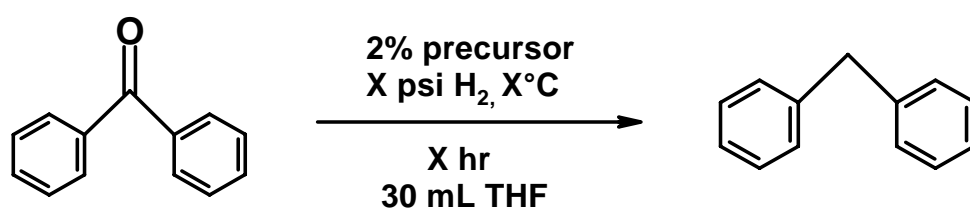
Finalmente, otra información valiosa que proporcionó esta segunda fase exploratoria fue la evidencia de formación de agua, gracias a éste dato es posible discurrir acerca del mecanismo de reacción, en el cuál se presume la formación inicial del alcohol y su consecuente deshidratación, dando como resultado alcano + agua.

#### 4.4.3 Búsqueda de las condiciones de hidrogenación para los sistemas del tipo [(dippe)Ni( $\eta^2$ -cetona)]. Experimentos catalíticos.

Después de haber encontrado las condiciones que reducen la benzofenona en cantidades estequiométricas fue necesario optimizar el proceso con el fin de hallar las condiciones óptimas de reacción para las demás cetonas, particularmente en cantidades catalíticas.

##### 4.4.3.1 [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)]

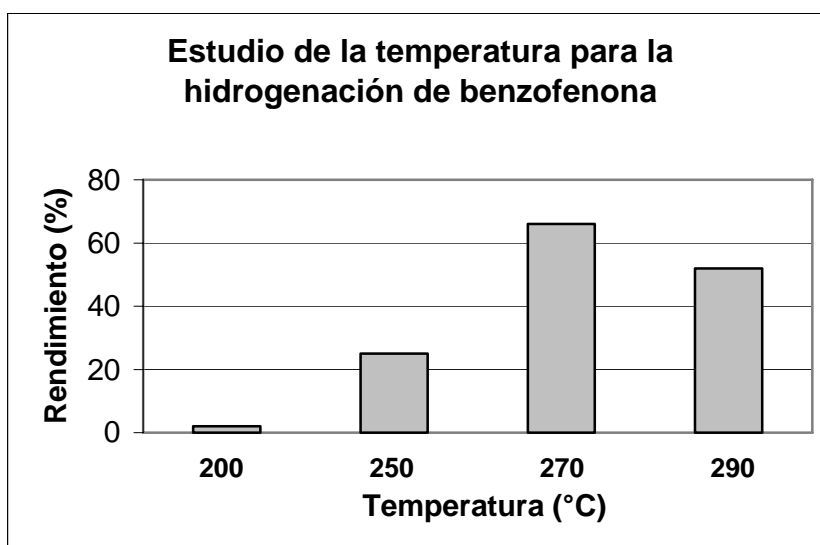
Todos los experimentos que a continuación se exponen se realizaron bajo el siguiente esquema de reacción general:



donde las X's representan los parámetros con los cuáles se experimentó en búsqueda de las condiciones ideales de hidrogenación.

El primer parámetro a evaluar fue la temperatura pues se sabe que el sistema es muy sensible a cambios térmicos.

La siguiente gráfica muestra los rendimientos obtenidos en función de la temperatura usando los parámetros presión y tiempo de reacción fijados en 60 psi H<sub>2</sub> y 72 horas.

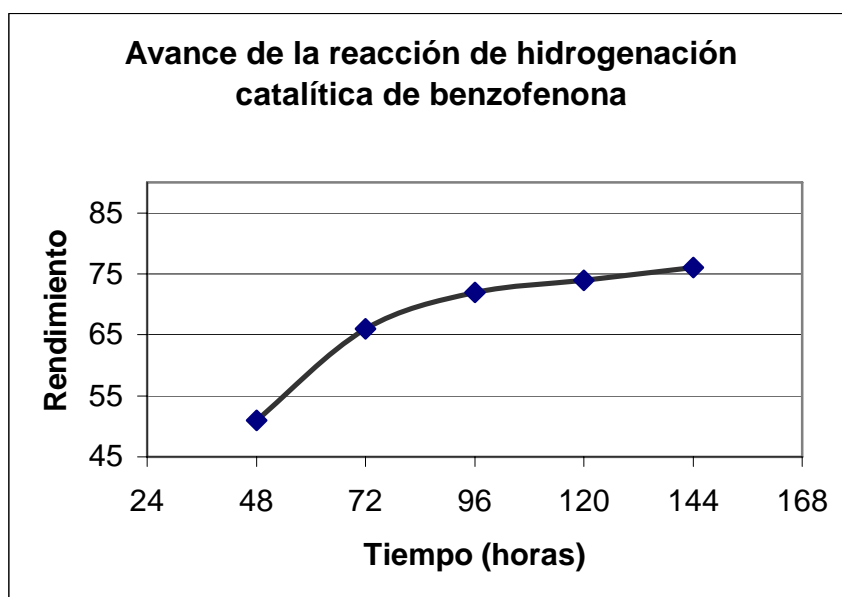


Posteriormente se probó con diferentes presiones y tiempos de reacción usando la temperatura que mejor funcionó en los experimentos anteriores.



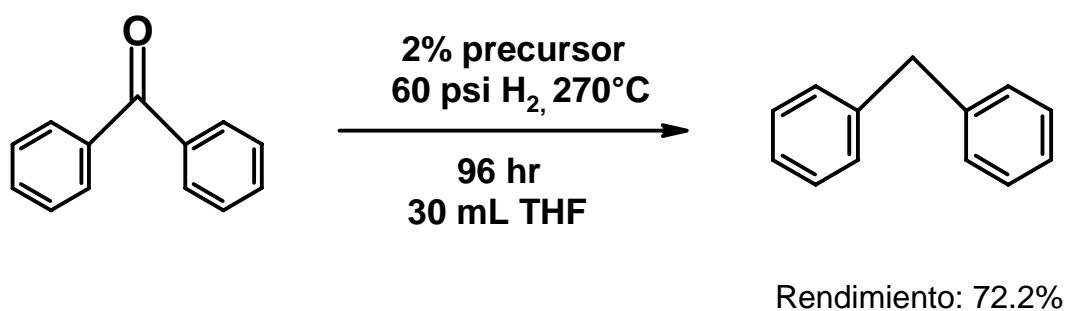
En el caso de la presión se obtuvo un rango en el cuál el rendimiento no sufre cambios significativos (comenzando desde 50 psi de H<sub>2</sub>).

En el caso del tiempo de reacción se encontró la siguiente tendencia:



En donde después de 4 días el rendimiento no aumenta significativamente.

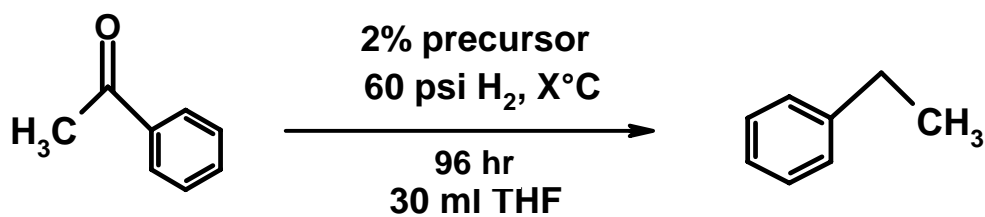
Finalmente, es posible proponer el siguiente esquema de reacción para la hidrogenación de benzofenona en condiciones catalíticas.



#### 4.4.3.2 [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)]

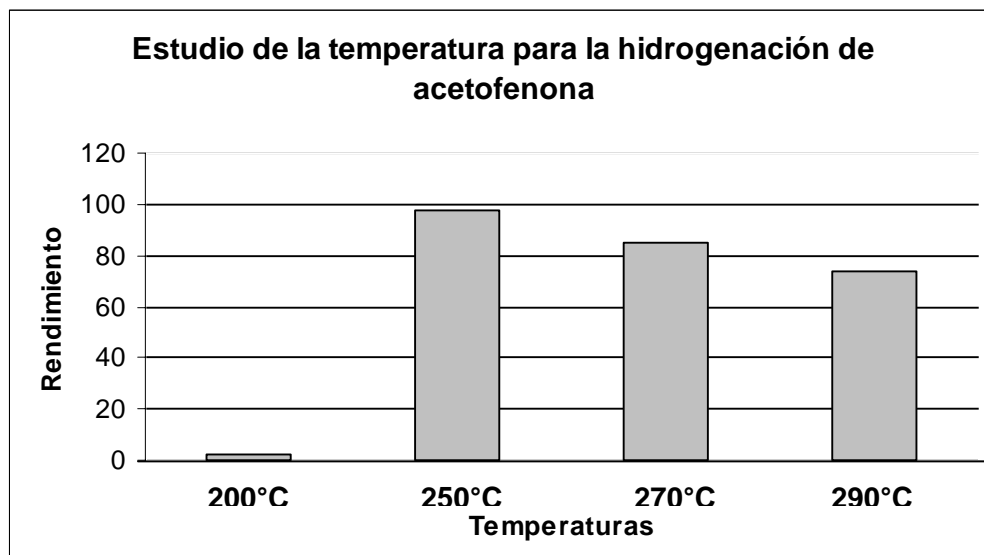
La búsqueda de las condiciones de hidrogenación para la acetofenona comenzó a partir de las condiciones encontradas para la benzofenona, lo cuál facilito el proceso enormemente.

Primeramente, se realizó un estudio térmico basado en el siguiente esquema de reacción:



en donde la X representa el parámetro a modificar.

A partir de dichos estudios fue posible elaborar la siguiente gráfica de reactividad en función de la temperatura.

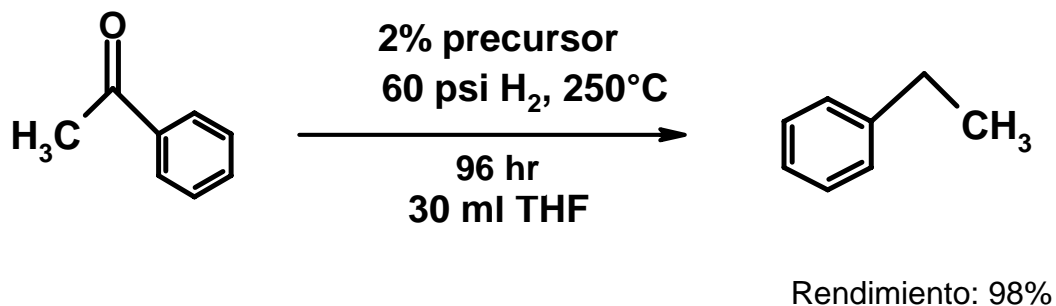


De ésta gráfica fue posible obtener la temperatura de trabajo (250°C), con la cuál posteriormente se realizaron diferentes experimentos para evaluar otras presiones y tiempos de reacción.

En el caso de la presión se encontró que el límite inferior es 40 psi puesto que de otra forma el rendimiento disminuye significativamente (50% de rendimiento con 25psi vs 98% con 60psi de H<sub>2</sub>).

En el caso del tiempo de reacción, al igual que sucede con el sistema [(dippe)Ni( $\eta^2$ -benzofenona)], pasadas las 96 horas no se obtiene un aumento considerable de producto.

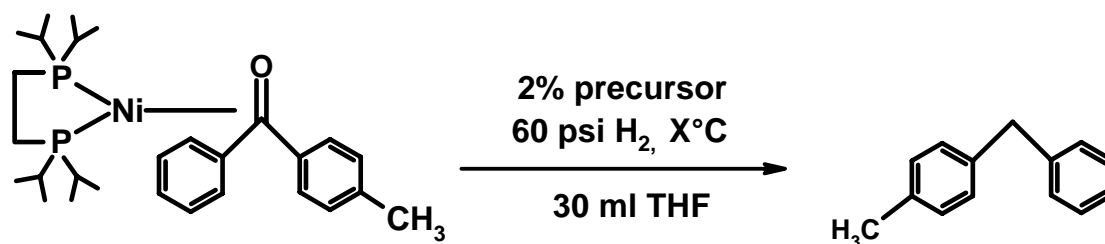
Finalmente, es posible proponer el siguiente esquema de reacción para la hidrogenación de la acetofenona en condiciones catalíticas.



#### 4.4.3.3 [(dippe)Ni( $\eta^2$ -4-metilbenzofenona)]

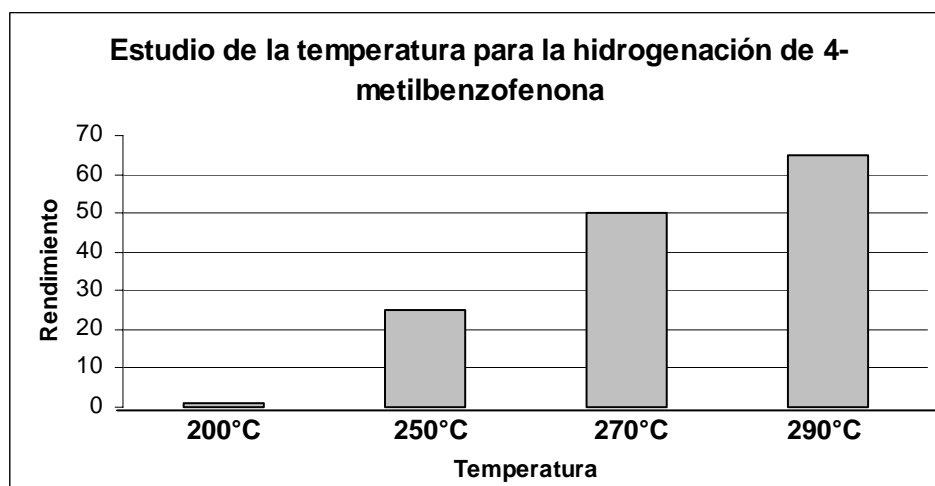
Al igual que con el sistema [(dippe)Ni( $\eta^2$ -acetofenona)], lo primero que se realizó fue un estudio térmico partiendo de las condiciones óptimas encontradas para la benzofenona.

Así, el esquema de reacción que se siguió en dichos experimentos es el siguiente:



donde la X representa el parámetro a modificar.

A partir de los estudios de reactividad térmica fue posible elaborar la siguiente gráfica que muestra el rendimiento en función de la temperatura.

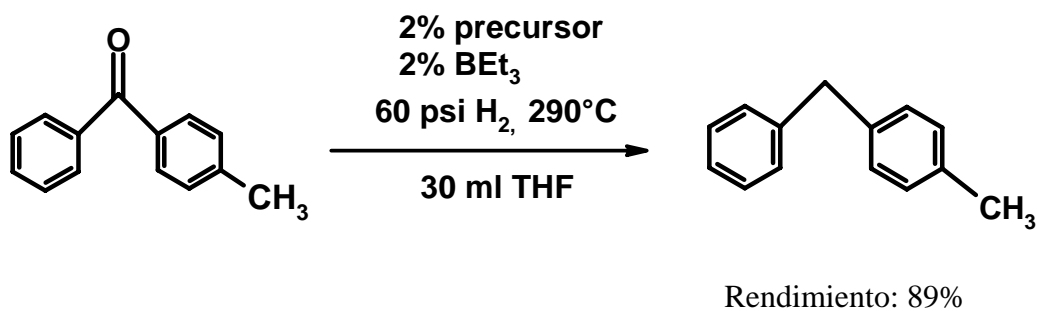


Éste estudio térmico reveló que aun a 290°C no es posible obtener el alcano en buenos rendimientos, por lo que se plantearon nuevas alternativas variando las condiciones de presión y tiempo de reacción, sin embargo ninguno de éstos dos parámetros logró una mejora notable en el rendimiento.

Al haber agotado las posibilidades de reacción utilizando solo las variables tiempo, temperatura y presión, se optó por introducir un nuevo componente en la reacción. El nuevo componente tenía que funcionar en condiciones catalíticas, soportar altas temperaturas y lo más importante, ser capaz de ayudar al complejo de níquel en la activación del enlace C=O para volverlo más susceptible a la reducción. Se encontró que el ácido de Lewis  $\text{BEt}_3$  cumplía con éstos requisitos y se agregó a la mezcla de reacción en la misma proporción que el precursor (2%). Posteriormente se procedió con el experimento usando la mejor temperatura encontrada, 60 psi  $\text{H}_2$  y 96 horas de reacción.

El rendimiento aumentó considerablemente (de 64% a 89%) así que se volvió a realizar el estudio térmico para tratar de hallar una mejor temperatura de reacción, sin embargo la tendencia fue similar al de las reacciones sin el ácido de Lewis, quedando como temperatura de trabajo  $290^\circ\text{C}$ .

Finalmente, se propone el siguiente esquema de reacción para la hidrogenación de 4-metilbenzofenona en condiciones catalíticas.



## 5. CONCLUSIONES

- Es posible sintetizar, aislar y caracterizar complejos del tipo  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C,O-cetona})]$ , los cuáles son intermediarios importantes en las reacciones de activación de las cetonas.
- Se logró la activación del enlace C=O de la benzofenona y acetofenona utilizando únicamente como precursor catalítico el complejo  $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$  y en el caso de la 4-metilbenzofenona un ácido de Lewis, el cuál permite mejorar el rendimiento.
- Se optimizó el proceso de hidrogenación con  $\text{H}_2$  y se encontró un método efectivo, limpio, catalítico y regioselectivo para la obtención de alcanos a partir de las cetonas correspondientes.

---

---

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. James E. Huheey y Ellen A. Keiter. Química inorgánica, Ed. Oxford University Press, México, **1993**, pp 663.
2. Gary O. Spessard y Gary L. Miessler. Organometallic Chemistry, Ed. Prentice Hall, Inc. New Jersey, **1997**, pp 246-255.
3. Schrock R. R., Osborn J. A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 567-568.
4. a) Tani K., Suwa K., Tanigawa E., Yoshida T., Okano T., Otsuka S., *Chem. Lett.* **1982**, 261 - 264;  
b) Tani K., Tanigawa E., Tatsuno Y., Otsuka S., *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 87 - 101.
5. Grey R. A., Pez G. P., Wallo A., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7536 - 7542.
6. a) Linn D. E., Halpern Jr. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2969 - 2974;  
b) Halpern J., *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 173 - 180.
7. James B. R., Pacheco A., Rettig S. J., Thorburn I. S., Ball R. G., Ibers J. A., *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 147 - 161.
8. Bakos J., Toth I., Heil B., Markó L., *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 23 - 29.
9. Jiang Q., Jiang Y., Xiao D., Cao P., Zhang X., *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1203 - 1207; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1100 - 1103.
10. Zhang X., Taketomi T., Yoshizumi T., Kumobayashi H., Akutagawa S., Mashima K., Takaya H., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3318 - 3319.



11. Robin F., Mercier F., Ricard L., Mathey F., Spagnol M., *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1365 - 1369.
12. Cao P., Zhang X., *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2127 - 2129.
13. Noyori R., Ohkuma T., *Angew. Chem.Int. Ed.* **2001**, 40, 40 – 73.
14. Chen C., Reamer R. A., Chilenski J. R., McWilliams C. J., *Organic Letters.* **2003**, 5, 5039 – 5042.
15. Abbel R., Abdur-Rashid K., Faatz M., Hadzovic A., Lough A. J., Morris R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1870 – 1882.
16. Zhou Da-Qing., Zhou De-Jun., Cui X., Wang F., Huang M., Jiang Y., *Polymers for advanced technologies.* **2004**, 15, 350 – 354.
17. Van Druten G. M. R., Ponec V., *React. Kinet. Catal. Lett.* **1999**, 68, 15-23.  
Van Druten, G. M. R., Aksu L., Ponec V., *Appl.Catal.* **1997**, 149, 181-187.  
Gandia L. M., Diaz A., Montes M., *J. Catal.* **1995**, 157, 461-471.  
Sen B., Vannice M., *A. J. Catal.* **1988**, 113, 52-71.
18. Narayan S., Unnikrishnan R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 1123-1128.
19. Unnikrishnan R., Narayan S., *J. Mol. Catal.* **1999**, 144, 173-179.
20. Fuente A. M., Pulgar G., Gonzalez F., Pesquera C., Blanco C., *Appl. Catal., A* **2001**, 208, 35-46.
21. Rimar N. N., Pirogova G. N., *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 398-401.  
Pirogova G. N., Popova N. N., Voronin Y. V., *Radiochemistry.* **2000**, 42, 565-568.

- 
22. Melo L., Magnoux P., Giannetto G., Alvarez, F., Gusinet M., *J. Mol. Catal., A* **1997**, 124, 155-161.
- Knifton J. F., Dai P. S. E., *Catal. Lett.* **1999**, 57, 193-197.
23. Yurieva T. M., *Catal. Today* **1999**, 51, 457-467.
- Yurieva T. M., *J. Mol. Catal., A* **1996**, 113, 455-468.
- Sakata Y., Nobukuni S., Kikumoto E., Tanak K., Imamura H., Tsuchiya S., *J. Mol. Catal., A* **1999**, 141, 269-276.
24. Paul H., Bhaduri S., Kumar Lahiri G., *Organometallics*. **2003**, 22, 3019-3021.
25. Özkar S., Finke R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4800-4808.
26. Chen J., Li Y., Dong Z., Li B., Gao J., *Tetrahedron Letters*. **2004**, 45, 8415-8418.
27. Bergault I., Fouilloux P., Joly-Vuillemin C., Delmas H., *J. Catalysis*. **1998**, 175, 328-337.
28. Lavaud N., Magnoux P., Alvarez F., Melo L., Giannetto G., Guisnet M., *J. Molecular Catalysis*. **1999**, 142, 223-236.
29. Bawane S. P., Sawant S. B., *Org. Process Research & Development*. **2003**, 7, 769-773.
30. Le Page M. D., James B. R., *Chem. Commun.*, **2000**, 1647-1648.
31. Gao J. X., Ikariya T., Noyori R., *Organometallics* **1996**, 15, 1087.
32. Kimmich B. F. M., Fagan P. J., Hauptman E., Marshall W. J., Bullock R. M., *Organometallics* **2005**, 24, 6220-6229.

- 
- 
33. Sturm T., Weissensteiner W., Spindler F., *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 160-164.
34. Chen C.S., Chen H.W., *Applied Catalysis A-General*, **2004**, 260, 207-213.
35. Morrison Thornton R. y Boyd Neilson R. *Química orgánica*, Fondo Educativo Interamericano, S.A., **1976**, pp 650 - 651, 655 - 656.
36. Ram S., Spicer L. D., *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 3741-3744.
37. Rao A. V. R., Mahendale A. R., *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 2415.
38. Fu N. Y., Zhao X. M., Yuang Y. F., Wang J. T., *Chinese Chemical Letters*, **2003**, 14, 1018-1020.
39. Hicks L. D., Han J. K., Fry A. J., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 7817-7820.
40. Chandrasekhar S., Reddy Ch. R., Babu B. N., *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9080-9082.
41. Islam S. M., Saha C. R., *J. Molec. Cat.*, **2004**, 212, 131-140.
42. Miyai T., Ueba M., Baba A., *Synlett*, **1999**, 2, 182-184.
43. Ichikawa K., Brown C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4372- 4374
44. Vicic D. A., Jones W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10855-10856.
45. Garcia J. J., Jones W. D., *Organometallics*, **2000**, 19, 5544-5545.
46. García J. J., Brunkan N. M., Jones W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9547-9555.
47. García J.J., Arévalo A., Brunkan N. M., Jones W. D., *Organometallics*, **2004**, 23, 3997-4002.
48. Abba M., Yamamoto T., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 267.

49. Brunkan N. M., Brestensky D. M., Jones W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3627 – 3641.