



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

“REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE DICIANOBENCENOS USANDO  
COMO PRECURSOR CATALÍTICO EL COMPLEJO DE NÍQUEL (I)  
[Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>”

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

I. Q. ISAÍ JIMÉNEZ SOLAR



TUTOR: Dr. JUVENTINO J. GARCÍA ALEJANDRE  
AÑO: 2008



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:**

<b>Presidente</b>	<b>Dr. Anatoly Yatsimirsky</b>
<b>Vocal</b>	<b>Dra. María de los Angeles Paz Sandoval</b>
<b>Secretario</b>	<b>Dra. Lena Ruiz Azuara</b>
<b>Primer suplente</b>	<b>Dr. José Norberto Farfán García</b>
<b>Segundo suplente</b>	<b>Dr. José Federico del Río Portilla</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio 304, 3er. Piso. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,  
Facultad de Química.**

**Asesor: Juventino García Alejandre**

**Sustentante: Isaí Jiménez Solar**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la UNAM y a la Facultad de Química por la oportunidad que me dieron de hacer mis estudios de posgrado.

Al Dr. Juventino García Alejandro por su asesoría y apoyo en la elaboración de este trabajo de tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias.

A CONACYT (No. 205686) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado y los proyectos DGAPA-UNAM (IN-202907-3) y CONACYT (80606).

A los miembros del jurado que con sus comentarios enriquecieron este trabajo.

Al personal de la USAI, en especial a la M. en C. Rosa Isela del Villar (RMN) y a las Q's. Georgina Duarte y Margarita Guzmán (CG-MS).

A Lupita Durán Pomposo, Edith y Vita Cárdenas U. e Isabel Abiega por su motivación profesional desde la licenciatura.

A todos mis compañeros del laboratorio 304 del edificio B de la Facultad de Química, por su ayuda en este trabajo.

A mis amigos: Jorge Torres, Alberto Oviedo, Areli Flores, Carmela Crisóstomo, Paulina Zerecero, Paul E. Reyes, Alberto Acosta, Josefina Zambrano, Gaby Fraustro, Alberto Flores, Ernesto Tress, Alma Rosa, Paniel, Omar Rubiera, Alfredo Muñoz, Mary, Carlos Ayala, Carmen Paniagua, Ricardo Piña, Gely, Irving, Carlos Jardón y Elsy (su bebé), Gaby Muñoz Tovar, Fabricio y María Elena, Raquel y Bárbara.

Dedicada a mi esposa Paulina A. Poot Luna por toda su ayuda, presencia y cariño.

A mis padres Hugo Rodolfo y Ma. Luz del Carmen.

A mis hermanos Hugo Emerson y Rosa María por su cariño y apoyo.

---

# ÍNDICE

	Página
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2. HIPÓTESIS</b>	<b>4</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>5</b>
<b>4. ANTECEDENTES</b>	
4.1. HIDROGENACIÓN	6
4.2. HIDROGENACIÓN DE NITRILOS	6
4.3. TIPOS DE COORDINACIÓN DE LOS NITRILOS	12
4.4. CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA	15
4.5. COMPORTAMIENTO DE NITRILOS COORDINADOS A METALES DE TRANSICIÓN EN HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.	16
4.6. ALGUNAS CONSIDERACIONES MECANÍSTICAS DE LA HIDROGENACIÓN DE NITRILOS.	17
4.7. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NITRILOS Y DINITRILOS	20
4.8. CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE BENZONITRILO	26
4.9. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA DEL BENZONITRILO	28
4.10. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,4-DICIANOBENCENO	29
4.11. ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-CN EN NITRILOS.	31
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
5.1. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL 1,4-DICIANOBENCENO CON $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ EN CONDICIONES CATALÍTICAS.	33
5.1.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.	44
5.1.2. EFECTO DE LA PRESIÓN.	46
5.1.3. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN.	47
5.1.4. EFECTO DEL DISOLVENTE.	49
5.1.5. EFECTO DEL PRECURSOR CATALÍTICO.	51

	<b>Página</b>
5.1.6. ¿CATÁLISIS HOMOGÉNEA O HETEROGÉNEA?.	55
5.2. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL 1,3-DICIANOBENCENO CON [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> EN CONDICIONES CATALÍTICAS.	56
5.3. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL 1,2-DICIANOBENCENO CON [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> EN CONDICIONES CATALÍTICAS.	62
5.4. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LOS DICIANOBENCENOS EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN CON [Ni(dippe)( $\mu$ -H)] <sub>2</sub> .	64
5.5. PROPUESTAS MECANÍSTICAS.	66
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
6.1. MATERIALES Y MÉTODOS.	70
6.2. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,4-DICIANOBENCENO.	71
6.3. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,3-DICIANOBENCENO.	73
6.4. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,2-DICIANOBENCENO.	74
<b>7. CONCLUSIONES</b>	75
<b>8. ANEXO.</b>	
<b>Anexo 8.1.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del 1,4-dicianobenceno en CDCl <sub>3</sub> .	77
<b>Anexo 8.2.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H } del 1,4-dicianobenceno en CDCl <sub>3</sub> .	77
<b>Anexo 8.3.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del 1,3-dicianobenceno en CDCl <sub>3</sub> .	78
<b>Anexo 8.4.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H } del 1,3-dicianobenceno en CDCl <sub>3</sub> .	78
<b>Anexo 8.5.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H del 1,2-dicianobenceno en CDCl <sub>3</sub> .	79
<b>Anexo 8.6.</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H } del 1,2-dicianobenceno en CDCl <sub>3</sub> .	79
<b>Anexo 8.7.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> del crudo de reacción, cuya mezcla contiene al producto de doble condensación.	80
<b>Anexo 8.8.</b> Espectro de RMN de <sup>1</sup> H en CDCl <sub>3</sub> del producto de doble condensación extraído del crudo de reacción.	80

---

	<b>Página</b>
<b>Anexo 8.9.</b> Cromatograma de la extracción del producto de doble condensación después de 10 días en disolución.	<b>81</b>
<b>Anexo 8.10.</b> Espectro de masas a un $t_R=5.18$ del cromatograma del anexo 8.9.	<b>81</b>
<b>Anexo 8.11.</b> Espectro de masas a un $t_R=7.99$ del cromatograma del anexo 8.9.	<b>82</b>
<b>Anexo 8.12.</b> Espectro de masas a un $t_R=9.66$ del cromatograma del anexo 8.9.	<b>82</b>
<b>Anexo 8.13.</b> Espectro de masas a un $t_R=11.16$ del cromatograma del anexo 8.9.	<b>83</b>
<b>Anexo 8.14.</b> Espectro de masas a un $t_R=16.99$ del cromatograma del anexo 8.9.	<b>83</b>
<b>Anexo 8.15.</b> Mecanismo propuesto para la formación del producto de doble condensación.	<b>84</b>
<b>9. REFERENCIAS.</b>	<b>85</b>



---

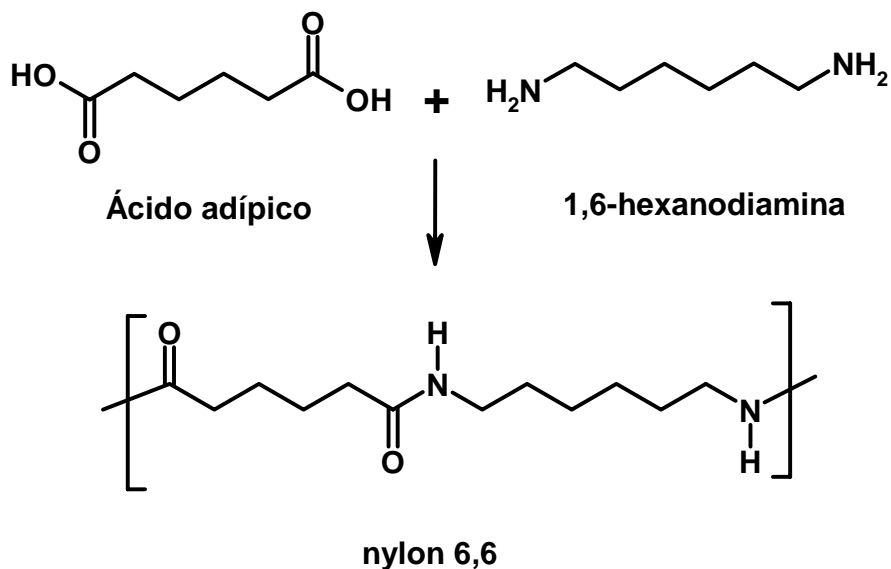
# ABREVIATURAS

<b>dippe</b>	1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
<b>[Ni(dippe)(<math>\mu</math>-H)]<sub>2</sub></b>	bis[1,2-bis(diisopropilfosfino)etano]- $\mu$ -dihidruo diníquel (I)
<b>1,2-DCB</b>	1,2-dicianobenceno
<b>1,3-DCB</b>	1,3-dicianobenceno
<b>1,4-DCB</b>	1,4-dicianobenceno
<b><sup>n</sup>J<sub>X-Y</sub></b>	Constante de acoplamiento entre los núcleos X e Y a n enlaces de distancia
<b>iPr<sup>2</sup></b>	Diisopropilo
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>CG-MS</b>	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno molecular
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>psi</b>	Libras por pulgada cuadrada
<b>h</b>	Horas
<b>min</b>	Minutos
<b>s</b>	Señal singulete
<b>d</b>	Señal doblete
<b>t</b>	Señal triplete
<b>o</b>	<i>orto</i>
<b>m</b>	<i>meta</i>
<b>p</b>	<i>para</i>
<b>Hz</b>	Hertz
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b><math>\delta</math></b>	Desplazamiento químico
<b>° C</b>	Grados Celcius

## 1. INTRODUCCIÓN

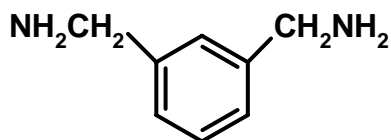
Las aminas son muy importantes a nivel industrial pues tienen una amplia aplicación como disolventes, intermediarios para compuestos farmacéuticos, materias primas para resinas, aditivos textiles, desinfectantes, estabilizadores de caucho, inhibidores de corrosión y para la producción de detergentes y plásticos. Dos de los métodos más comunes para preparar aminas son la aminación reductiva de compuestos carbonilos y la hidrogenación de nitrilos.<sup>1</sup> Históricamente los nitrilos fueron reportados como compuestos no reactivos, pero los estudios de Kindler y Lührs<sup>2</sup> en 1966 informaron reacciones conducentes a su reducción.

Frecuentemente los buenos rendimientos de aminas primarias son difíciles de conseguir. Cambiando las condiciones de reacción, se puede influir en la relación entre las velocidades de condensación e hidrogenación y así optimizar la pureza del producto de reacción.<sup>1</sup> La hidrogenación selectiva de dinitrilos y diaminas es un objetivo importante en la investigación industrial. Las diaminas primarias alifáticas forman parte de procesos de polimerización con diácidos alifáticos para producir poliamidas lineales (nylons), los cuales tienen un lugar importante en la industria textil y mecánica. Por ejemplo, la 1,6-hexanodiamina se obtiene de la hidrogenación catalítica de adiponitrilo y tiene una gran importancia en la manufactura del nylon 6,6.<sup>3</sup>



**Figura 1.1.** Síntesis del Nylon 6,6.

Actualmente Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. ("MGC")<sup>4</sup> produce 50,000 toneladas anuales de *meta*-xilendiamina (MXDA), figura 1.2, en dos de sus plantas en Japón. Una de ellas fue construida en el 2007, lo que indica que hoy en día existe una demanda creciente de este tipo de compuestos. Esta amina se utiliza como materia prima para el Nylon MXD6 y poliuretano. Tiene una amplia y atractiva aplicación en la industria de las bebidas y los alimentos por su uso en botellas PET, películas y hojas para envolturas de comida y otras relacionadas.



**Figura 1.2.** *meta*-xilendiamina.

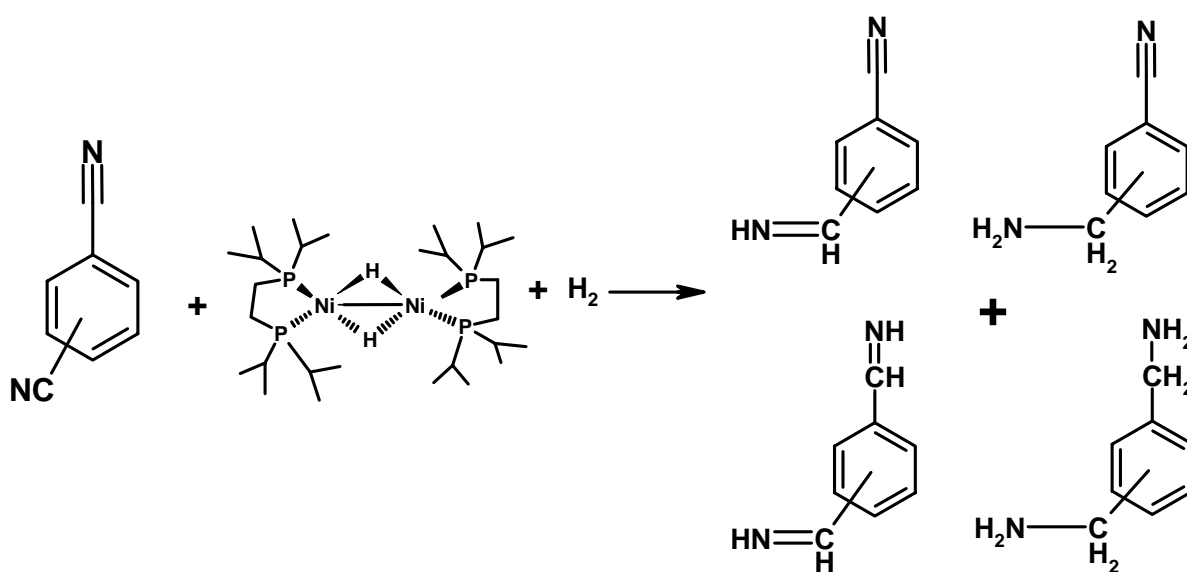
Desde el punto de vista económico, los productos de mayor interés en la hidrogenación catalítica de nitrilos son las aminas primarias. La importancia a nivel tecnológico es tal, que una buena cantidad de la literatura al respecto está publicada en patentes.

Los catalizadores heterogéneos de níquel son probablemente los más utilizados para este tipo de reacciones, pues estos catalizadores combinan una actividad satisfactoria y buena selectividad hacia la obtención de la amina primaria deseada. Aunque los catalizadores basados en níquel Raney son los que frecuentemente se ocupan a nivel industrial, hay todavía mucho sin conocer a cerca de la *génesis* del catalizador, de la aleación y de las propiedades que resultan de dicho material.<sup>3</sup> En este contexto se ubica parte de nuestro interés en hidrogenar catalíticamente a los dicianobencenos en fase homogénea; por lo que se pretende aplicar y conocer más sobre la reactividad de complejos de níquel en esta clase de reacciones.

Se sabe que la hidrogenación de nitrilos requiere generalmente condiciones severas de presión y temperatura comparadas con la hidrogenación de olefinas, usando cualquier catalizador homogéneo o heterogéneo.<sup>5</sup> Por lo que en el presente trabajo se buscó utilizar condiciones relativamente moderadas de presión y temperatura.

## 2. HIPÓTESIS

La coordinación del grupo  $C\equiv N$  al complejo  $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$  favorecerá la hidrogenación parcial o total de los dinitrilos 1,2-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno, como se muestra a continuación:



---

### 3. OBJETIVOS

1. Lograr la reducción del grupo  $C\equiv N$  presente en los dinitrilos 1,2-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno utilizando como precursor catalítico al complejo  $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$ . Dicha reducción podría ser parcial o total, utilizando presiones moderadas de hidrógeno molecular.
2. Establecer las condiciones óptimas de presión y temperatura para la reducción del grupo  $C\equiv N$  presente en los dinitrilos 1,2-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno utilizando el precursor catalítico  $[Ni(dippe)(\mu-H)]_2$ .
3. Comparar la reactividad entre los 3 isómeros de dicianobenceno.

## 4. ANTECEDENTES

### 4.1. HIDROGENACIÓN

Otra forma de nombrar la reacción de hidrogenación es la de reducción, que alternativamente se puede describir como la reacción que produce una ganancia de densidad electrónica en el carbono por el establecimiento del enlace C–H.<sup>6</sup>

### 4.2. HIDROGENACIÓN DE NITRILOS

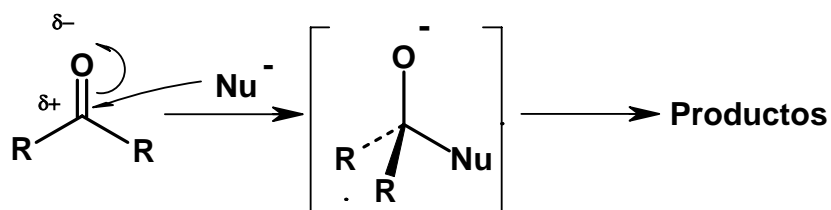
Tanto los nitrilos como ácidos carboxílicos tienen una característica en común, ambos tienen a un átomo de carbono con tres enlaces a un átomo electronegativo, además de un enlace  $\pi$ . Por lo que las reacciones de los nitrilos y de los derivados de ácido carboxílico son relativamente similares. Figura 4.2.1.



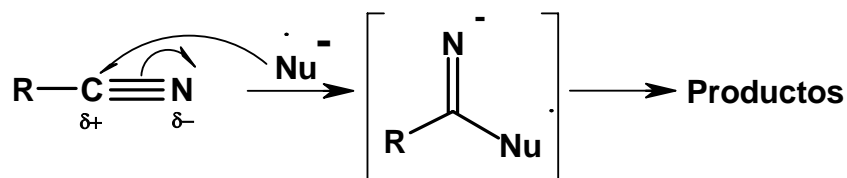
**Figura 4.2.1.** Grupos nitrilo y ácido carboxílico.

La química de los nitrilos es en cierta medida similar a la de los compuestos con carbonilos. Ambos grupos están fuertemente polarizados, lo cual permite que el átomo de carbono se vuelva electrofílico. Por consiguiente, los nucleófilos atacan a los nitrilos, con lo que se forman aniones imina con hibridación  $sp^2$  en una reacción análoga a la formación de un ion alcóxido con hibridación  $sp^3$  a partir de la adición nucleofílica a un grupo carbonilo.<sup>6</sup> Figura 4.2.2.

Compuesto carbonilo



Nitrilo



**Figura 4.2.2.** Ataque nucleofílico al grupo carbonilo y al nitrilo.

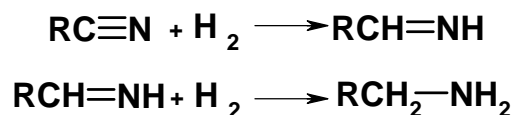
La reducción de nitrilos es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de una gran variedad de aminas; para lo cual se pueden utilizar diferentes agentes reductores, como hidrógeno molecular, alcóxidos e hidruros<sup>7</sup> siendo el  $\text{H}_2$  el agente reductor más limpio para el proceso de síntesis de aminas.<sup>8</sup>



La hidrogenación de los nitrilos ocurre como una serie de reacciones consecutivas y paralelas, frecuentemente resultando en una mezcla de aminas primarias, secundarias y terciarias. La separación de los productos es usualmente difícil, debido a las pequeñas diferencias en puntos de ebullición. Las especificaciones para las aminas son a menudo muy estrictas desde es punto de vista de la pureza. Por esta razón, una de las tareas más importantes a resolver en la hidrogenación de nitrilos es el control de la selectividad.<sup>1</sup>

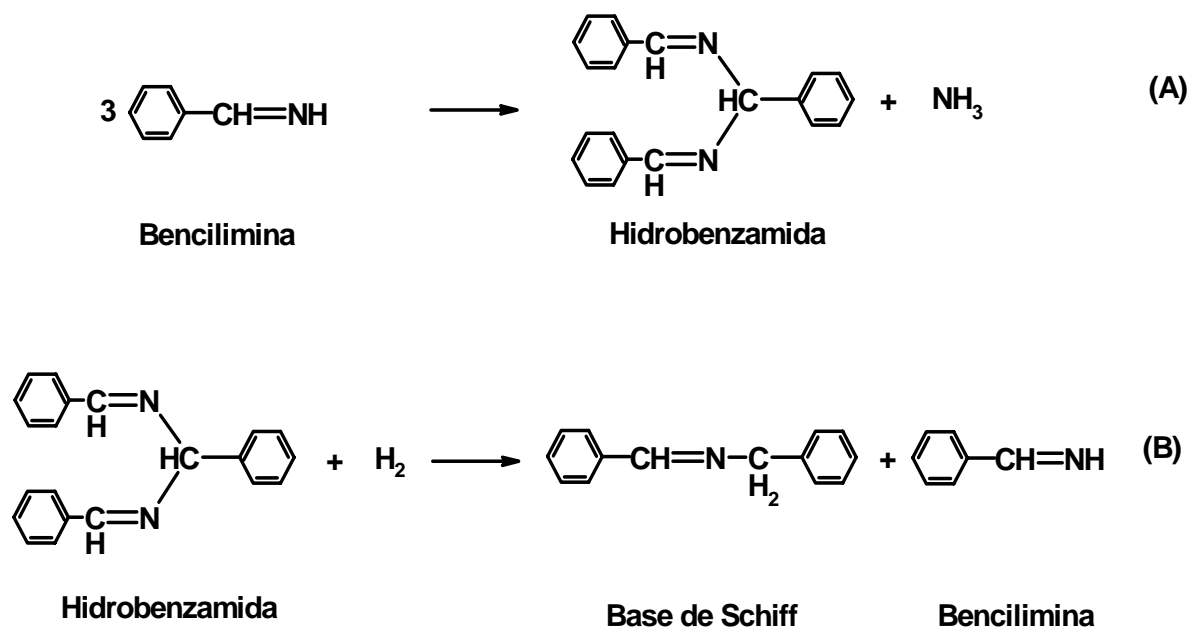
En la hidrogenación de nitrilos, la velocidad de formación de la amina secundaria a partir de la reacción entre la imina y la amina primaria es influenciada por la densidad electrónica en el átomo de nitrógeno en la amina primaria. Un efecto inductivo débil disminuye la nucleofilicidad de la amina primaria, haciendo que el ataque nucleofílico sobre el intermediario imina sea más lento, resultando en la baja producción de amina secundaria, como se muestra en la hidrogenación de benzonitrilo en fase heterogénea con un catalizador de Pd, produciendo 63% de bencilamina y 34% de dibencilamina.<sup>1</sup> La bencilamina tiene una baja densidad electrónica en el átomo de nitrógeno y consecuentemente, es menos reactiva con respecto a la bencilimina. Por tanto, se obtiene una mayor cantidad de amina en este caso.

El mecanismo de reacción para la hidrogenación de nitrilos ha sido estudiado por diferentes grupos. Sabatier y Senderens<sup>9</sup> en 1905 propusieron que la amina primaria se formaba en dos pasos, figura 4.2.3.



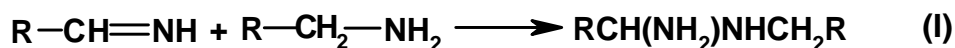
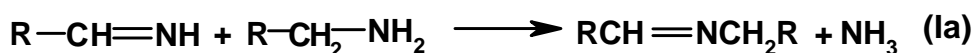
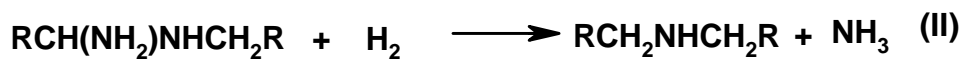
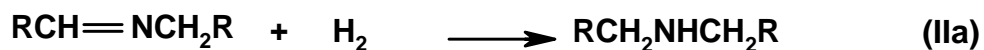
**Figura 4.2.3.** Hidrogenación general de los nitrilos hacia la imina y la amina.

En 1920 Mignonac<sup>10</sup> al trabajar con nitrilos aromáticos, identificó las bases de Schiff correspondientes  $\text{RCH}=\text{NCH}_2\text{R}$  en la mezcla de reacción y propuso que dicha base es el intermediario en la formación de las aminas secundarias, debido a la reacción de condensación de tres moléculas de bencilimina a hidrobencamida seguido por la hidrogenólisis, lo cual había sido propuesto por Busch<sup>11</sup> años antes.

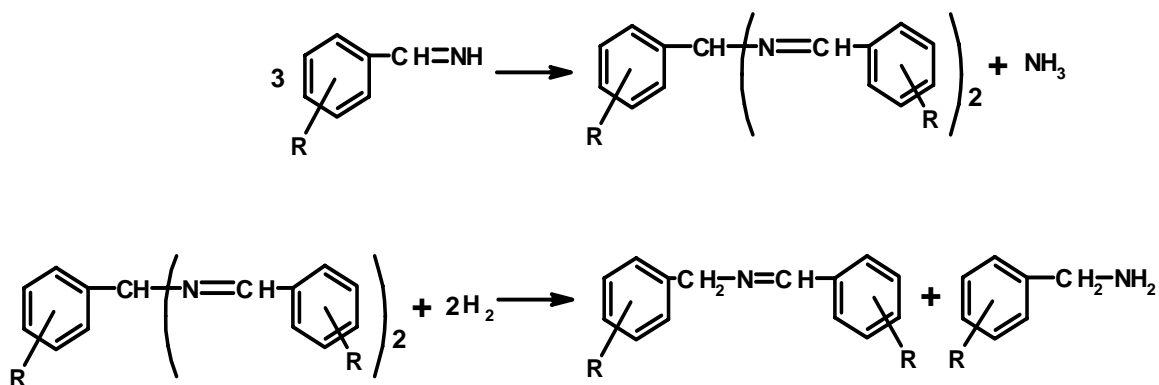


**Figura 4.2.4.** Condensación de la bencilimina (A) y la hidrogenólisis de la hidrobenzamida (B).<sup>11</sup>

En 1923 von Braun y colaboradores<sup>12</sup> propusieron que las aminas secundarias son formadas por la interacción entre una imina y una amina primaria, dando dos productos posibles: 1-amino-dialquilamina (**Eq. I**) o la base de Schiff (**Eq. Ia**) y la hidrogenólisis del 1-amino-dialquilamina (**Eq. II**) o la hidrogenación de la correspondiente base de Schiff, (**Eq. IIa**) lo cual facilita la formación de la amina secundaria, como se muestra en la figura 4.2.5.

**Formación de 1-amino-dialquilamina****Formación de la base de Schiff****Hidrogenólisis de 1-amino-dialquilamina****Hidrogenación de la base de Schiff****Figura 4.2.5.** Posibles rutas de formación de la amina secundaria.

Winans y Adkins<sup>13</sup> estudiaron la hidrogenación de la hidrobenzamida y sus resultados apoyaron el mecanismo de von Braun. En 1955, Juday y Adkins<sup>14</sup> estudiaron la hidrogenación tanto de nitrilos alifáticos como aromáticos y se concluyó que para la hidrogenación de los nitrilos alifáticos, la formación de las aminas secundarias es consistente con el mecanismo de von Braun; mientras que en la hidrogenación de nitrilos aromáticos, se forma una base de Schiff a través del intermediario del dímero de la imina correspondiente seguida por la hidrogenólisis, como se muestra en la figura 4.2.6.



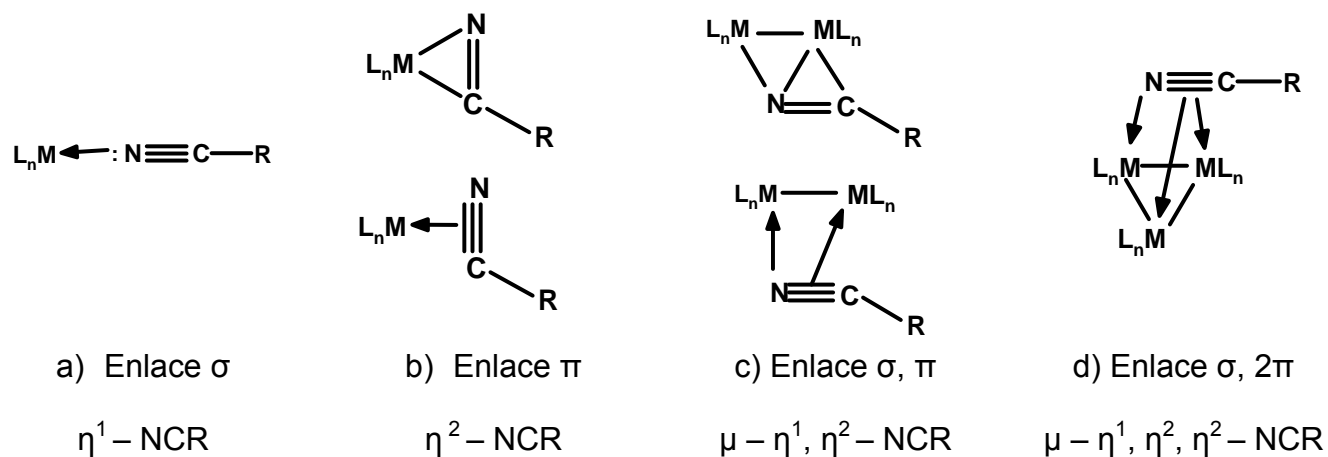
**Figura 4.2.6.** Formación de la base de Schiff y una amina primaria.<sup>14</sup>

#### 4.3. TIPOS DE COORDINACIÓN DE LOS NITRILOS

Los nitrilos,  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ , los cuales son isoelectrónicos con otros ligandos insaturados tales como dinitrógeno, monóxido de carbono, isocianuros y alquinos, han sido extensamente utilizados para la preparación de complejos con metales de transición. Así mismo los nitrilos debido a su débil donación  $\sigma$  y capacidad aceptora  $\pi$ , pueden ser desplazados para dar una nueva coordinación y por lo tanto nuevos complejos organometálicos.<sup>7</sup>

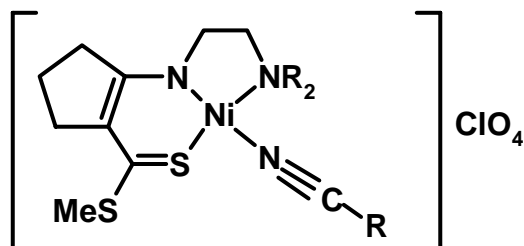
Los nitrilos pueden interactuar con centros metálicos con diversas formas de coordinación (figura 4.3.1):

- Por un enlace  $\sigma$  terminal a través del nitrógeno,  $\eta^1-\text{NCR}$ .<sup>15, 16</sup>
- Por un enlace  $\pi$  lateral,  $\eta^2-\text{NCR}$ .<sup>17, 18, 19, 20</sup>
- Por enlaces ( $\sigma, \pi$ ) puente,  $\mu-\eta^1, \eta^2-\text{NCR}$ .<sup>21</sup>
- Por enlaces ( $\sigma, 2\pi$ ) puente,  $\mu-\eta^1, \eta^2, \eta^2-\text{NCR}$ .<sup>22</sup>



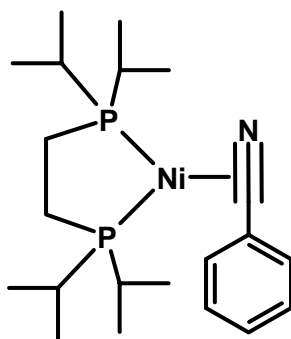
**Figura 4.3.1.** Tipos de coordinación de nitrilos.<sup>7, 23</sup>

El tipo de coordinación (a) es el más común, en el cual se presenta por un enlace  $\sigma$  a través del par libre del nitrógeno. Aunque la coordinación  $\eta^1$  es a menudo acompañada por un incremento en  $\nu-(\text{C}\equiv\text{N})$ , en muchos complejos con nitrilos y metales de transición estos valores han sido iguales o incluso desplazados a números de onda menores ( $20 - 100 \text{ cm}^{-1}$ ) comparados con los observados para los correspondientes nitrilos libres, esto ha sido atribuido a la retrodonación entre los orbitales d del metal y los orbitales  $\pi^*$  de los nitrilos.<sup>7</sup> Un ejemplo de este tipo de coordinación se ilustra en la figura 4.3.2.



**Figura 4.3.2.** Ejemplo de un complejo enlace  $\sigma$ ,  $\eta^1 - \text{NCR}$ .<sup>15</sup>

Por el contrario, la coordinación  $\eta^2$  es comparativamente menos común y es acompañada generalmente por un gran cambio en la frecuencia de estiramiento de hasta  $500 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>7</sup> Por ejemplo, el complejo ilustrado en la figura 4.3.3 presenta  $\nu_{\text{C-N}}$  en  $1745 \text{ cm}^{-1}$  y el ligante libre tiene una  $\nu_{\text{C-N}}$  en  $2235 \text{ cm}^{-1}$ , cuya diferencia es de  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>18</sup>



**Figura 4.3.3.** Ejemplo de  $(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2 - \text{NCPH})$ , enlace  $\pi$  lateral.<sup>18</sup>

Las coordinaciones  $(\sigma, \pi)$  puente y  $(\sigma, 2\pi)$  puente son aún menos comunes y se encuentran en sistemas di- o polinucleares. La coordinación  $(\sigma, \pi)$  puente se ha encontrado en algunos tetrámeros de complejos de níquel (0), tales como  $[\text{Ni}(\text{Ph-CN})(\text{PPh}_3)]_4$  y  $[\text{Ni}(\text{Me-CN})(\text{PCy}_3)]_4$ .<sup>7</sup>

#### 4.4. CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA

En catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los otros reactivos. En la homogénea, tanto los reactivos como el catalizador se encuentran presentes en la misma fase. Una ventaja que presenta la catálisis heterogénea respecto a la homogénea es la facilidad con la que se separan tanto los productos, el reactivo remanente y el catalizador al término de una reacción. Sin embargo, en la catálisis homogénea existe una mejor interacción entre sustrato–catalizador por encontrarse en la misma fase, lo que propicia una mayor reactividad, es decir, se da una mejor actividad con el centro metálico, pues éste se encuentra disponible en toda la fase. Además de que al utilizar diversos estados de oxidación del metal, los diferentes ligantes unidos a éste hacen que exista un mayor potencial de selectividad. En la catálisis homogénea es relativamente más fácil conocer al mecanismo de reacción y por tanto conocer más detalles sobre su proceso y comportamiento catalítico.<sup>24</sup>

Una característica importante de la catálisis homogénea es que típicamente tiene un sitio activo definido y en sistemas heterogéneos el catalizador puede estar presente en forma de coloides, películas o polvo metálico, teniéndose así diversos sitios activos sobre la superficie. En estos catalizadores el tipo y la abundancia de sitios activos presentes pueden cambiar con el tamaño, procedimientos sintéticos y condiciones catalíticas. Lo anterior tiene un impacto en la selectividad y actividad.



Para establecer en catálisis homogénea que el complejo metálico es verdaderamente homogéneo se ha utilizado una prueba con mercurio elemental, con el cual los metales típicamente usados como Pt, Pd y Ni, forman amalgamas. Esta prueba se conoce como gota de mercurio.<sup>25</sup> El experimento consiste en adicionar mercurio elemental a la disolución de reacción. Si la catálisis se pasiva o disminuye entonces se establece que la catálisis es debida a partículas en suspensión, es decir, heterogénea, pero si la catálisis no es inhibida, entonces se confirma que sea homogénea.<sup>26, 27, 28</sup>

### 4.5. COMPORTAMIENTO DE NITRILOS COORDINADOS A METALES DE TRANSICIÓN EN HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.

La hipótesis básica de la hidrogenación de nitrilos es que tanto el hidrógeno como el sustrato interactúan químicamente con el metal de transición del catalizador. En la figura 4.5.1 se presentan algunos pasos de reacción propuestos para la hidrogenación de nitrilos.<sup>23</sup>

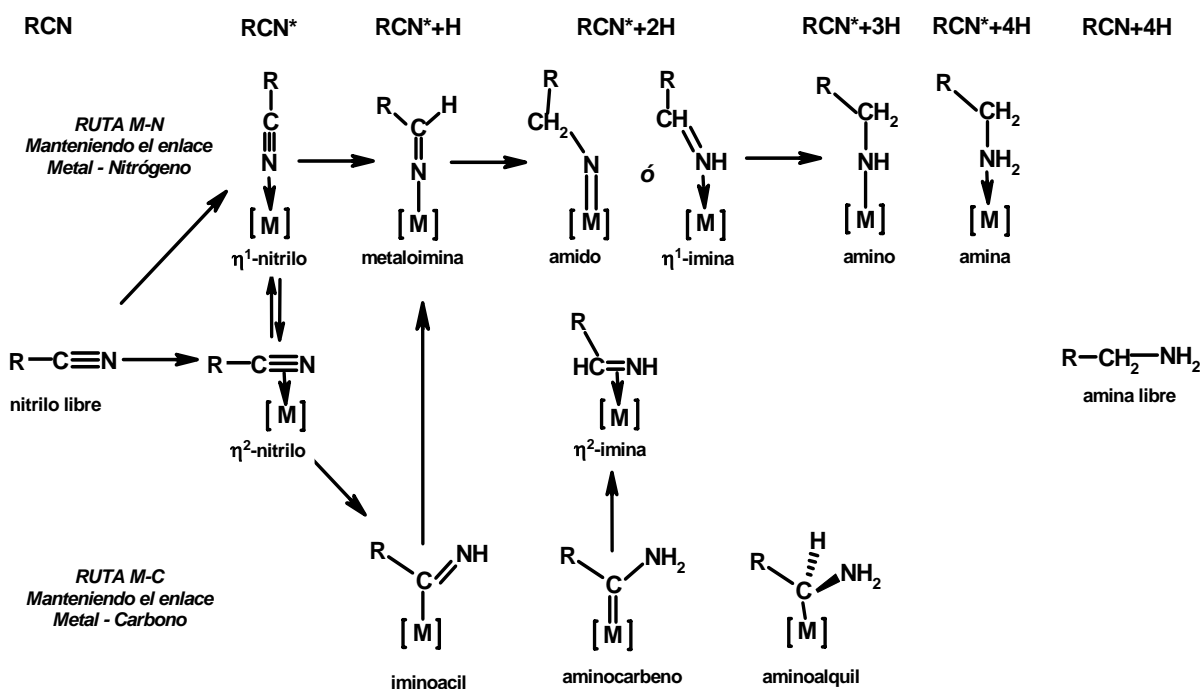


Figura 4.5.1. Modelo de intermediarios y pasos de reacción en la hidrogenación de un nitrilo.<sup>23</sup>

#### 4.6. ALGUNAS CONSIDERACIONES MECANÍSTICAS DE LA HIDROGENACIÓN DE NITRILOS.

Durante la activación del hidrógeno molecular por medio de complejos con metales de transición se escinde el enlace H–H cuya energía de disociación es  $104 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . En todos los casos de hidrogenación catalítica, el hidrógeno molecular es activado o disociado por el catalizador. Frecuentemente, aunque no siempre, la formación del complejo de hidruro correspondiente puede ser

observada experimentalmente. Para lo cual se han propuesto tres mecanismos de activación de hidrógeno:<sup>29</sup>

1. Rompimiento Heterolítico: El enlace covalente de la molécula de  $H_2$  es disociado heterolíticamente formando el fragmento hidruro ( $H^-$ ) que se enlaza al catalizador de metal de transición y el  $H^+$  llega a estar asociado con una adecuada base de Lewis.

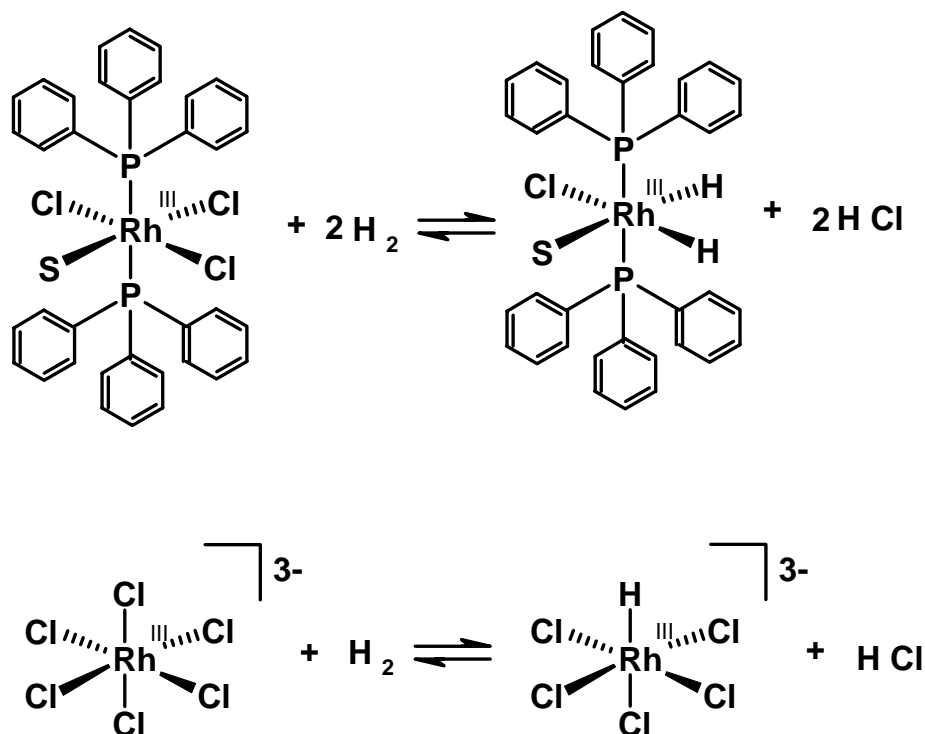
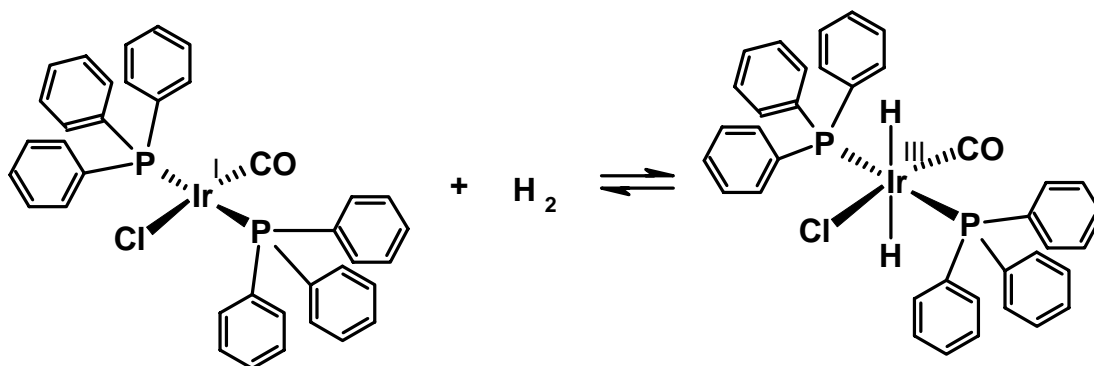


Figura 4.6.1. Ejemplos de rompimiento heterolítico.

2. Rompimiento homolítico: Ambos átomos de la molécula de hidrógeno llegan a estar incorporados equivalentemente dentro de la estructura del catalizador. En una reacción de adición oxidativa, ambos hidrógenos son enlazados a un metal en forma similar, formando el dihidruro.



**Figura 4.6.2** Ejemplo de rompimiento homolítico.

3. Transferencia de electrones: Se trata de un proceso redox sin la formación de un hidruro estable.



**Figura 4.6.3.** Ejemplo de transferencia de electrones.

#### 4.7. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE NITRILOS Y DINITRILOS

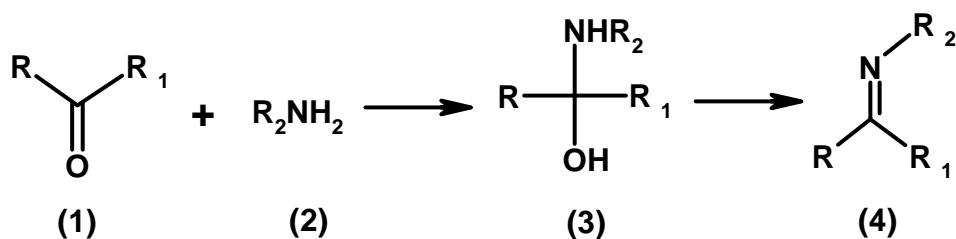
Greenfield<sup>30</sup> estudió la hidrogenación del butironitrilo para su conversión hacia aminas primarias, secundarias y terciarias, utilizando una serie de catalizadores con los siguientes metales:

Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt.

En dicha serie al desplazarse de izquierda a derecha se favorece la formación de aminas secundarias y terciarias. Por consiguiente los catalizadores metálicos basados en cobalto, níquel y rutenio son los más eficaces para obtener aminas primarias. Aquellos con rodio se emplean para formar aminas secundarias y donde paladio y platino se utilizan para la producción de aminas terciarias.

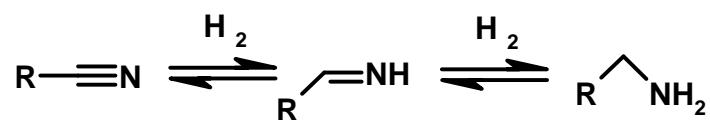
La diferencia más importante entre los catalizadores de níquel y cobalto en relación con los de paladio y platino, se encuentra en la diferencia de velocidades de hidrogenación y condensación. Las velocidades de hidrogenación y condensación son muy parecidas entre el níquel y el cobalto, mientras que para los de paladio y platino las velocidades de las reacciones de condensación son mayores que las de hidrogenación, por lo que prácticamente sólo se obtienen aminas terciarias con estos catalizadores;<sup>1, 23, 31</sup> algunas consideraciones cinéticas se discuten más adelante en la sección 4.8.

La condensación de aminas primarias con aldehídos y cetonas da como productos a las iminas correspondientes. Estos compuestos habitualmente descomponen o polimerizan, a menos que un grupo arilo se enlace al átomo de nitrógeno o al de carbono.<sup>32</sup> El método más común para obtener una base de Schiff **(4)** es relativamente sencillo, como se ilustra en la figura 4.7.1 entre el aldehído o cetona **(1)** y la amina **(2)** con la formación de un intermediario hemiaminal **(3)**.

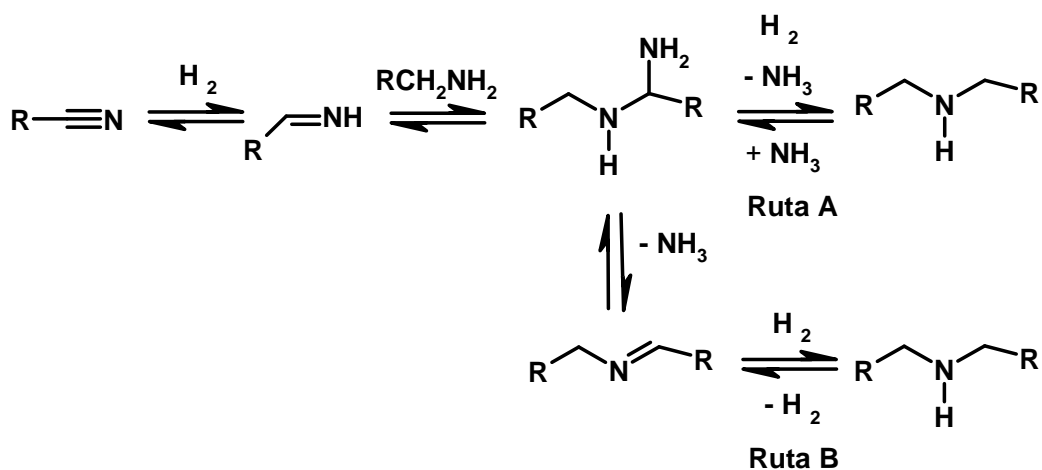


**Figura 4.7.1.** Formación de bases de Schiff.

En 1923 Braun y colaboradores<sup>12</sup> estudiaron la competencia que existe entre la hidrogenación heterogénea y la condensación homogénea. Ver figuras 4.7.2 y 4.7.3.



**Figura 4.7.2.** Hidrogenación del nitrilo, produciendo la imina intermediaria

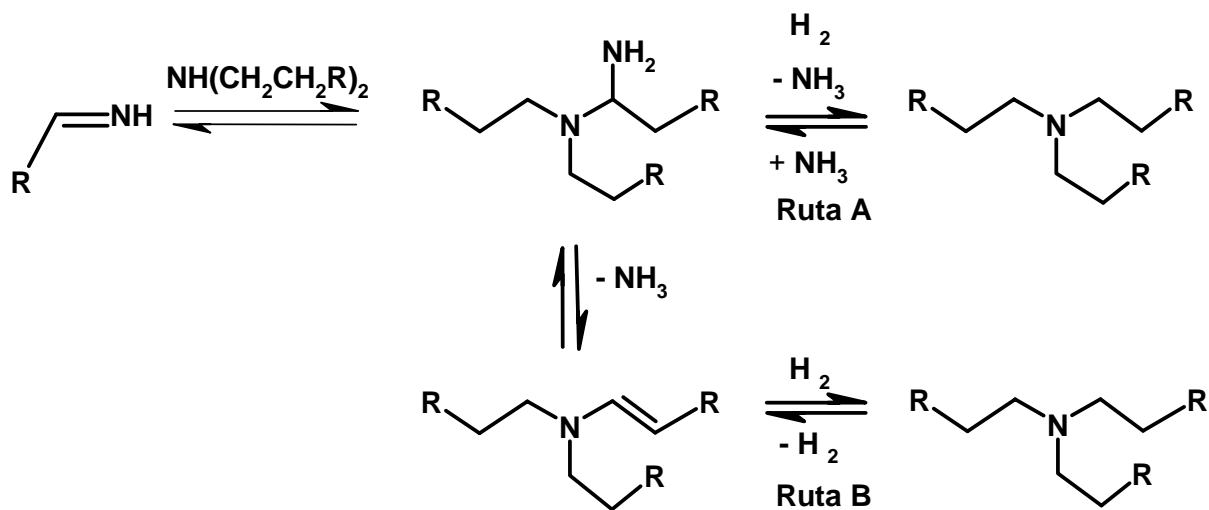


**Figura 4.7.3.** Mecanismo propuesto por Braun y colaboradores<sup>12</sup> de la reacción del nitrilo hacia la amina secundaria.

En la figura anterior se propusieron dos rutas de reacción: una *via* la 1-aminoamina (Ruta A) y la otra con formación de la imina secundaria (Ruta B). Después de la reacción del nitrilo con un mol equivalente de hidrógeno, se produjo la imina que a su vez reacciona con hidrógeno para dar la correspondiente amina primaria. Tan pronto como la imina y la amina primaria están presentes se condensan para formar la base de Schiff, la cual puede ser hidrogenada a la amina secundaria (Ruta B). Paralelamente, la amina y la imina pueden reaccionar para formar la 1-aminoamina, la cual puede *vía* hidrogenólisis formar directamente a la amina secundaria (Ruta A).

Greenfield<sup>30</sup> en 1967 presentó un esquema de reactividad muy similar para la formación de aminas terciarias, figura 4.7.4. La imina reacciona con la amina

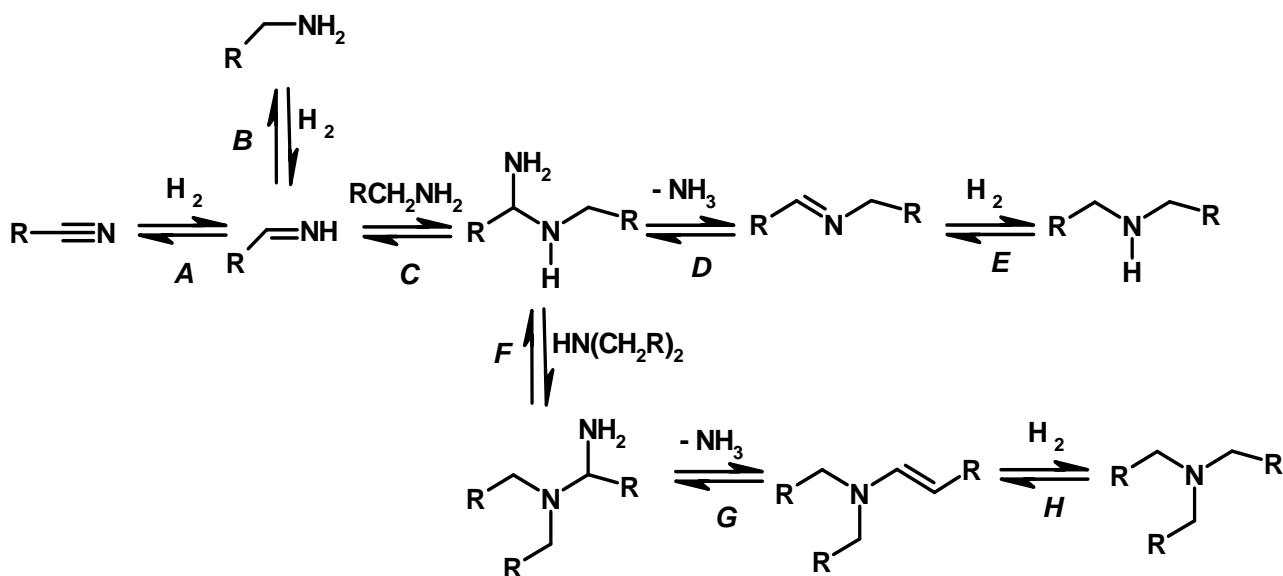
secundaria para producir la 1-aminotrialquilamina, la cual es hidrogenolizada a la amina terciaria (Ruta A). Greenfield también propuso la reacción alternativa *vía* el intermediario de la enamina (Ruta B).



**Figura 4.7.4.** Mecanismo para la formación de la amina terciaria propuesta por Greenfield.<sup>30</sup>

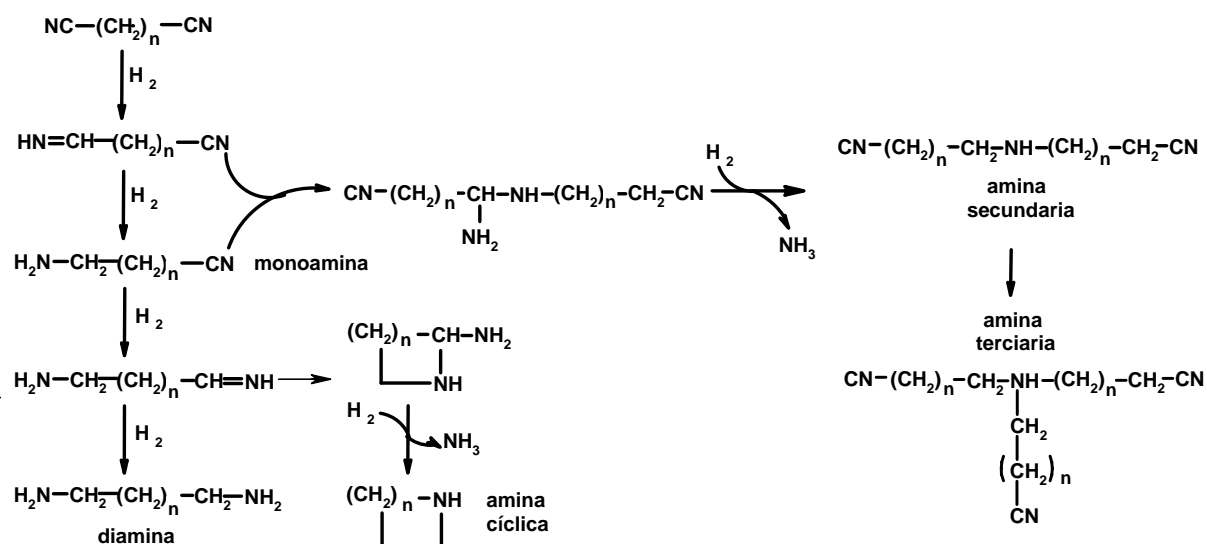
En 1986, Volf y Pasek<sup>33</sup> señalaron que en este tipo de sistemas existen dos tipos de reacciones: la típica hidrogenación (A, B, E y H) y la condensación catalizada ácido-base (C, D, F y G), ambas se muestran en la figura 4.7.5.





**Figura 4.7.5.** Esquema para el proceso de hidrogenación propuesto por Volf y Pasek.<sup>33</sup>

En 1988 Mares y colaboradores<sup>34</sup> realizaron estudios con dinitrilos en fase líquida a presiones elevadas de hidrógeno y proponen un mecanismo en donde se explican los posibles productos que se obtienen de dicha hidrogenación, figura 4.7.7.

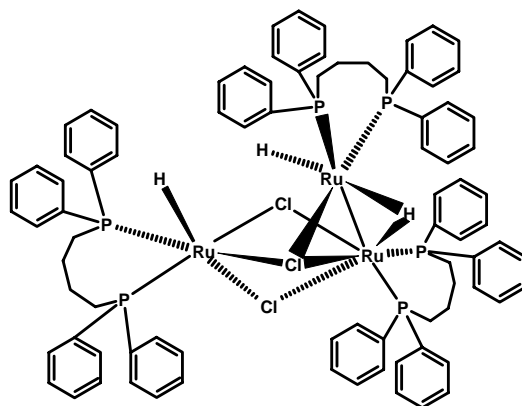


**Figura 4.7.7.** Mecanismo en la hidrogenación de dinitrilos.<sup>34</sup>

Con base a lo anterior, las reacciones de hidrogenación y las de condensación involucradas en la reducción de nitrilos, permiten catalogarlos como procesos relativamente complejos. De forma que sus respectivas velocidades de reacción son las que determinarán la relación de productos obtenidos. Por tanto, la diversidad de los productos de reacción dependerá del catalizador utilizado, de las propiedades de partida y de las condiciones de reacción.<sup>23, 30</sup>

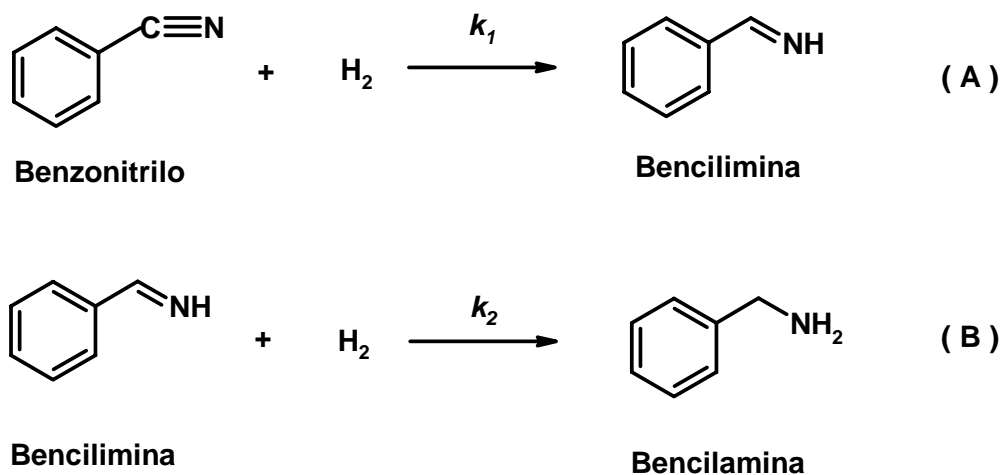
## 4.8. CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE BENZONITRILO

En la literatura se encuentran pocos datos cinéticos referentes a la hidrogenación de nitrilos. En 1992, James y colaboradores<sup>5</sup> estudiaron la cinética de la hidrogenación del benzonitrilo catalizada con el complejo de rutenio  $[\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}(\text{dppb})]_3$ .



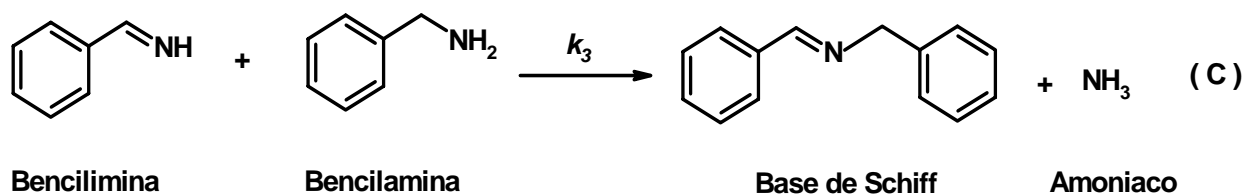
**Figura 4.8.1.** Representación del  $[\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}(\text{dppb})]_3$ .<sup>5</sup>

Usando baja concentración de sustrato y baja presión de hidrógeno, dichos autores encontraron una dependencia de orden cero respecto a la concentración del catalizador y la presión de hidrógeno. Se cree que el paso determinante en la velocidad de reacción involucra el consumo de  $\text{H}_2$  por el complejo de rutenio que guía al primer paso de hidrogenación hacia la imina **(A)**. Se propone también que la segunda hidrogenación de la imina hacia la amina dentro de la esfera de coordinación del complejo es muy rápida **(B)**. Figura 4.8.2.



**Figura 4.8.2.** Hidrogenación de benzonitrilo en presencia del catalizador  $[\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}(\text{dppb})]_3$ .<sup>5</sup>

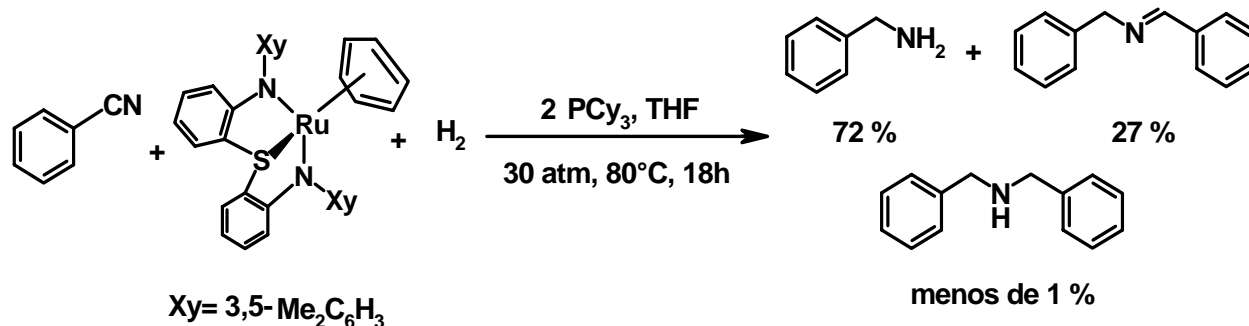
Cuando el único producto de la reacción es la imina secundaria **(C)**, entonces se puede establecer que  $k_3 \geq k_2 \gg k_1$ . Figura 4.8.3.



**Figura 4.8.3.** Reacción de condensación de la bencilimina y la bencilamina.<sup>5</sup>

#### 4.9. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA DE BENZONITRILLO.

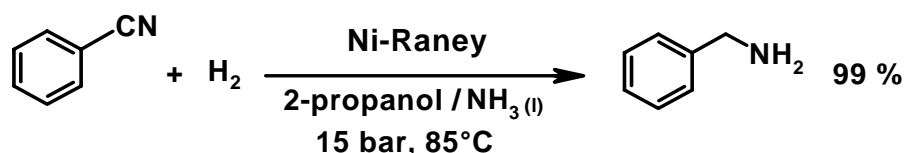
Takemoto y colaboradores<sup>35</sup> reportaron la hidrogenación del benzonitrilo en fase homogénea, con un complejo de rutenio  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\text{Xy}_2\text{-NSN}]]$ , donde el nitrilo se coordina  $\eta^1$  al rutenio.



**Figura 4.9.1.** Hidrogenación del benzonitrilo con rutenio.

Al hacer reaccionar el benzonitrilo con 1 % mol de  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\text{Xy}_2\text{-NSN}]]$  y 2 % mol de  $\text{PCy}_3$  en las condiciones que se muestran en la figura 4.9.1, se observa el 100 % de conversión a las 18 horas, dando 72 % de rendimiento de la amina primaria, 27 % de la bencilidenbencilamina y trazas de la dibencilamina.

Bawane y colaboradores<sup>36</sup> estudiaron el efecto de diversos catalizadores heterogéneos de Pd y Pt en la hidrogenación del benzonitrilo, los cuales dieron bajos rendimientos de bencilamina. En el caso de Ni-Raney se observó que este catalizador es eficiente y selectivo para la obtención de bencilamina, pero requiere de NH<sub>3</sub> líquido como medio de reacción, figura 4.9.2.



**Figura 4.9.2.** Hidrogenación del benzonitrilo con Ni-Raney.

#### 4.10. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,4-DICIANOBENCENO

Zhubanov y colaboradores<sup>37</sup> prepararon la *p*-xililendiamina por medio de la hidrogenación del 1,4-dicianobenceno o tereftalodinitrilo en níquel Raney a 4.0 MPa de presión de hidrógeno y 60 °C, teniendo rendimientos de hasta el 98 %. Utilizaron además diferentes alcoholes saturados en NH<sub>3</sub> líquido para estudiar esta reacción, obteniendo alrededor del 90 % de rendimiento. Este grupo de investigación propuso que inicialmente uno de los nitrilos sea hidrogenado para dar el correspondiente amino nitrilo (cianobencilamina) y sólo después se vea favorecida la formación del *p*-xililendiamina como se ilustra en las figuras 4.10.1 y 4.10.2.

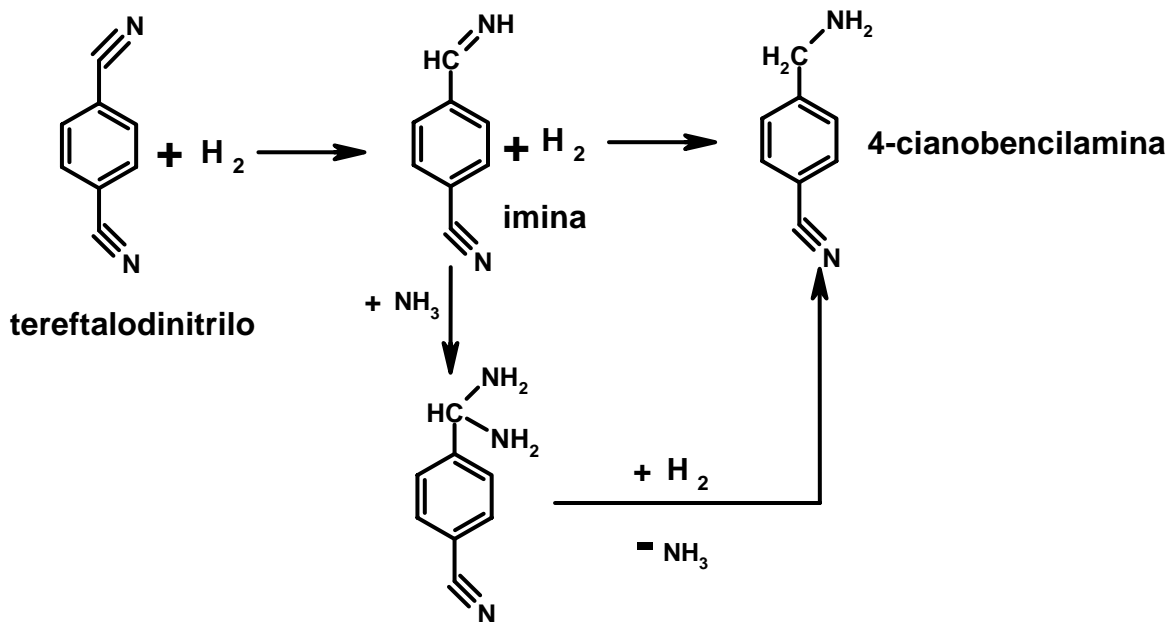


Figura 4.10.1. Formación del 4-cianobencilamina.<sup>37</sup>

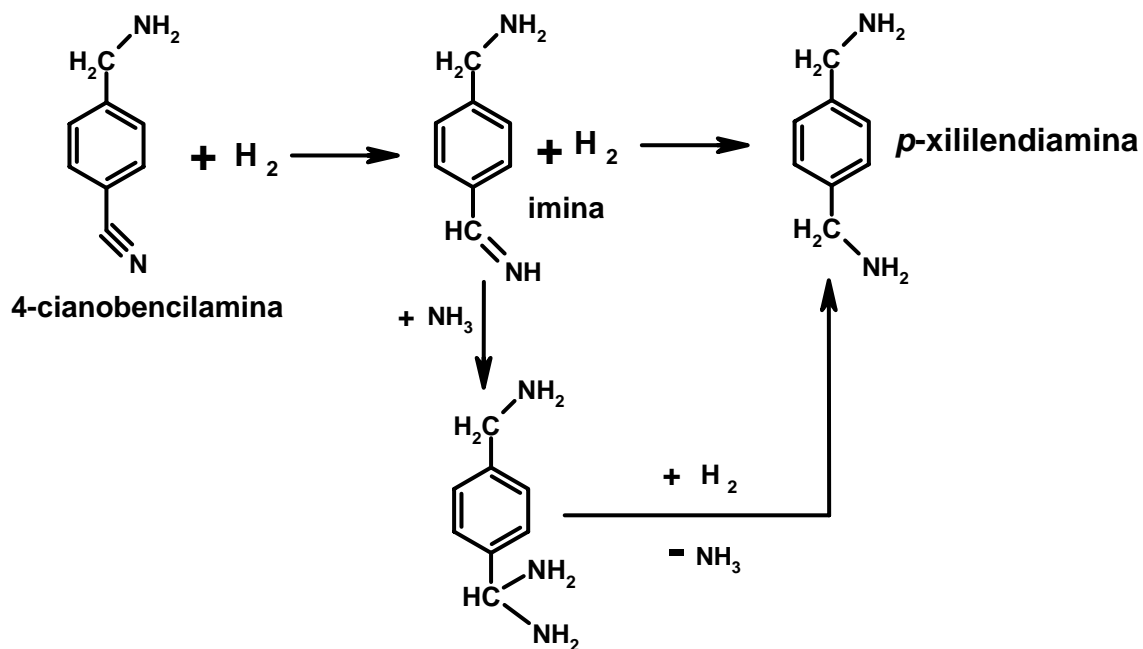


Figura 4.10.2. Formación del *p*-xililendiamina a partir del 4-cianobencilamina.<sup>37</sup>

#### 4.11. ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-CN EN NITRILOS CON [Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub>.

El dímero de níquel (I) [Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> da lugar a la activación de enlaces presentes en moléculas típicamente poco reactivas, tales como en el enlace C–S en una variedad de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos,<sup>38, 39, 40</sup> C–C en bifenilos<sup>40, 41</sup> y acetilenos,<sup>42</sup> y C–C $\equiv$ N en nitrilos<sup>18, 19, 20, 43</sup> mediante una reacción de adición oxidativa al metal de transición.

El dímero antes mencionado reacciona con una variedad de arilnitrilos,<sup>18</sup> alquilnitrilos<sup>20</sup> y nitrilos heterocíclicos,<sup>19</sup> mediante la coordinación  $\eta^2$  de los electrones  $\pi$  del enlace C=C y C $\equiv$ N; posteriormente bajo condiciones fotoquímicas, térmicas o normales de temperatura (TA), se forman los complejos de adición oxidativa correspondientes a níquel (II). El proceso de adición oxidativa para los arilnitrilos, puede ser reversible. En la figura 4.11.1 se ilustran algunas de estas reacciones.

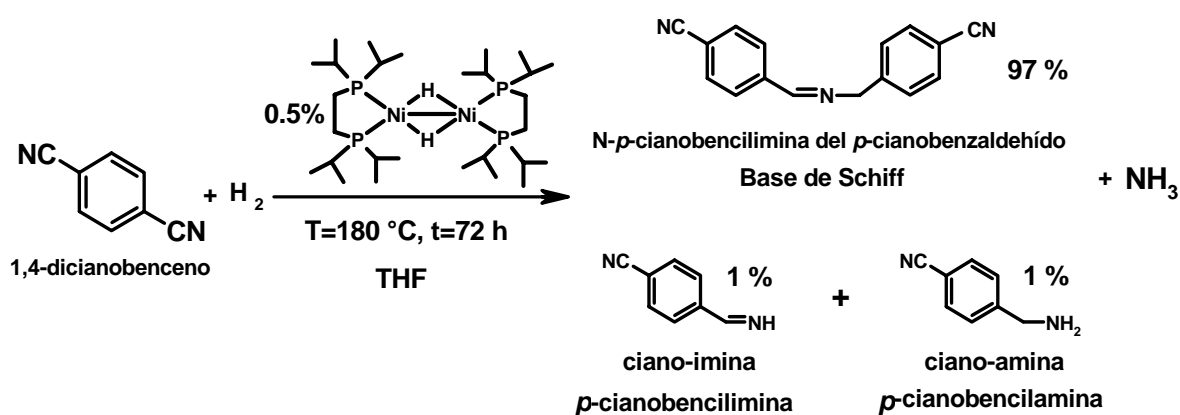




## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL 1,4-DICIANOBENCENO CON $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ EN CONDICIONES CATALÍTICAS.

Utilizando condiciones catalíticas se decidió realizar la reacción de hidrogenación del 1,4-dicianobenceno con 0.5 % del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ , en un mini reactor de acero inoxidable durante 72 horas a  $180^\circ\text{C}$ , figura 5.1.1.



**Figura 5.1.1.** Reacción de hidrogenación de 1,4-dicianobenceno en condiciones catalíticas.

En la figura 5.1.1 se libera amoníaco, detectado por su olor característico, se corroboró con el  $\text{pH}=8$  del gas y además al burbujearlo en ácido clorhídrico al 50 % se observó la formación de cloruro de amonio. Después de haber evaporado el disolvente del crudo de reacción, se obtuvo un sólido amarillo el cual se

caracterizó espectroscópicamente por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  resultando una conversión de 62 % y un rendimiento en el crudo del 97 % de la base de Schiff y 3% entre la ciano-imina, la ciano-amina e impurezas.

En el espectro de la figura 5.1.2 se observan las señales correspondientes a la base de Schiff N-p-cianobencilimina del p-cianobenzaldehído. En donde las señales 1 y 6 son asignadas a los hidrógenos de los carbonos que se unen al nitrógeno imínico con una razón de 1:2.

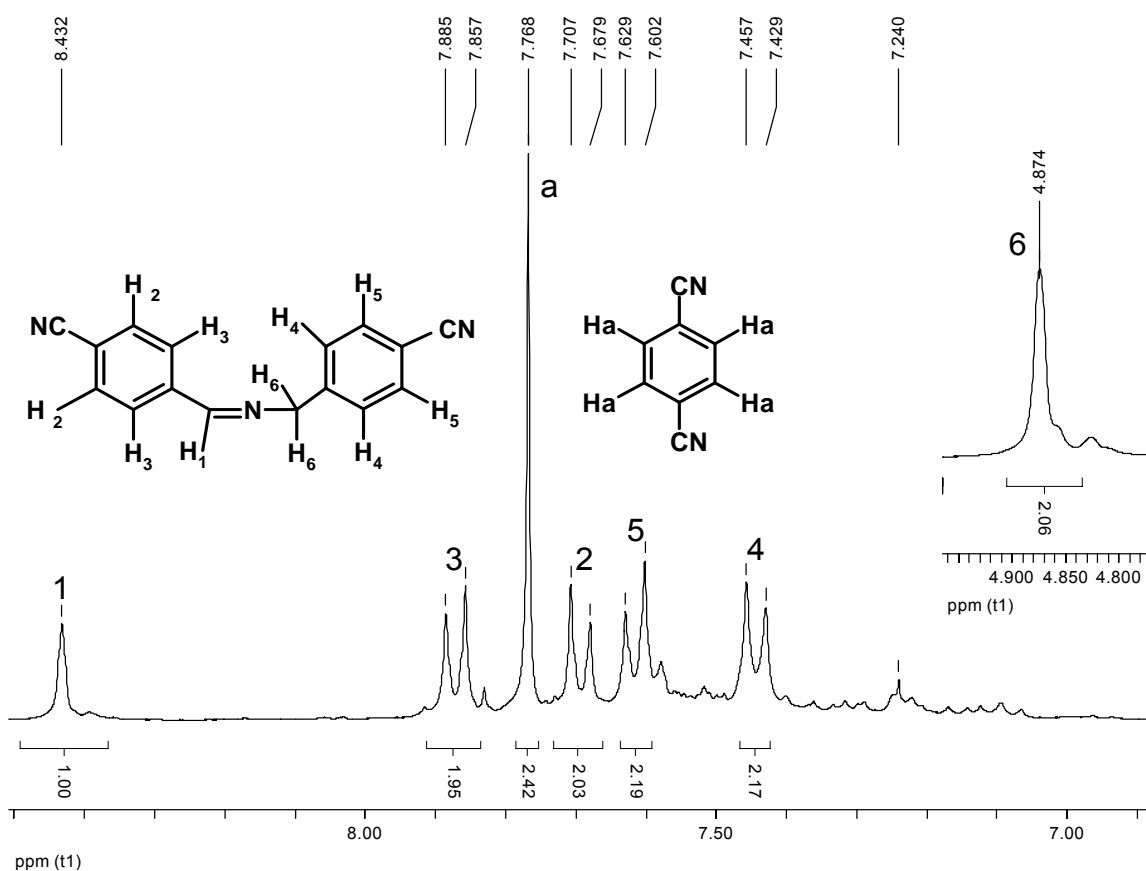
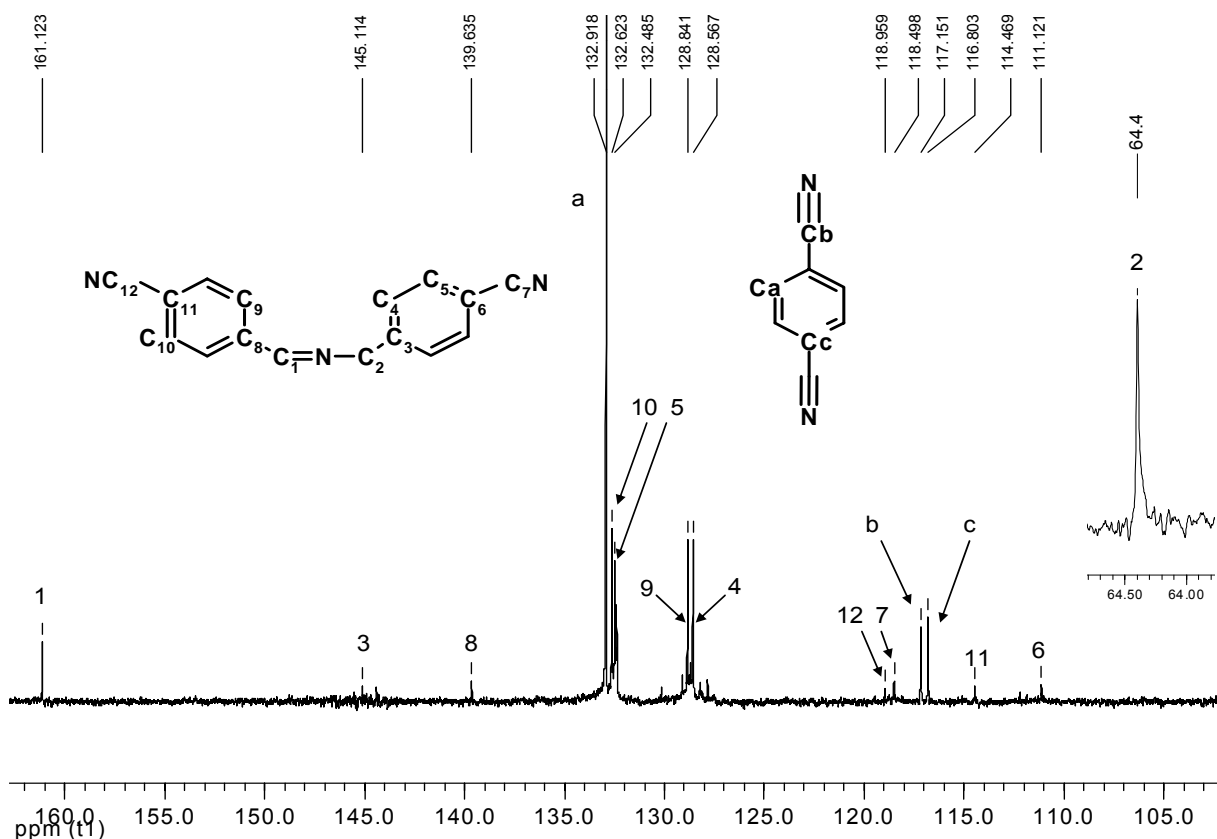


Figura 5.1.2. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de la mezcla de reacción.

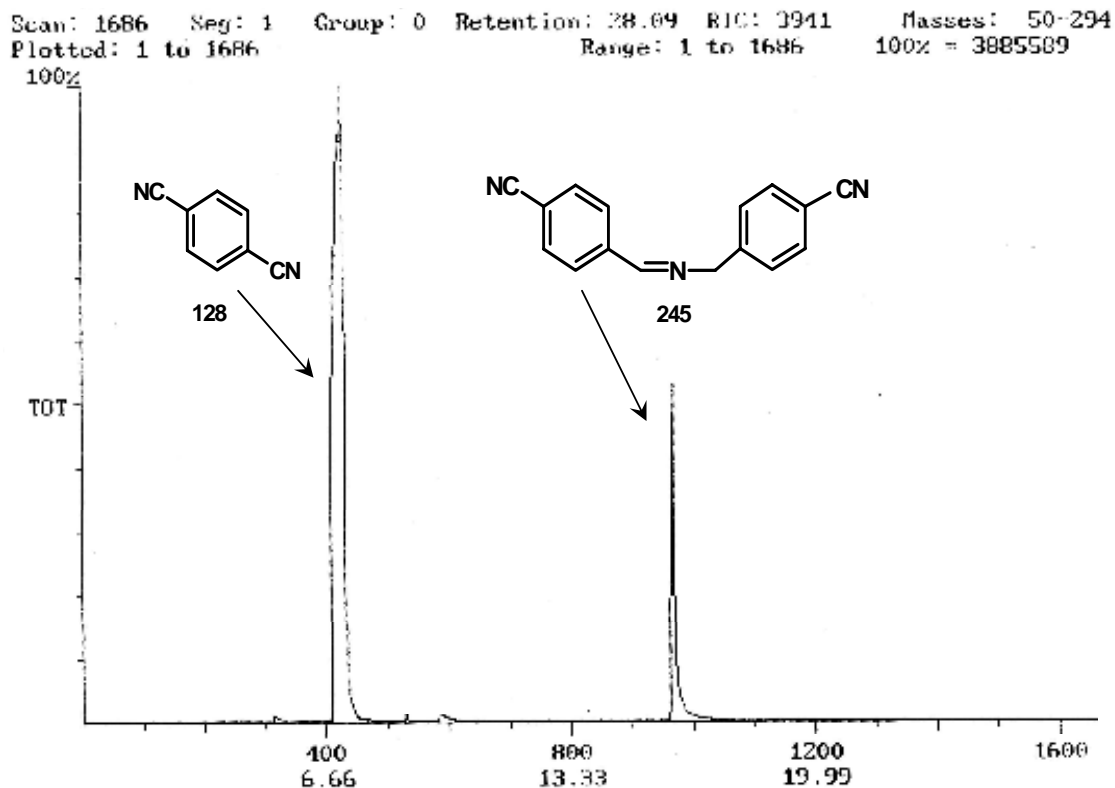
Las señales relevantes del producto que se ubican en RMN  $^1\text{H}$   $\delta$ (ppm) son: 4.87 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{(6)}$ ) y 8.43 (s, 1H,  $\text{CH}^{(1)}$ ), el resto se encuentran descritas en la parte experimental.



**Figura 5.1.3.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  de la mezcla de reacción.

En el espectro de la figura 5.1.3 se observan las asignaciones a las señales que corresponden al mismo producto, las más relevantes en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$ (ppm) son: 64.4  $\text{C}(2)_{\text{C-N}}$  y 161.1  $\text{C}(1)_{\text{C=N}}$ . El resto de las asignaciones se detallan en la parte experimental.

Por medio de cromatografía de gases acoplado a masas (CG-MS) se identificó el producto orgánico que se propone por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , el cual tiene un peso de 245 g/mol con un tiempo de retención de 16.3 min. Cromatograma 5.1.1.



**Cromatograma 5.1.1.** Análisis por CG-MS de la mezcla de la reacción 5.1.1.

En los espectros de masas correspondientes se observan los fragmentos que confirman las estructuras propuestas. El primer pico con un tiempo de retención de 6.9 minutos, asignado a 1,4-dicianobenceno, se observa con los fragmentos característicos en la figura 5.1.4.

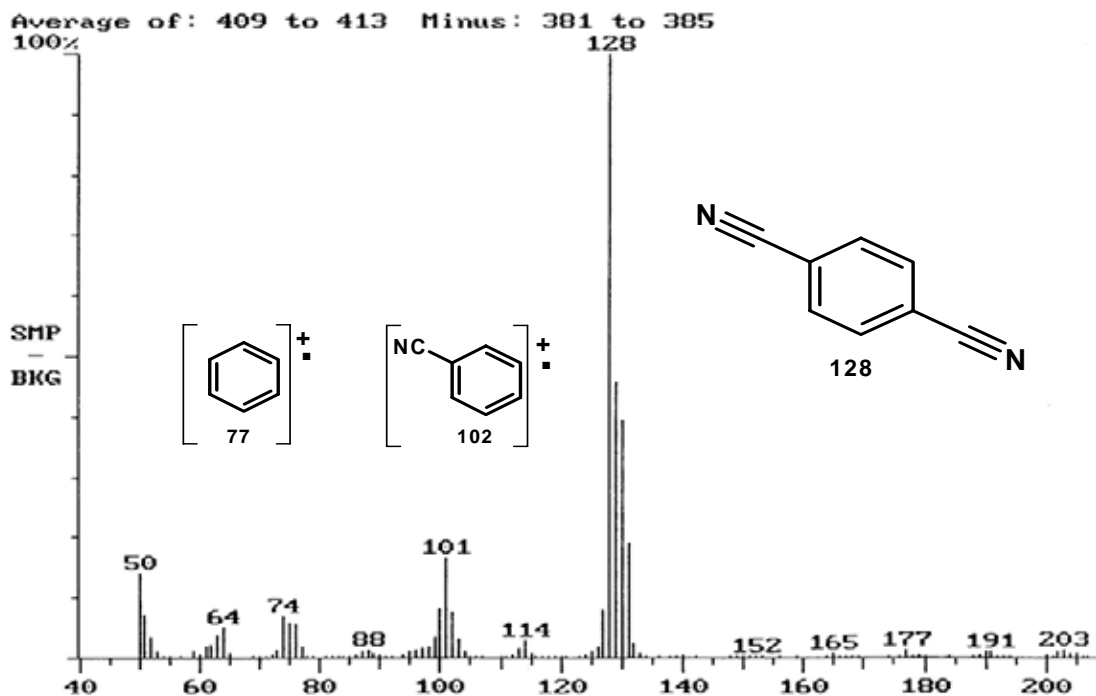


Figura 5.1.4. Espectro de masas del 1,4-dicianobenceno.

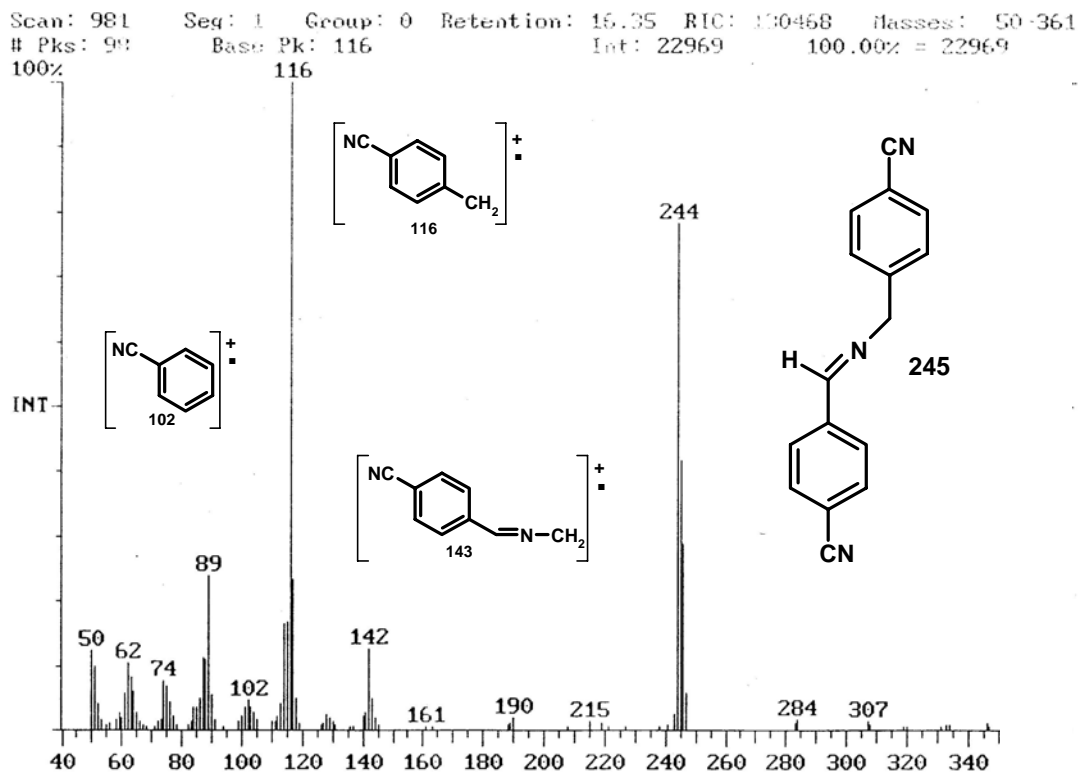
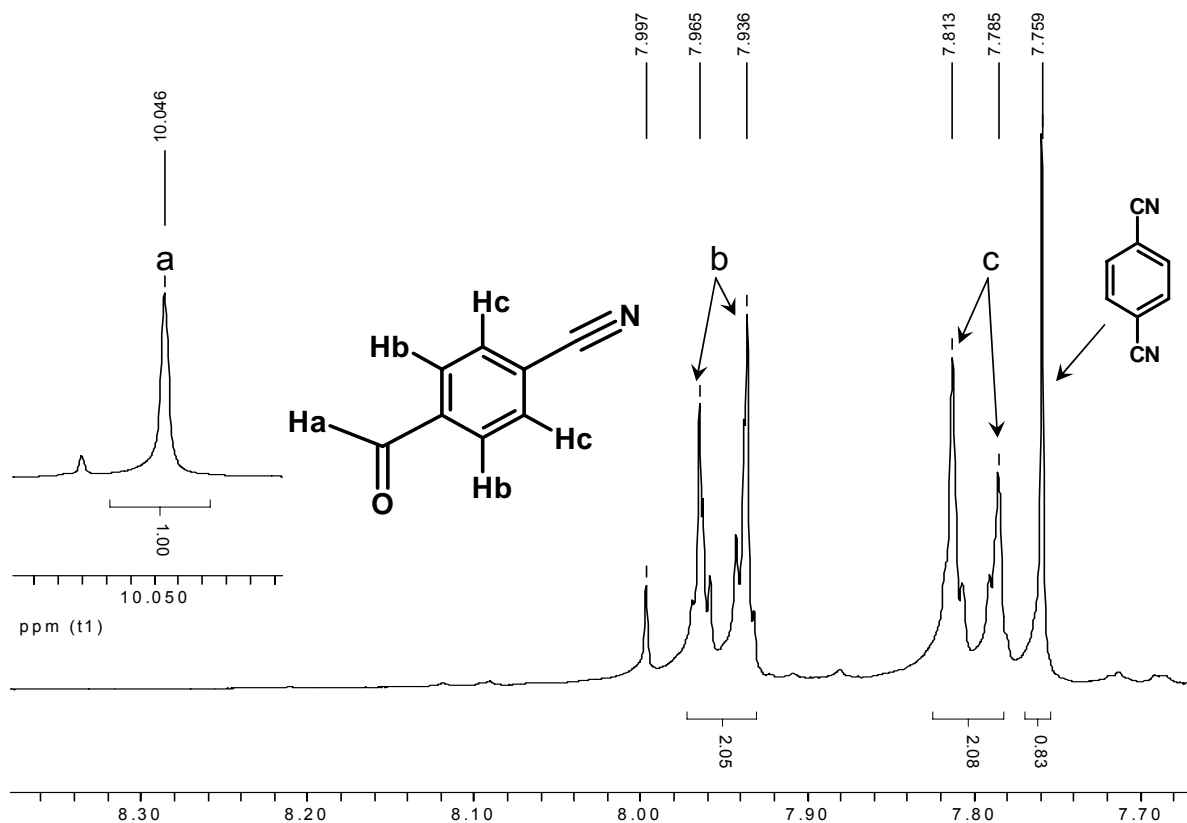


Figura 5.1.5. Espectro de masas de la base de Schiff.

En el segundo pico del cromatograma 5.1.1 se asignan los fragmentos característicos de la base de Schiff en el espectro de masas de la figura 5.1.5.

La purificación por cromatografía en columna o placa tanto de sílica como de alúmina, condujo a productos de hidrólisis y descomposición de la mezcla de reacción. Por lo tanto se decidió buscar la derivatización de la ciano-imina al aldehído correspondiente, efectuándose la hidrólisis ácida, encontrándose en la primera extracción, a nivel de trazas, una mezcla del aldehído derivado de la ciano-imina, ciano-amina y materia prima. En la segunda extracción se encontró de forma mayoritaria a la base de Schiff antes presentada.

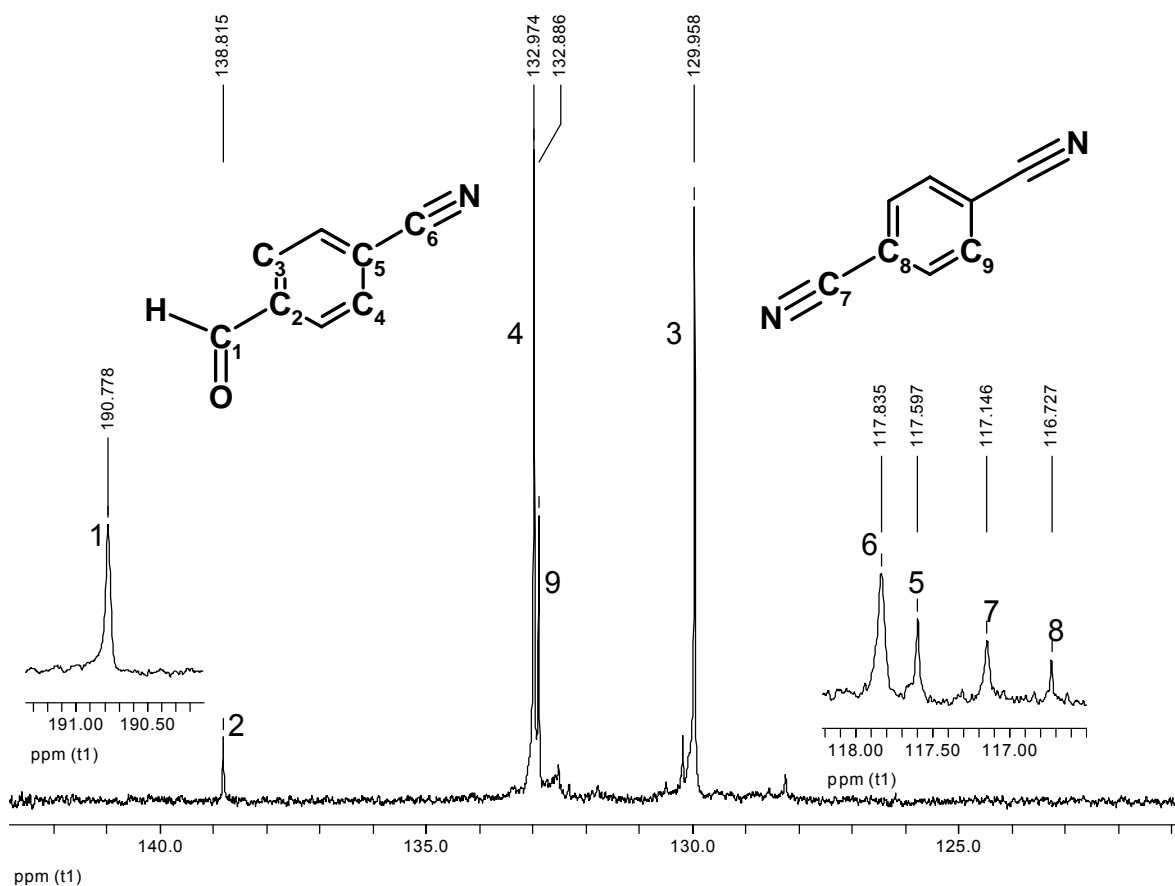
La mezcla de aldehído, ciano-amina y materia prima se estudió por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y por CG-MS. En la figura 5.1.6 se muestran las señales correspondientes al aldehído en RMN  $^1\text{H}$   $\delta(\text{ppm})$ : 7.80 (d, 2H,  $\text{CH}^{(c)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz), 7.95 (d, 2H,  $\text{CH}^{(b)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz) y 10.04 (s, 1H,  $\text{CH}^{(a)}$ ).



**Figura 5.1.6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del aldehído derivado de la ciano imina.

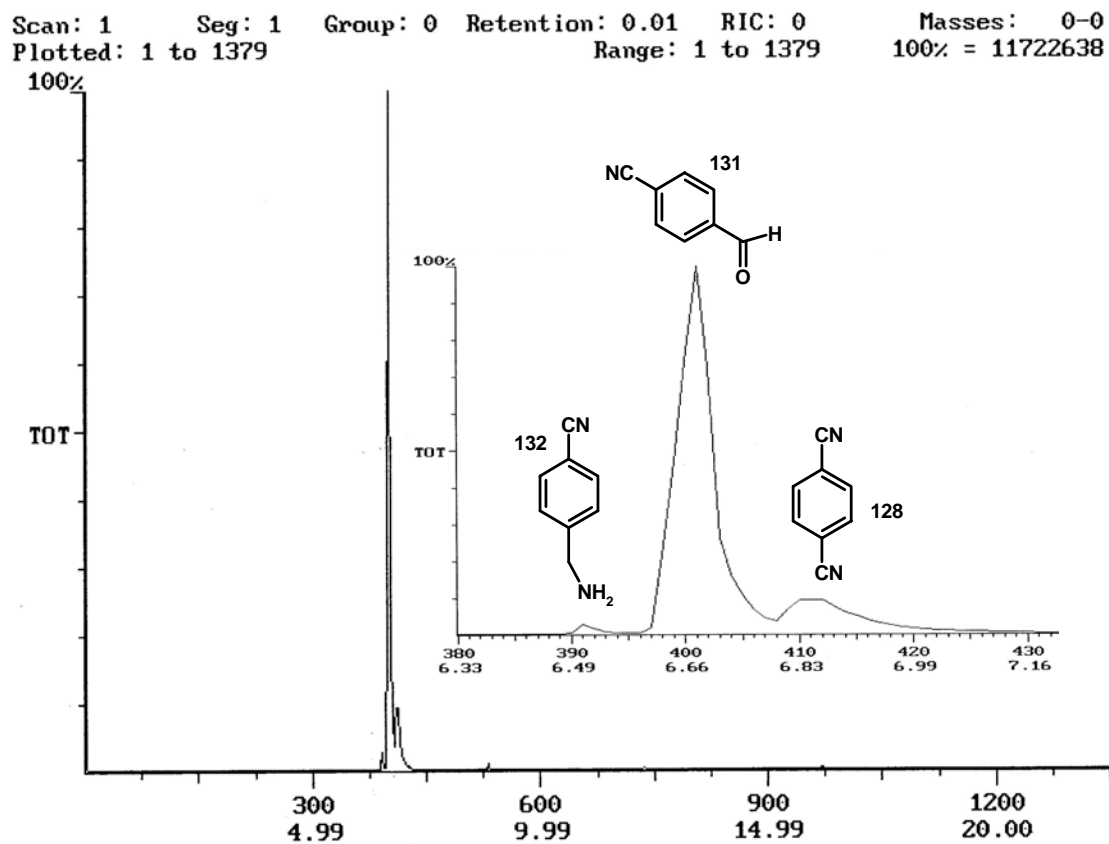
En el espectro de la figura 5.1.7 se presentan las asignaciones correspondientes a las señales del aldehído derivado de la ciano-imina en RMN -  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta$ (ppm): 117.5 C(5) ipso a  $\text{C}\equiv\text{N}$ , 117.8 C(6) $_{\text{C}\equiv\text{N}}$ , 129.9 C(3) $_{\text{aromático}}$ , 132.9 C(4) $_{\text{aromático}}$ , 138.8 C(2) $_{\text{ipso a CH=O}}$ , 190.7 C(1) $_{\text{CH=O}}$ .





**Figura 5.1.7.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producto de hidrólisis.

La mezcla del aldehído derivado y materia prima se caracterizó por CG-MS encontrándose tres señales importantes, las cuales aparecen en tiempos de retención cercanos, cromatograma 5.1.2.



**Cromatograma 5.1.2.** Análisis por CG-MS de la mezcla del *p*-cianobenzaldehído, *p*-cianobencilamina y materia prima.

En la figura 5.1.8 se presenta el espectro de masas del pico asignado al aldehído, con un tiempo de retención de 6.66 min.

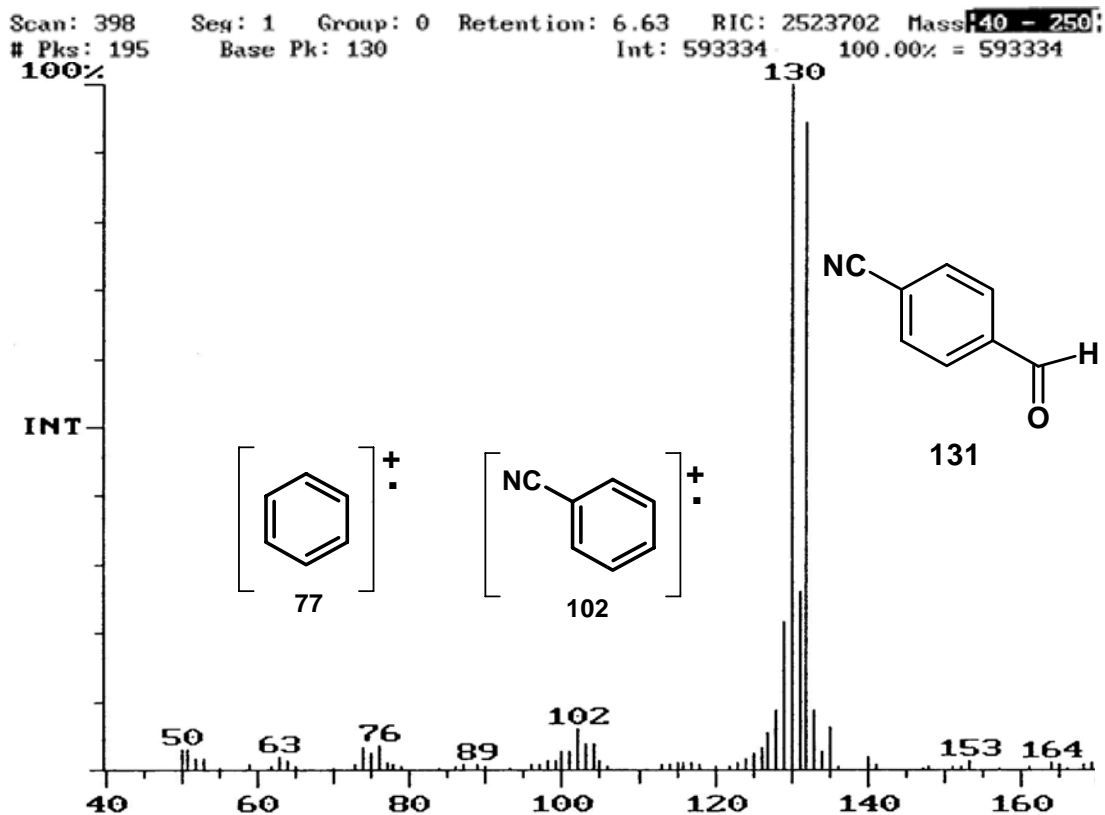
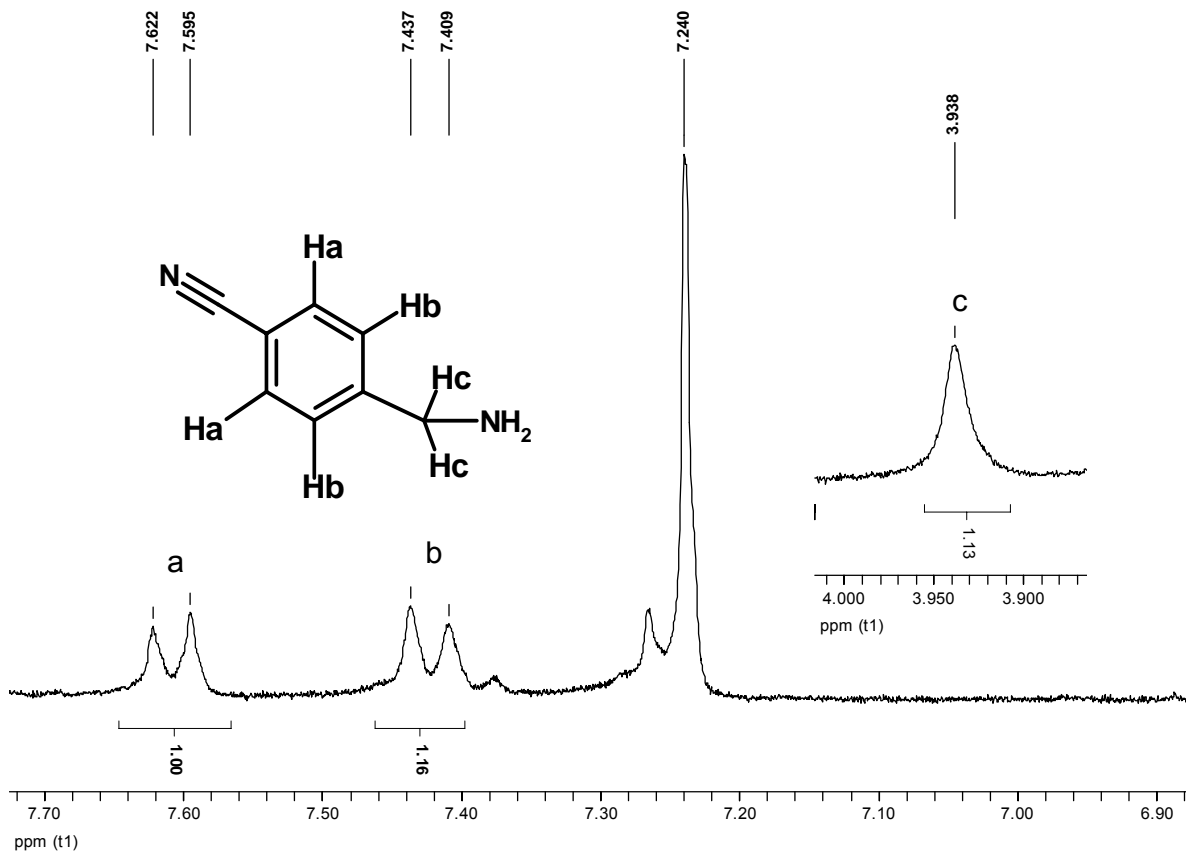


Figura 5.1.8. Espectro de masas del *p*-cianobenzaldehído.

La mezcla se extrajo con diclorometano en frío obteniéndose la 1,4-cianobencilamina, la cual se presenta en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (figura 5.1.9.), en donde se observan las señales de la amina, asignadas en  $\delta$ (ppm): 7.61 (d, 2H,  $\text{CH}^{(a)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz), 7.42 (d, 2H,  $\text{CH}^{(b)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz) y 3.94 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{(c)}$ ).



**Figura 5.1.9.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de la ciano-amina.

En la figura 5.1.10 se observa el espectro de masas referente al pico ubicado en un tiempo de retención de 6.5 minutos del cromatograma 5.1.2 en donde los fragmentos que se ilustran representan al  $\text{M}^+$  *p*-cianobencilamina = 132.

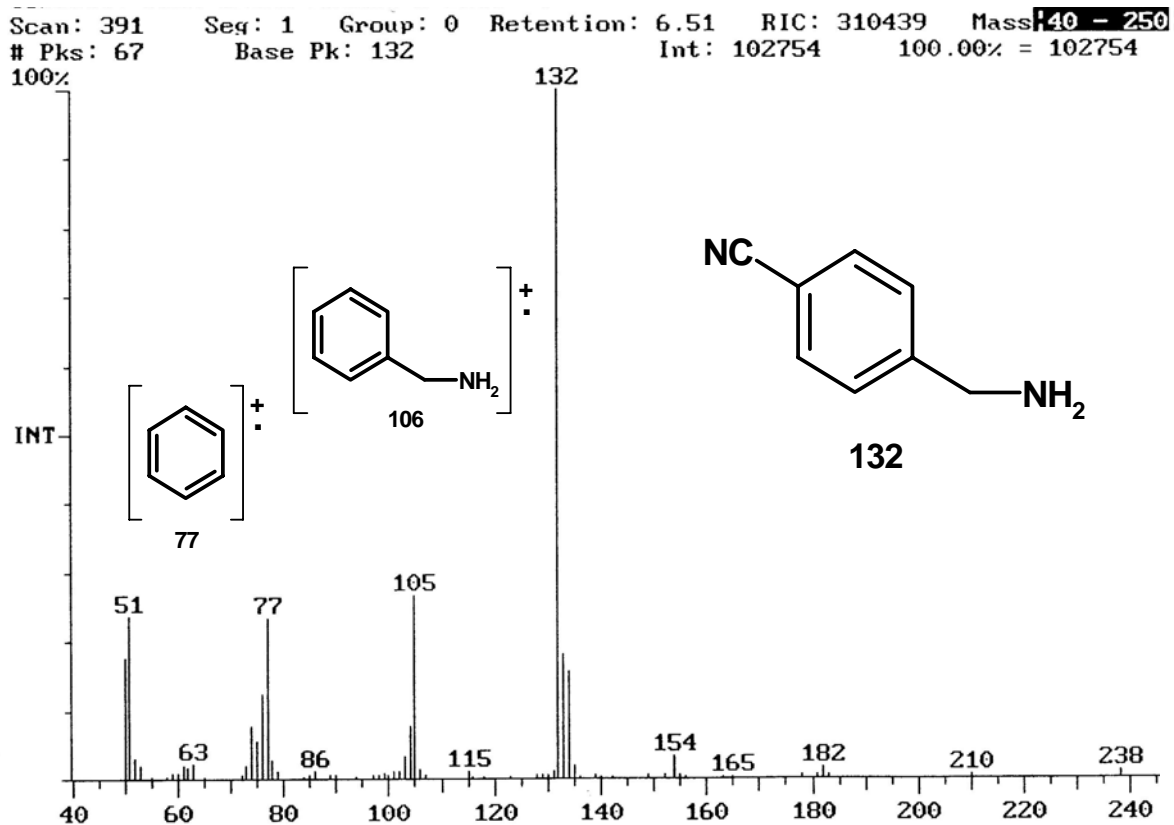
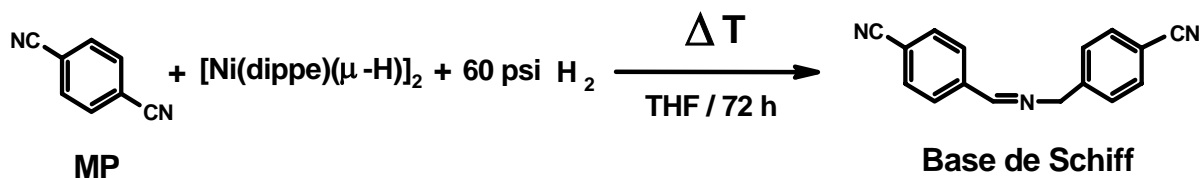


Figura 5.1.10. Espectro de masas del *p*-cianobencilamina.

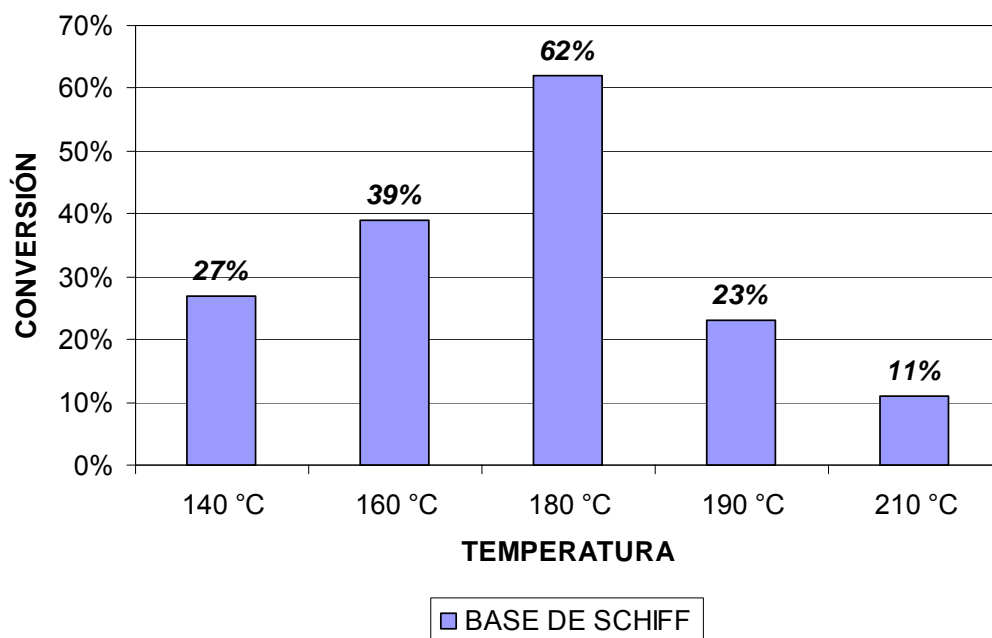
### 5.1.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Se decidió continuar con el 1,4-dicianobenceno para investigar el efecto de la temperatura con el objeto de mejorar la conversión. Se hicieron varios experimentos utilizando un mini reactor Parr<sup>®</sup> de acero inoxidable de 300 mL. Todo esto se manipuló dentro de la caja seca MBraun<sup>®</sup>. El reactor se presurizó con 60 psi de H<sub>2(g)</sub> y se varió la temperatura a 140, 160, 180, 190 y 210 °C, a 72

horas de reacción. La reacción general se presenta en la figura 5.1.1.1 y los resultados correspondientes se presentan en la gráfica 5.1.1.1.



**Figura 5.1.1.1.** Hidrogenación catalítica del 1,4-dicianobenceno a diferentes temperaturas.

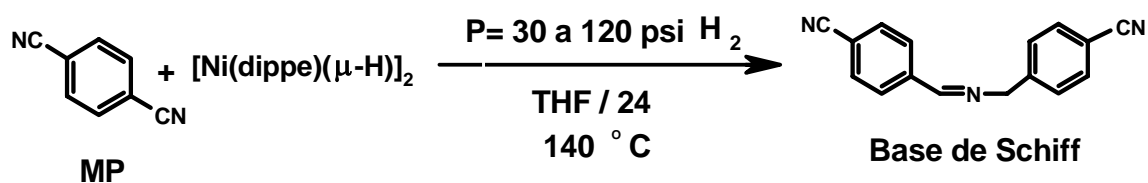


**Gráfica 5.1.1.1.** Efecto de la temperatura.

En la gráfica anterior se observa claramente que 180 °C es la temperatura óptima de conversión del 1,4-dicianobenceno, sin embargo se decidió utilizar también en otros experimentos la de 140 °C como referencia adicional.

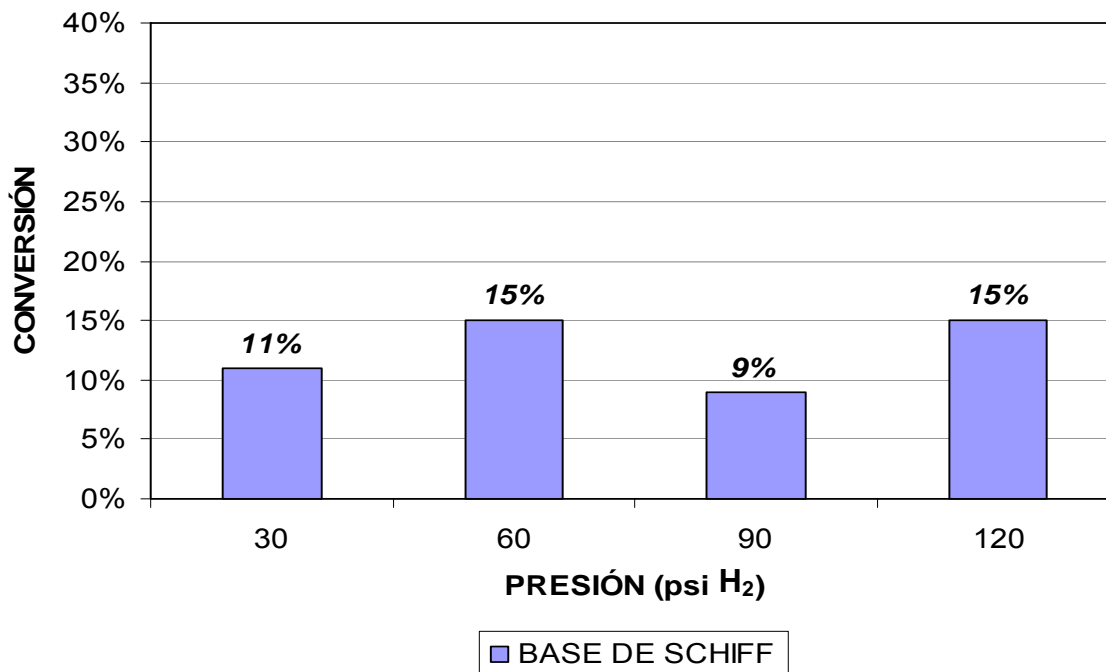
### 5.1.2. EFECTO DE LA PRESIÓN.

Se estudió el efecto de la presión utilizando nuevamente un mini reactor Parr<sup>®</sup> de acero inoxidable de 300 mL, cargado dentro de la caja de guantes con atmósfera de Argón. Montado el reactor se presurizó a diferentes presiones de H<sub>2(g)</sub>, llevándose a cabo todas las reacciones a 140 °C a 24 horas. Dicha reactividad se muestra de forma general en la figura 5.1.2.1 y los resultados se presentan en la gráfica 5.1.2.1.



**Figura 5.1.2.1.** Hidrogenación catalítica del 1,4-dicianobenceno

a diferentes presiones de H<sub>2(g)</sub>.



**Gráfica 5.1.2.1.** Efecto de la presión.

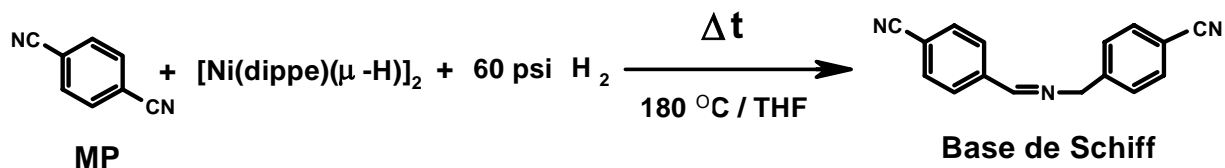
En esta serie de experimentos se observó que la reactividad del sistema no cambia significativamente a pesar del aumento de la presión. Por lo que se decidió utilizar únicamente 60 y 120 psi de H<sub>2(g)</sub> para las subsecuentes reacciones con el objeto de tener dos puntos de referencia.

### 5.1.3. EFECTO DEL TIEMPO DE REACCIÓN.

Para estudiar el efecto del tiempo en estas reacciones se utilizó nuevamente el mini reactor Parr<sup>®</sup> de acero inoxidable, el cual se manipuló dentro de la caja seca

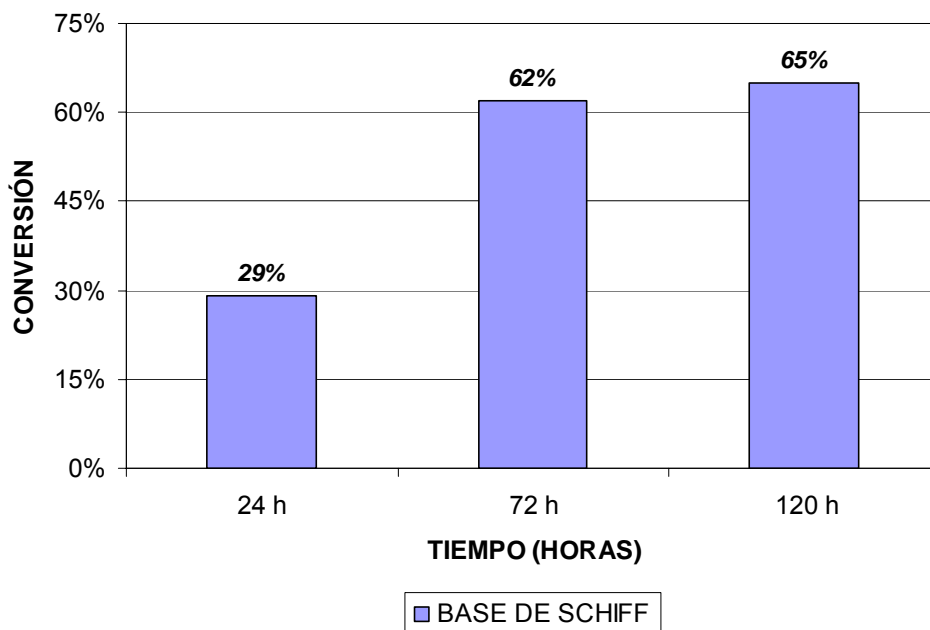


de guantes MBraun®. Montado el reactor se presurizó a 60 psi de H<sub>2(g)</sub>, a 180 °C, variando el tiempo en 24, 72 y 120 horas. Dicha reactividad se muestra de forma general en la figura 5.1.3.1 y los resultados se presentan en la gráfica 5.1.3.1.



**Figura 5.1.3.1.** Hidrogenación catalítica del 1,4-dicianobenceno

a diferentes tiempos de reacción.

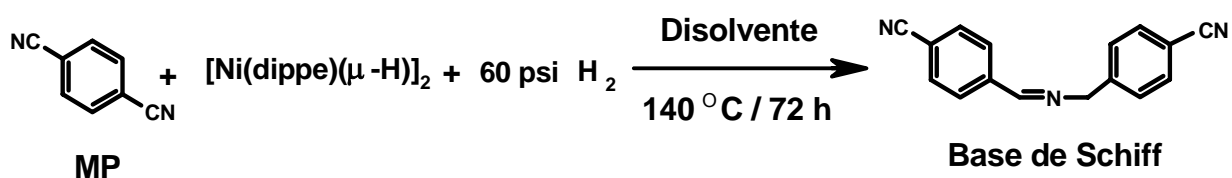


**Gráfica 5.1.3.1.** Efecto del tiempo de reacción.

Se puede observar en los datos antes presentados que entre 72 y 120 horas de reacción ya no hay cambios significativos en la conversión, por lo que a tiempos mayores a 72 horas (3 días) no se mejora sustantivamente la misma.

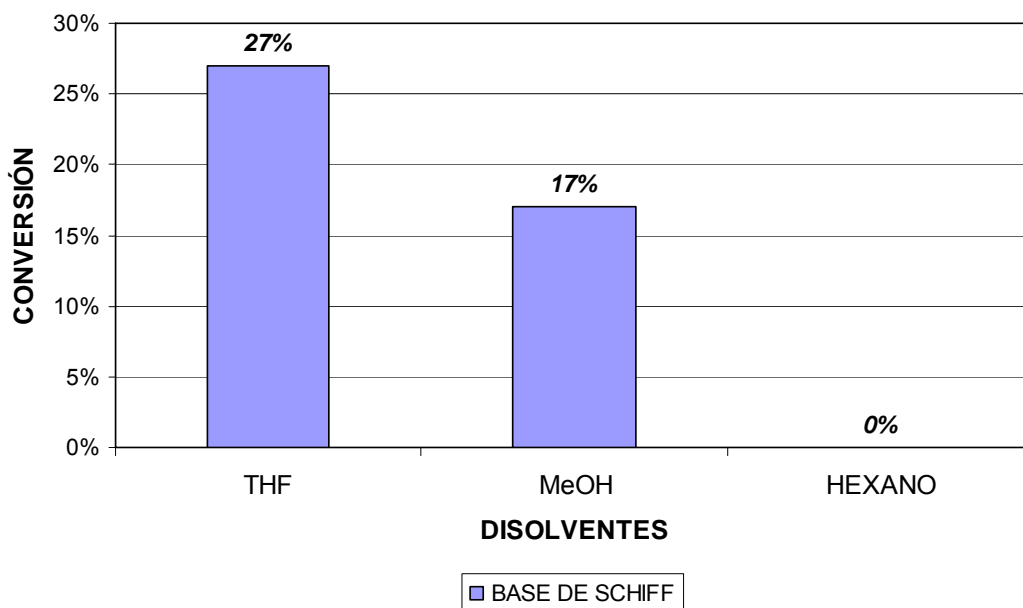
#### 5.1.4. EFECTO DEL DISOLVENTE.

Se estudió el efecto de la polaridad del disolvente en las reacciones de hidrogenación del 1,4-dicianobenceno. Por lo que se utilizó una vez más el mismo sistema de reacción, el cual se presurizó a 60 psi de  $H_{2(g)}$ , aumentando la temperatura a 140 °C, monitoreando la reacción durante 72 horas. Dicha reactividad se muestra de forma general en la figura 5.1.4.1 y los resultados se presentan en la gráfica 5.1.4.1.



**Figura 5.1.4.1.** Hidrogenación catalítica del 1,4-dicianobenceno

con diferentes disolventes.

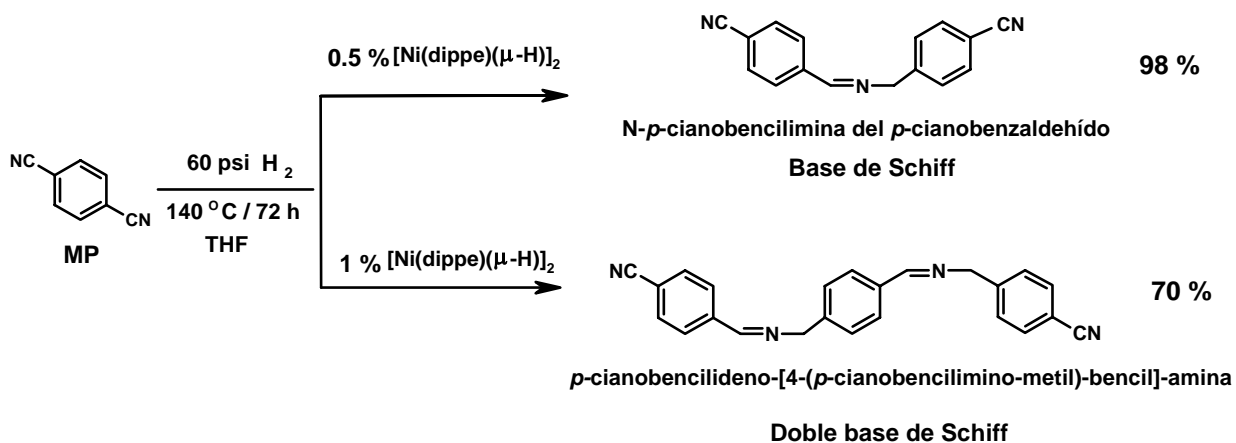


**Gráfica 5.1.4.1.** Variación del disolvente en la reacción.

Al experimentar en dichas condiciones se observa que en THF se obtiene la mejor conversión. La escala de polaridad de mayor a menor es MeOH>THF>>Hex. Por lo tanto sí existe cierta relación entre la actividad del catalizador y la polaridad del disolvente, así como con su capacidad de coordinación. Es relevante mencionar que el dímero  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  es soluble en los 3 disolventes utilizados, pero el 1,4-dicianobenceno solamente lo es en metanol y THF, por lo que el sustrato al estar disuelto no presenta problemas relacionados con transferencia de masa. De los dos disolventes polares, el MeOH es el más coordinante, lo que indica que el THF se descoordina más fácil del centro metálico, llevando a las especies intermedias activas a no inhibirse de igual manera.

## 5.1.5. EFECTO DEL PRECURSOR CATALÍTICO.

Se estudió la reacción aumentando al doble la cantidad de precursor catalítico con respecto al sustrato, cambiándose de 0.5 % mol a 1 % mol. La reacción efectuada se muestra de forma general en la figura 5.1.5.1.



**Figura 5.1.5.1.** Hidrogenación catalítica del 1,4-dicianobenceno cambiando la carga de precursor catalítico.

Después de evaporar el disolvente al crudo de reacción de ambas muestras, se obtuvo un residuo aceitoso de color naranja. Los rendimientos correspondientes fueron obtenidos por CG-MS. Los resultados se presentan en la tabla 5.1.5.1.

**Tabla 5.1.5.1.** Resultados al variar la cantidad de precursor catalítico con respecto al sustrato.

<b>CANTIDAD DE PRECURSOR CATALÍTICO</b>				
<b>Entrada</b>	<b>% Catal.</b>	<b>% Conversión</b>	<b>% Rendimiento<sup>a</sup></b>	
			<b>Base de Schiff</b>	<b>Doble base de Schiff</b>
1.	<b>0.5</b>	27 %	<b>98 %</b>	<b>0 %</b>
2.	<b>1.0</b>	99 %	<b>2 %</b>	<b>70 %</b>

<sup>a</sup> Rendimiento en el crudo de reacción.

La muestra antes descrita se evaporó y se le hicieron extracciones con acetona utilizando baños fríos de hexano y nitrógeno líquido. Las diferentes fracciones se monitorearon por CG-MS, la última de ellas se presenta en el cromatograma 5.1.5.1.

El espectro del producto de la doble base de Schiff presenta las siguientes señales en RMN de <sup>1</sup>H δ(ppm): 4.82 (s, 2H, CH<sub>2</sub><sup>(8)</sup>), 4.87 (s, 2H, CH<sub>2</sub><sup>(4)</sup>), 8.38 (s, 1H, CH<sup>(7)</sup>), 8.43 (s, 1H, CH<sup>(3)</sup>). Las otras asignaciones se pueden consultar en la parte experimental y en el espectro del anexo 8.7.



En el cromatograma 5.1.5.1 se observa a los 16.4 minutos de tiempo de retención la señal del producto de la doble base de Schiff. En la figura 5.1.5.2 se presenta su espectro de masas correspondiente.

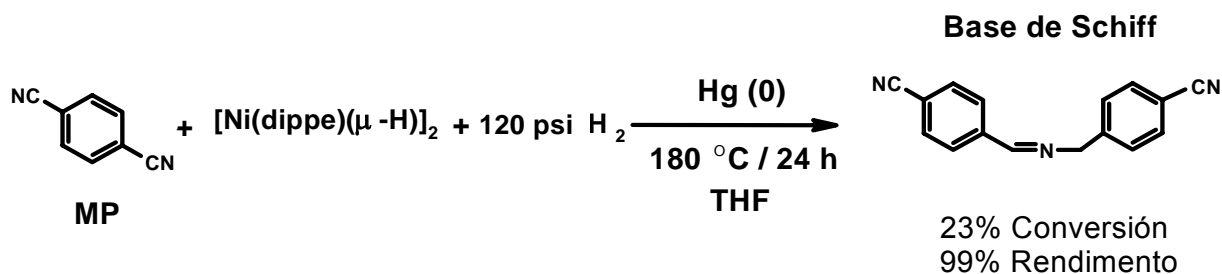
En estos experimentos se logró observar que al aumentar el precursor catalítico se obtiene 100 % de conversión y un producto al que se le denomina como *p*-cianobencilideno-[4-*p*-cianobencilimino-metil)-bencil]-amina o de doble base de Schiff. Esto indica que al haber el doble de precursor catalítico se propició el consumo del sustrato más rápido hacia las hidrogenaciones parciales (imina) y totales (amina), que en consecuencia promueve la condensación. Primero hacia la base de Schiff que se presume, después reingresa al ciclo catalítico como nuevo sustrato, el cual producirá el producto de la doble base de Schiff.

Después de 10 días en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se determinó nuevamente el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (anexo 8.8) con el respectivo análisis en CG-MS (anexo 8.9), encontrándose diferencias importantes tanto en los cromatogramas como en sus espectros de masas (anexos 10-14). Lo anterior es un indicio claro de que el producto de la doble base de Schiff no es estable en disolución a temperatura ambiente, ya que ocurre su hidrólisis. Sin embargo la muestra conservada en estado sólido en la caja de guantes se mantiene estable, ya que da el mismo CG-MS.

## 5.1.6. ¿CATÁLISIS HOMOGÉNEA O HETEROGÉNEA?

Para probar que la reacción fuese vía catálisis homogénea y no heterogénea, se decidió efectuar la prueba de gota de mercurio.<sup>25, 26, 27, 28</sup> En la cual, el mercurio es capaz de amalgamar las partículas de níquel metálico si estas se formasen, en consecuencia pasivando la reactividad derivada de las mismas.

La reactividad ensayada se ilustra en la figura 5.1.6.1 y los resultados se presentan en la tabla 5.1.6.1.



**Figura 5.1.6.1.** Hidrogenación catalítica del 1,4-dicianobenceno

en presencia y ausencia de una gota de mercurio.



**Tabla 5.1.6.1.** Resultados obtenidos en la prueba de gota de mercurio.

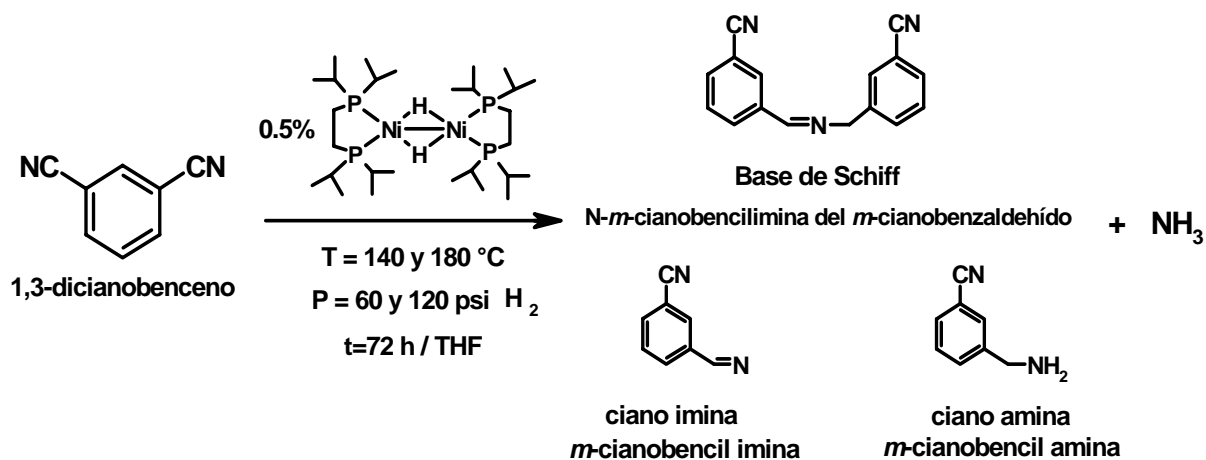
<b>Entrada</b>	<b>Gota de mercurio</b>	<b>% Conversión</b>	<b>% Rendimiento<sup>a</sup> base de Schiff</b>
1.	<b>Sin Hg</b>	22 %	<b>98 %</b>
2.	<b>Con Hg</b>	23 %	<b>99 %</b>

<sup>a</sup> Rendimiento en el crudo de reacción

Con el resultado que se presenta en la tabla anterior es claro que no hubo variación en la conversión, por lo que se concluye que las reacciones de hidrogenación del 1,4-dicianobenceno con el precursor catalítico  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  se llevan a cabo en fase homogénea.

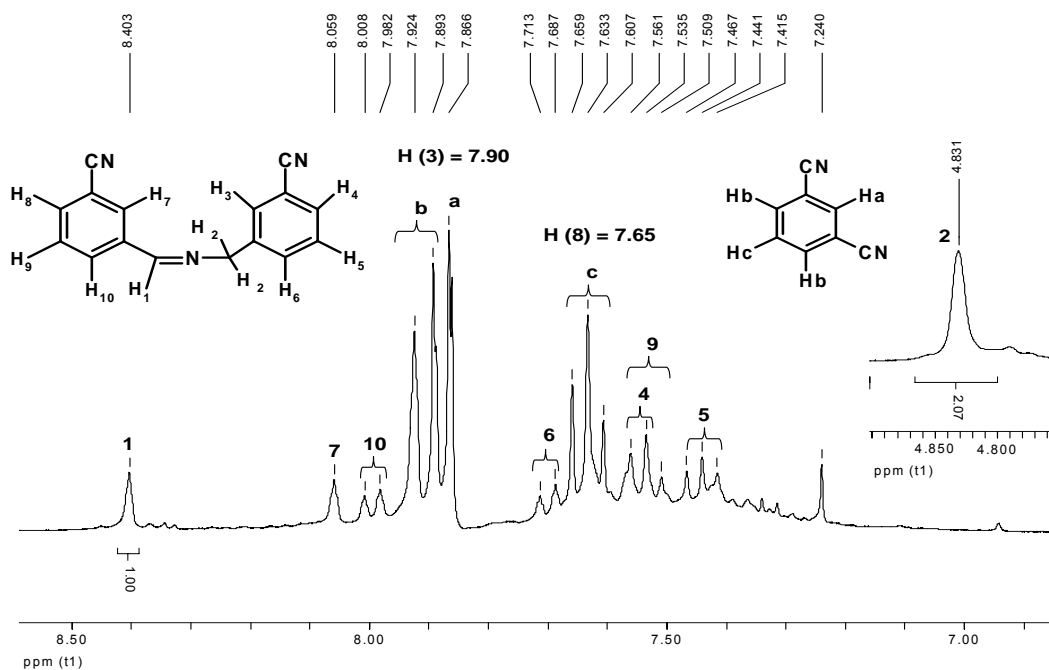
## 5.2. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL 1,3-DICIANOBENCENO CON $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ EN CONDICIONES CATALÍTICAS.

Se decidió realizar la hidrogenación del 1,3-dicianobenceno con 0.5 % del complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ , probando las mejores condiciones que se encontraron para el 1,4-dicianobenceno, las cuales se pueden observar de forma general en la figura 5.2.1.

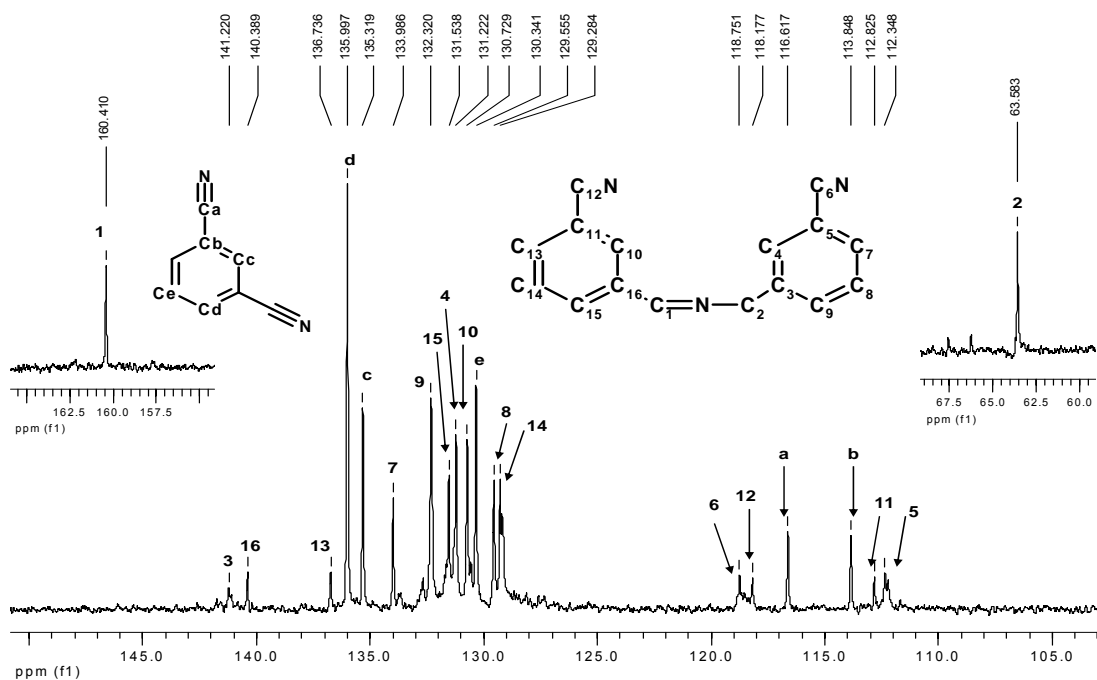


**Figura 5.2.1.** Metodología general para la hidrogenación de 1,3-dicianobenceno en condiciones catalíticas con los posibles productos.

En el espectro de la figura 5.2.2 se presentan las asignaciones a las señales que corresponden a la base de Schiff proveniente del 1,3-dicianobenceno o N-*m*-cianobencilimina del *m*-cianobenzaldehído. Las asignaciones marcadas con 1 y 2 presentan en su integral la relación 1:2 existente entre los hidrógenos de los carbonos unidos al nitrógeno imínico.

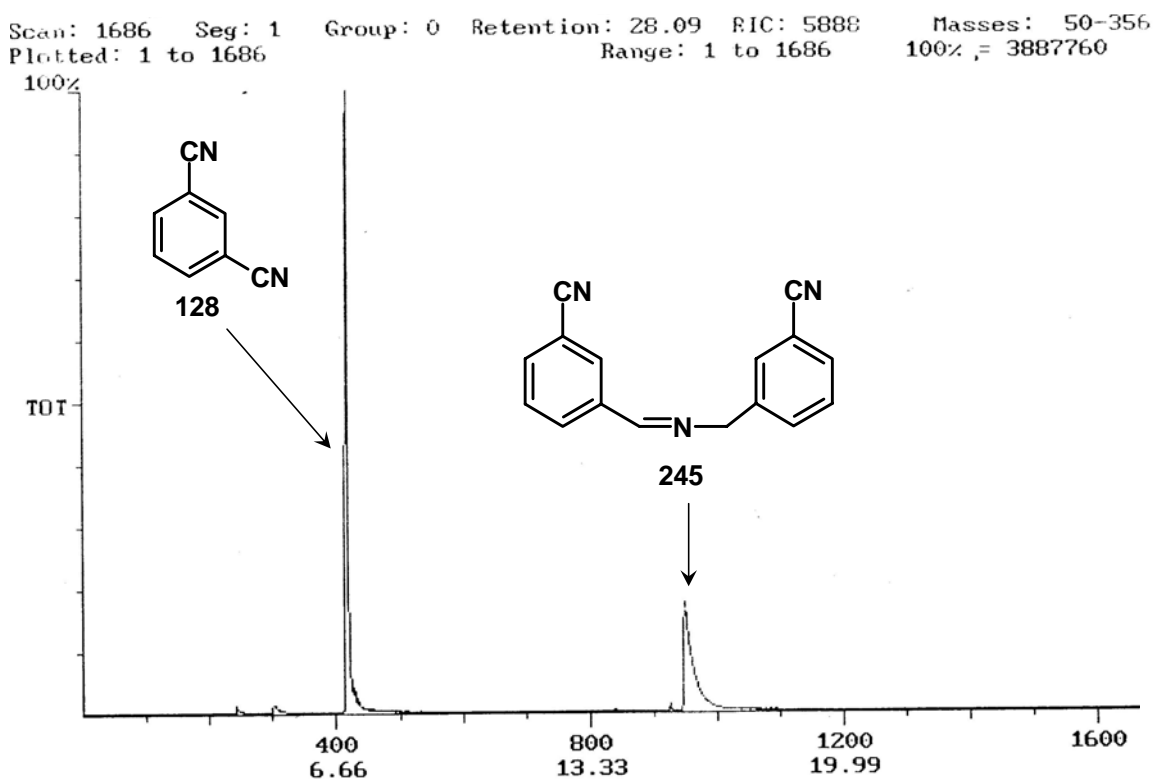


**Figura 5.2.2.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de la mezcla de la base de Schiff y el remanente del 1,3-dicianobenceno.



**Figura 5.2.3.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  de la mezcla de la base de Schiff y el remanente del 1,3-dicianobenceno.

Las señales relevantes de la base de Schiff de la figura 5.2.2 se ubican en RMN de  $^1\text{H}$   $\delta$ (ppm): 4.83 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{(2)}$ ) y 8.40 (s, 1H,  $\text{CH}^{(1)}$ ). En la figura 5.2.3 las señales de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $\delta$ (ppm): 63.5  $\text{C}(2)_{\text{CH}_2}$  y 160.4  $\text{C}(1)_{\text{CH}}$ . El resto de las asignaciones de ambos espectros se encuentran en la parte experimental.



**Cromatograma 5.2.1.** Análisis por CG-MS del crudo de reacción.

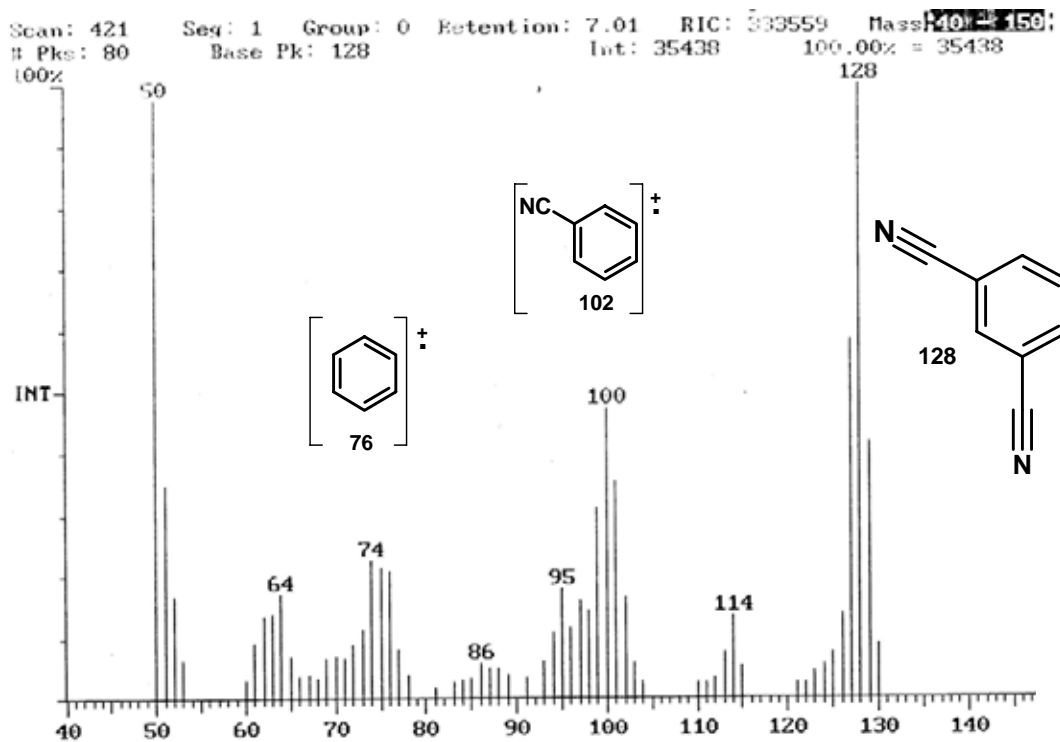


Figura 5.2.4. Espectro de masas del 1,3-dicianobenceno.

Del cromatograma 5.2.1 el segundo pico ubicado en 15.74 min. Corresponde a la base de Schiff, cuyo peso molecular es de 245 g/mol. El espectro de masas de la figura 5.2.5 confirma dicha estructura.

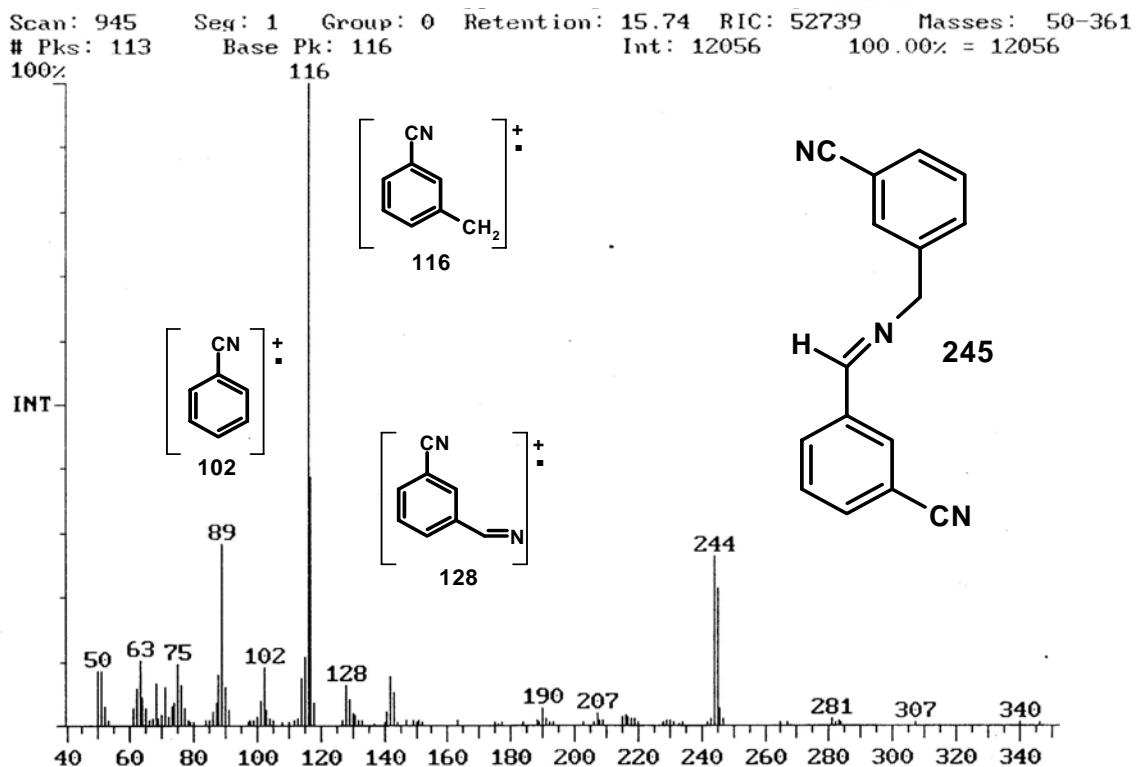
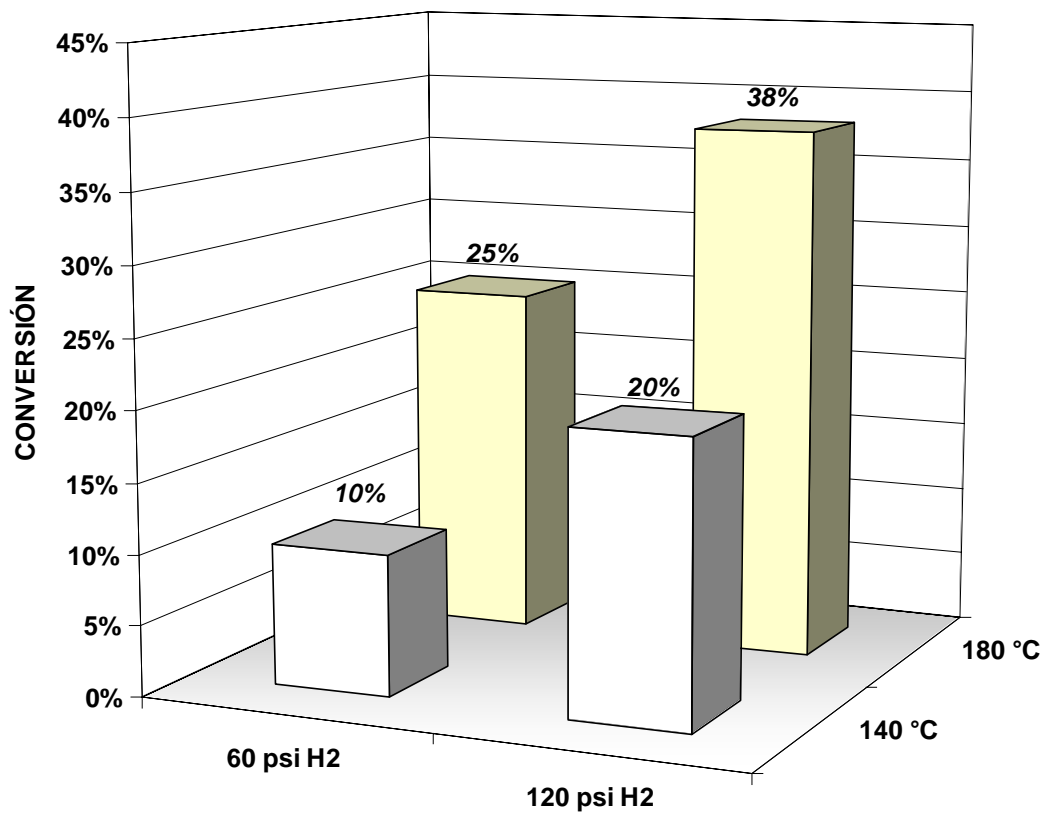


Figura 5.2.5. Espectro de masas de la Base de Schiff.

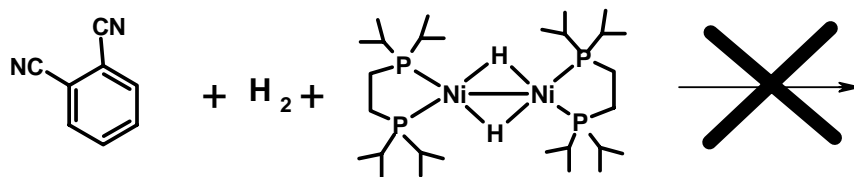
Los resultados correspondientes a la hidrogenación catalítica se presentan en la gráfica 5.2.1, donde se observa claramente que la conversión aumenta al incrementar la temperatura de 140 ° a 180 °C a presión constante. Así mismo, se ve una mejora en la conversión al aumentar la presión a temperatura constante.



**Gráfica 5.2.1.** Hidrogenación catalítica del 1,3-dicianobenceno.

### 5.3. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DEL 1,2-DICIANOBENCENO CON [Ni(dippe)( $\mu$ -H)]<sub>2</sub> EN CONDICIONES CATALÍTICAS.

En forma similar a los dos sustratos anteriores, se estudió la hidrogenación del 1,2-dicianobenceno bajo las condiciones optimizadas para el 1,4-dicianobenceno.



**Figura 5.3.1.** Reacción de hidrogenación de 1,2-dicianobenceno en condiciones catalíticas.

**Tabla 5.3.1.** Resultados de las reacciones de hidrogenación del 1,2-dicianobenceno.

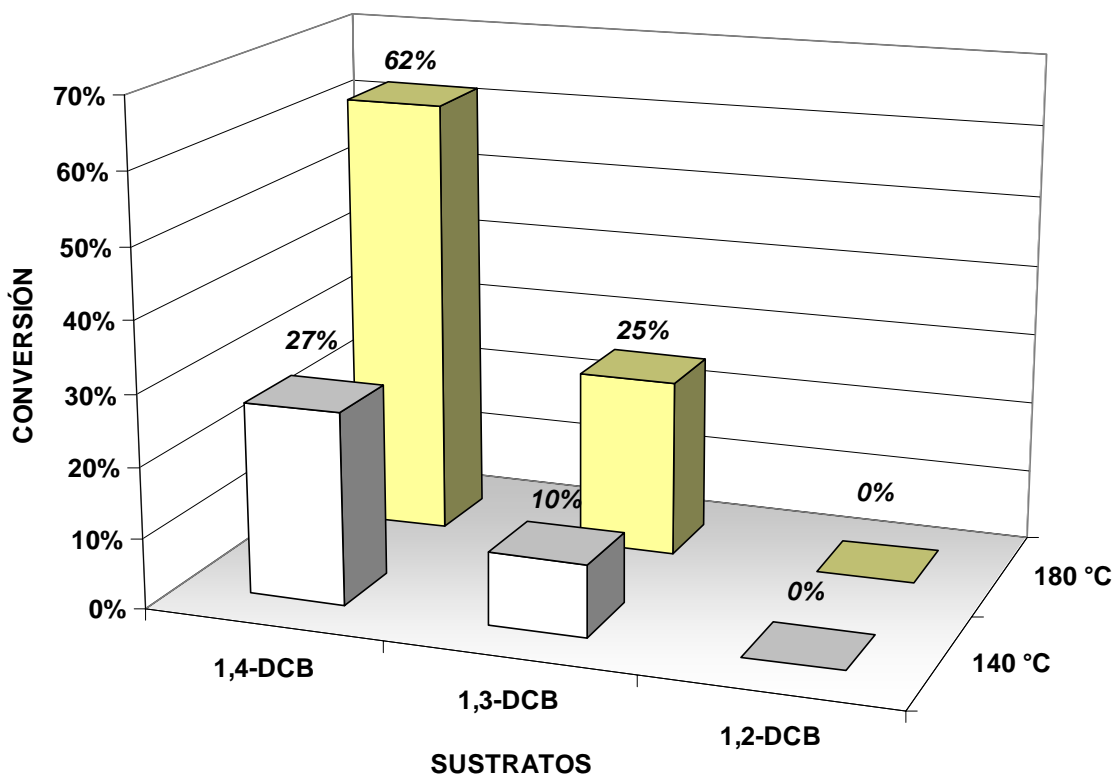
<b>1,2-DCB + [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> / THF / 72 h</b>			
<b>Entrada</b>	<b>Presión</b>	<b>Temperatura</b>	<b>% Conversión</b>
1.	60 psi H <sub>2</sub>	140 °C	0 %
2.	60 psi H <sub>2</sub>	180 °C	0 %
3.	120 psi H <sub>2</sub>	140 °C	0 %
4.	120 psi H <sub>2</sub>	180 °C	0 %
5.	120 psi H <sub>2</sub>	220 °C	0 %

En la tabla 5.3.1 se observa que no hubo conversión alguna en el 1,2-dicianobenceno en las condiciones que se propusieron. Lo cual se confirmó por RMN de <sup>1</sup>H y CG-MS.

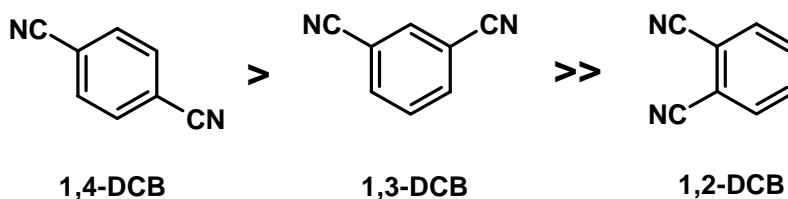


#### 5.4. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE LOS DICIANOBCENOS EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN CON $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ .

En la gráfica 5.4.1 se observa de izquierda a derecha que tanto a 140 °C como a 180 °C, la tendencia es que la conversión disminuya al cambiar de un sustrato a otro. Por lo tanto, se ve que existe relación entre la reactividad de las reacciones de hidrogenación catalítica y las sustituciones del grupo nitrilo en el anillo aromático. Esto se ilustra adicionalmente en la figura 5.4.1.

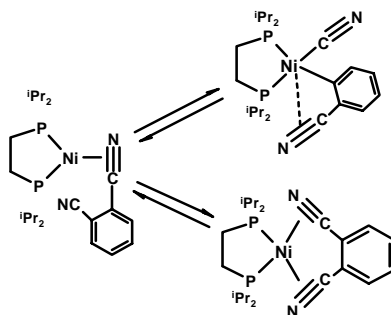


**Gráfica 5.4.1.** Hidrogenación catalítica de los dicianobencenos a 60 psi de  $\text{H}_2$ .



**Figura 5.4.1.** Conversión del sustrato dependiendo de la posición del grupo nitrilo.

Una propuesta es que al coordinarse el 1,2-dicianobenceno al fragmento de Ni (0) "[LnNi]" (Ln= dippe), se formen complejos cada vez más estables como se ilustra en la figura 5.4.2 que impidan la reactividad conducente a la reducción de los grupos C≡N. Dicha estabilidad depende directamente de las posiciones *orto*, *meta* o *para* que presentan los nitrilos en el anillo aromático, en particular el 1,2-dicianobenceno puede bloquear más eficientemente las posiciones mutuamente *cis*. En el 1,3-dicianobenceno es probable que esta estabilidad sea menor que en el 1,2-dicianobenceno, ya que éste sí se reduce. El 1,4-dicianobenceno presentaría mucha menor estabilidad, lo que es consistente con los resultados observados en la gráfica anterior, ya que este sustrato es el que mejor conversión exhibe.



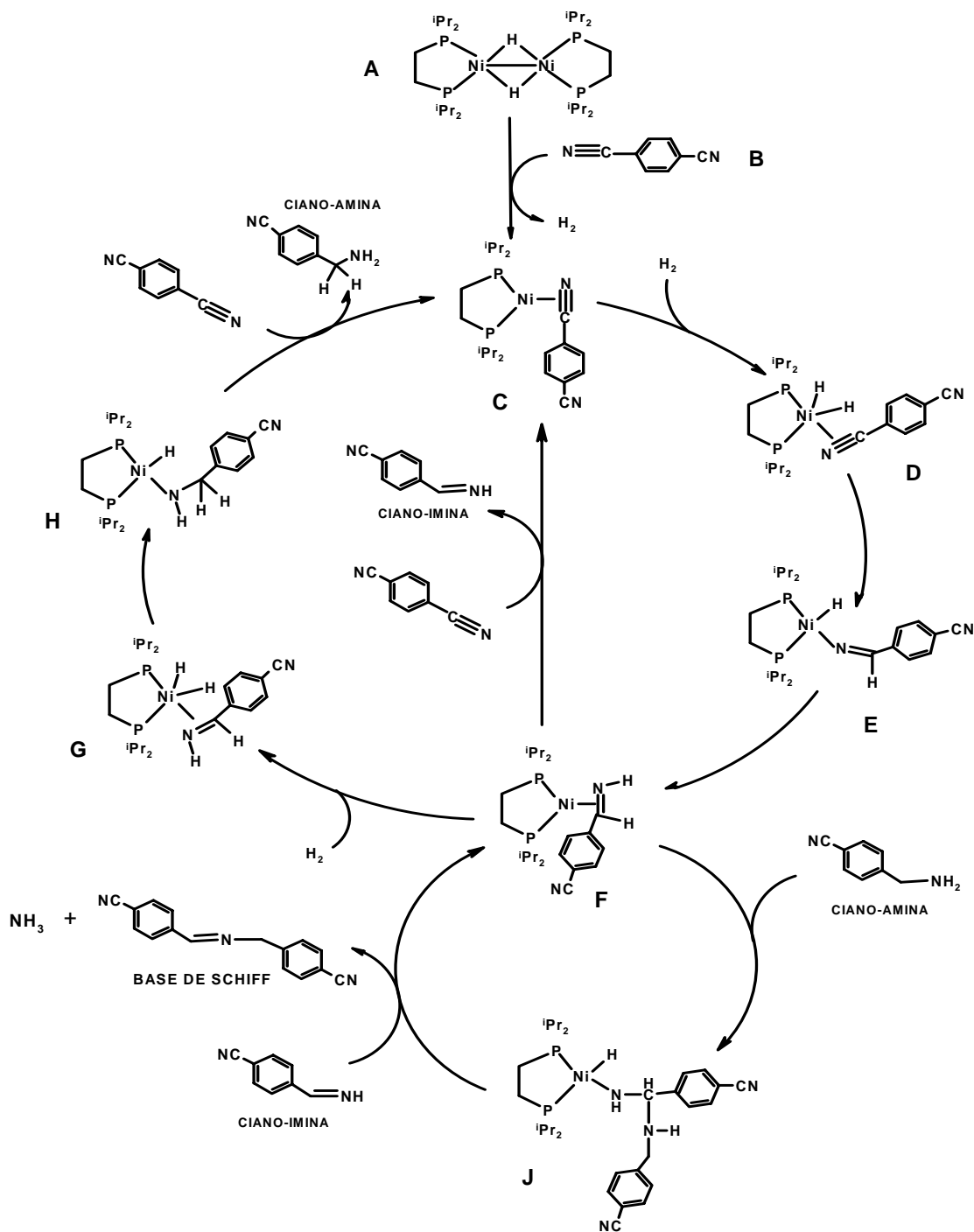
**Figura 5.4.2.** Representación de los complejos que inhiben la hidrogenación en el 1,2-dicianobenceno.

### 5.5. PROPUESTAS MECANÍSTICAS.

En base a los resultados que se obtuvieron en las secciones anteriores, se propone el mecanismo de la figura 5.5.1 que ilustra la hidrogenación del 1,4-dicianobenceno, utilizando como precursor catalítico al complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ .

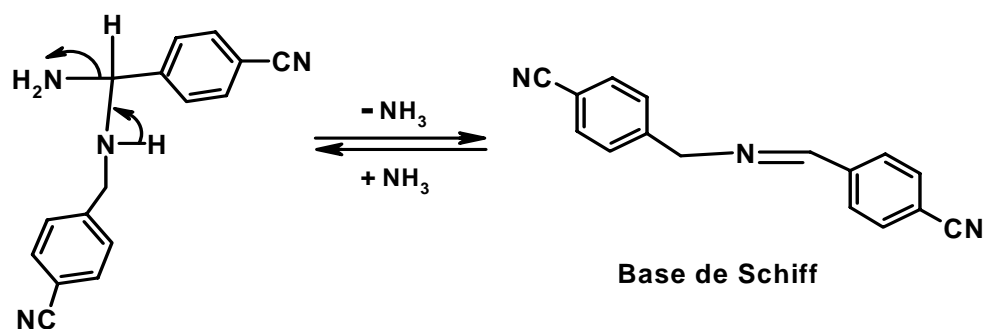
Se propone que al reaccionar el precursor catalítico (A) con el sustrato (B) se forma el complejo  $[\text{LnNi}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]$  (C). Con la presencia de presión de  $\text{H}_2$  en el sistema, este reacciona con la especie anterior llevándose a cabo la adición oxidativa del hidrógeno en posiciones mutuamente *cis* (D), dando el complejo de Ni (II)  $[\text{Ln}(\text{H})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]$ . A continuación se presenta una adición 1,2 en el nitrilo coordinado  $\eta^2$  (E) para formar el complejo de Ni (II)  $[\text{LnHNi}(\eta^1\text{-N,CH-PhCN})]$ . Posteriormente se lleva a cabo la eliminación reductiva para dar (F), en

donde el fragmento de Ni (II) se reduce a Ni (0) que a su vez se coordina  $\eta^2$  la imina. En este paso existen 3 posibles rutas a seguir.



**Figura 5.5.1.** Mecanismo propuesto para la formación de ciano-imina, ciano-amina y la base de Schiff.

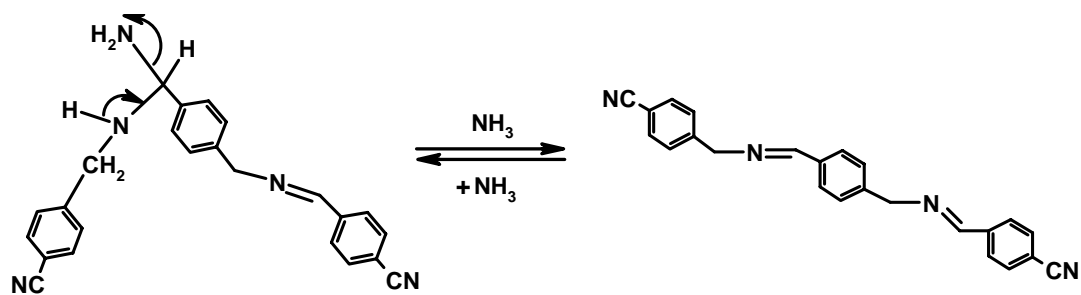
La primera ruta propuesta consiste en que una molécula de sustrato original desplace a la ciano-imina correspondiente, descoordinando a la imina pasando de (F) a (C). La segunda ruta es la adición oxidativa de otra molécula de hidrógeno, formando el complejo (G). Después se propone otra adición 1,2 en el ciclo catalítico, donde se forma (H). Posteriormente se lleva a cabo la eliminación reductiva de la ciano-amina, regenerando (C). La tercera ruta es que en presencia de una molécula de ciano-amina formada en el seno de reacción, ésta reaccione con el complejo de Ni (0) (F) atacando nucleofílicamente al carbono imínico para formar la especie (J). Posteriormente ocurre la eliminación de base de Schiff liberando  $\text{NH}_3$ , este último paso se ilustra en forma independiente sin la participación del metal en la figura 5.5.2.



**Figura 5.5.2.** Reacción orgánica para producir la Base de Schiff.

Las figuras 5.5.1 y 5.5.2 son también aplicables para el caso del 1,3-dicianobenceno, la diferencia reside en las posiciones de los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

En la figura 5.5.3 se presenta el mecanismo análogo para la formación del producto de la doble base de Schiff y en el anexo 8.15 el mecanismo con la participación del metal.



**Figura 5.5.3.** Reacción para producir uno de los productos de la doble base de Schiff.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

### 6. 1. MATERIALES Y MÉTODOS.

Se utilizó una caja de guantes o caja seca Mbraun<sup>®</sup> con atmósfera de argón, la cual tuvo promedios de oxígeno y agua menores a 1 ppm. Se utilizaron disolventes grado reactivo de J. T. Baker<sup>®</sup> como el tetrahidrofurano (THF) y el hexano, mismos que fueron secados empleando sodio/benzofenona y destilados bajo flujo de argón antes de manejarlos. Así también se destiló tolueno secado con sodio metálico laminar. Los dinitrilos aromáticos 1,2-dicianobenceno (CAS 91-15-6), 1,3-dicianobenceno (CAS 626-17-5) y 1,4-dicianobenceno (CAS 623-26-7) que sirvieron de sustrato fueron adquiridos en Aldrich<sup>®</sup>. El hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) fue adquirido en por PRAXAIR<sup>®</sup> de acuerdo con las especificaciones de alta pureza.

La síntesis del dímero de níquel (I) [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> se llevó a cabo como se reporta en la literatura.<sup>44</sup> El complejo [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> se caracterizó por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}.

La evaluación del precursor catalítico de níquel (I) [Ni(dippe)(μ-H)]<sub>2</sub> en las reacciones de hidrogenación o reducción de los dicianobencenos se realizaron en mini reactores Parr<sup>®</sup> de 128 mL y 300 mL, ambos de acero inoxidable, cuyos vasos son de alta presión (3000 psi o 207 bar), resistencia térmica de 540°C y sellos de teflón.

Las determinaciones de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se llevaron a cabo en un equipo Varian INOVA 300, utilizando como disolventes deuterados  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$  de Aldrich<sup>®</sup>, secados sobre malla molecular.

El análisis de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas fue hecho por dos equipos: el primero tiene un espectrómetro de masas marca LECO, modelo Pegasus 4D, analizador másico TOF (Tiempo de Vuelo); el cromatógrafo de gases es marca Agilent, modelo 6890N, columna capilar cuya fase es DB-5MS (5% fenil-metilsilicón), su longitud es de 10 m, con D.I. de 0.18 mm, espesor de película de 0.18  $\mu\text{m}$ . El segundo equipo es un espectrómetro de masas Varian Saturn 3 con un cromatógrafo de gases Varian Star 3400, cuya columna capilar DB-5MS, tiene una longitud de 30 m, con D.I. de 0.318 mm y un espesor de película de 0.25  $\mu\text{m}$ .

### 6.2. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,4-DICIANOBENCENO.

En la evaluación de la hidrogenación del 1,4-dicianobenceno con el precursor catalítico de Ni(I)  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  se utilizó un mini reactor Parr<sup>®</sup> de 300 mL de acero inoxidable de agitación mecánica, y se manipuló dentro de la caja seca o de guantes Mbraun<sup>®</sup>. Se cargaron 25 mL de THF con 20 mg (0.031 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  y 0.80 g (6.21 mmol) del sustrato, todo a temperatura ambiente. Se evaluaron las reacciones en diferentes rangos de temperatura (140°C a 210°C) y éstas se controlaron mediante un dispositivo digital. Se probaron disolventes con polaridades distintas. Montado el reactor en su base se cargó de hidrógeno gas



variando las presiones (30 psi a 240 psi) de acuerdo al experimento. Estas reacciones se realizaron a diferentes tiempos, desde 24 hasta 144 horas.

El espectro de la figura 5.1.2 presenta las siguientes asignaciones de RMN de  $^1\text{H}$   $\delta(\text{ppm})$ : 4.87 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{(6)}$ ), 7.44 (d, 2H,  $\text{CH}^{(4)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz), 7.62 (d, 2H,  $\text{CH}^{(5)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$  Hz), 7.70 (d, 2H,  $\text{CH}^{(2)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz), 7.87 (d, 2H,  $\text{CH}^{(3)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz), 8.43 (s, 1H,  $\text{CH}^{(1)}$ ). En la figura 5.1.3. se observan las asignaciones a las señales que corresponden al mismo producto en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta(\text{ppm})$  que son: 64.4 C(2) $_{\text{C-N}}$ , 111.1 C(6) $_{\text{ipso a C}\equiv\text{N}}$ , 114.4 C(11) $_{\text{ipso a C}\equiv\text{N}}$ , 118.4 C(7) $_{\text{C}\equiv\text{N}}$ , 118.9 C(12) $_{\text{C}\equiv\text{N}}$ , 128.5 C(4) $_{\text{aromático}}$ , 128.8 C(9) $_{\text{aromático}}$ , 132.4 C(5) $_{\text{aromático}}$ , 132.6 C(10) $_{\text{aromático}}$ , 139.6 C(8) $_{\text{ipso a C=N}}$ , 145.1 C(3) $_{\text{ipso a C-N}}$ , 161.1 C(1) $_{\text{C=N}}$ .

En el anexo 8.7 se observa el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del producto de doble condensación, cuyas señales asignadas son en  $\delta(\text{ppm})$ : 4.82 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{(8)}$ ), 4.87 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{(4)}$ ), 7.41 (d, 2H,  $\text{CH}^{(10)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz), 7.44 (d, 2H,  $\text{CH}^{(5)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz), 7.56 (d, 2H,  $\text{CH}^{(9)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz), 7.58 (d, 2H,  $\text{CH}^{(6)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.7$  Hz), 7.69 (d, 2H,  $\text{CH}^{(2)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz), 7.87 (d, 2H,  $\text{CH}^{(1)}$ aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$  Hz), 8.38 (s, 1H,  $\text{CH}^{(7)}$ ), 8.43 (s, 1H,  $\text{CH}^{(3)}$ ).

## 6.3. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,3-DICIANOBENCENO.

En la evaluación de la hidrogenación del 1,3-dicianobenceno con el precursor catalítico de Ni(I)  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  se utilizó un mini reactor Parr<sup>®</sup> de 128 mL de acero inoxidable con agitador magnético. Todo lo anterior se manipuló dentro de la caja seca o de guantes Mbraun<sup>®</sup>. Se cargaron 25 mL de THF con 20 mg (0.031 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  y 0.80 g (6.21 mmol) del sustrato, todo a temperatura ambiente. Se evaluaron las reacciones en diferentes rangos de temperatura (140°C y 180°C), controladas homogéneamente en un baño de aceite. Antes de calentar el aceite y montado el reactor en su base se cargó de hidrógeno gas variando las presiones (60 psi y 120 psi) de acuerdo al experimento. Estas reacciones se hicieron a 72 horas.

El espectro de la figura 5.2.2 presenta las siguientes asignaciones de RMN de  $^1\text{H}$   $\delta(\text{ppm})$ : 4.83 (s, 2H,  $\text{CH}_2^{(2)}$ ), 7.44 (t, 1H,  $\text{CH}^{(5)}$  aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz), 7.53 (t, 1H,  $\text{CH}^{(9)}$  aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz), 7.55 (d, 1H,  $\text{CH}^{(4)}$  aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz), 7.65 (d, 1H,  $\text{CH}^{(8)}$  aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz), 7.70 (d, 1H,  $\text{CH}^{(6)}$  aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz), 7.90 (s, 1H,  $\text{CH}^{(3)}$  aromático), 7.99 (d, 1H,  $\text{CH}^{(10)}$  aromático,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz), 8.06 (s, 1H,  $\text{CH}^{(7)}$  aromático) y 8.40 (s, 1H,  $\text{CH}^{(1)}$ ). Las señales de los protones marcados como H(3) y H(8) están traslapadas con las de la materia prima. En la figura 5.2.3 se observan las asignaciones a las señales que corresponden al mismo producto en  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$   $\delta(\text{ppm})$ : 63.5 C(2)  $\text{CH}_2$ , 112.3 C(5) ipso a  $\text{C}\equiv\text{N}$ , 112.8 C(11) ipso a  $\text{C}\equiv\text{N}$ , 118.1 C(12)  $\text{C}\equiv\text{N}$ , 118.7 C(6)  $\text{C}\equiv\text{N}$ , 129.2 C(14)  $\text{CH}$  aromático, 129.5 C(8)  $\text{CH}$  aromático, 130.7 C(10)  $\text{CH}$  aromático, 131.2 C(4)  $\text{CH}$  aromático, 131.5 C(15)  $\text{CH}$  aromático, 132.3 C(9)  $\text{CH}$  aromático, 133.9

C(7) CH aromático, 136.7 C(13) CH aromático, 140.3 C(16) ipso al C=N, 141.2 C(3) ipso al C=N, 160.4 C(1) CH.

#### 6.4. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DEL 1,2-DICIANOBENCENO.

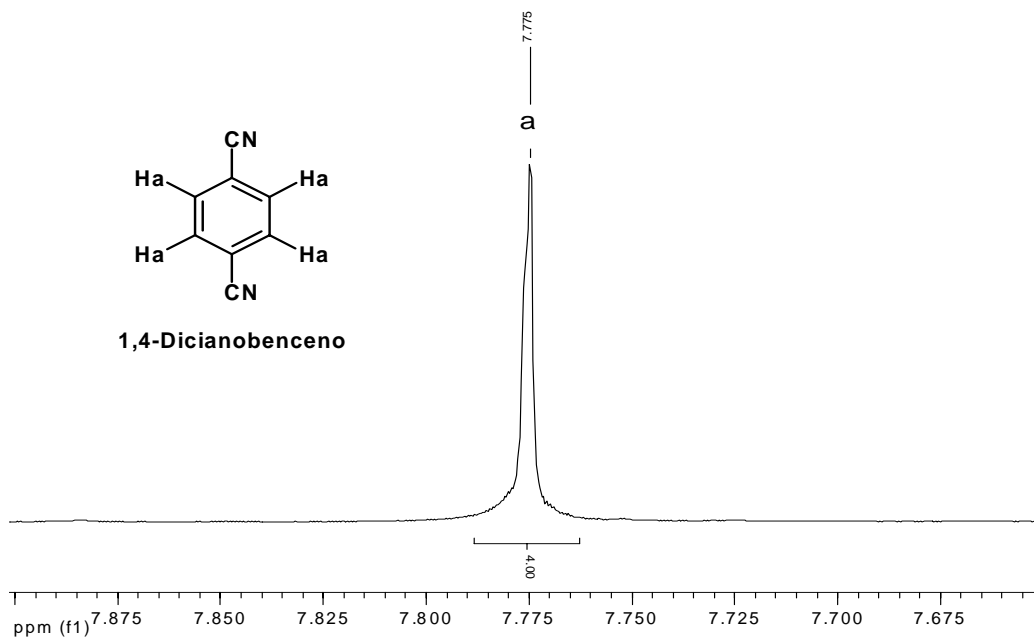
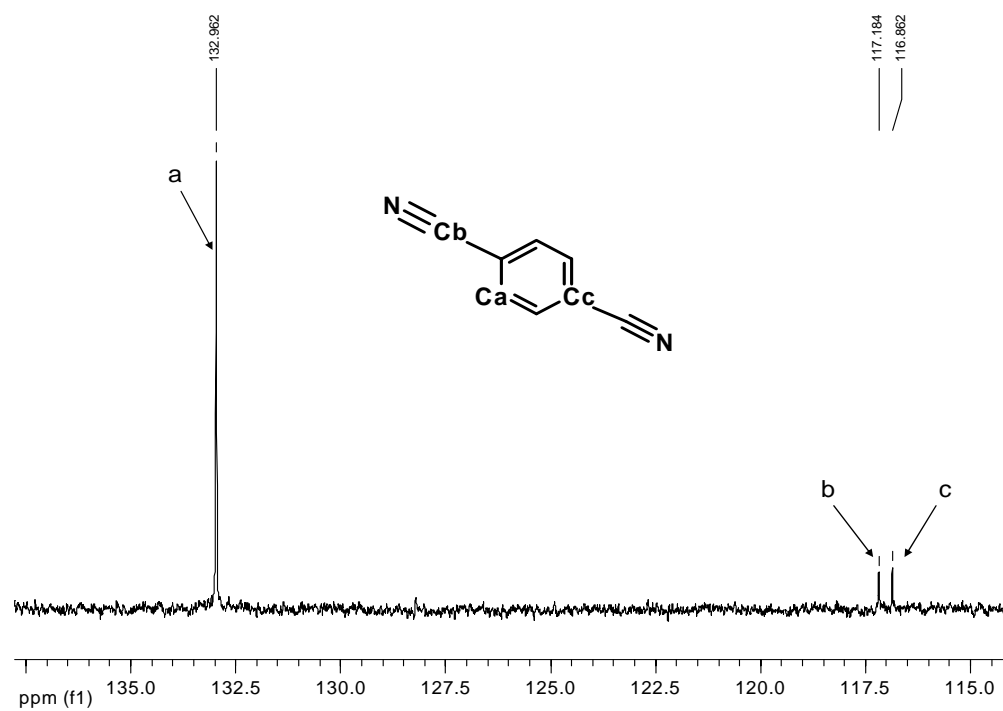
En la evaluación de la hidrogenación del 1,2-dicianobenceno con el precursor catalítico de Ni(I)  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  se utilizó un mini reactor Parr<sup>®</sup> de 128 mL de acero inoxidable con un agitador magnético. Todo lo anterior se manipuló dentro de la caja seca o de guantes Mbraun<sup>®</sup>. Se cargaron 25 mL de THF con 20 mg (0.031 mmol) de  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$  y 0.80 g (6.21 mmol) del sustrato, todo a temperatura ambiente. Se evaluaron las reacciones en diferentes intervalos de temperatura (140°C, 180°C y 220°C), controladas homogéneamente en un baño de aceite. Antes de calentar el aceite y montado el reactor en su base se cargó de hidrógeno gas variando las presiones (60 psi y 120 psi) de acuerdo al experimento. Estas reacciones se hicieron a 72 horas.

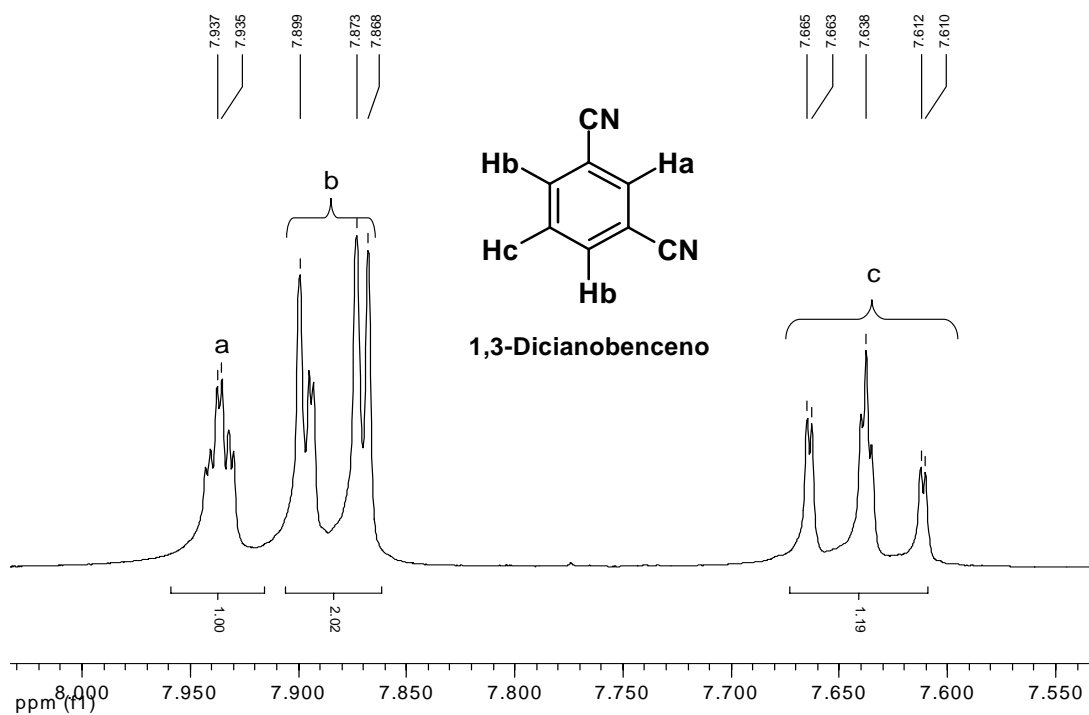
## 7. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró la hidrogenación parcial del 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno en condiciones catalíticas utilizando como precursor catalítico el complejo  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ . Encontrándose trazas de la ciano-amina y ciano-imina.
- ✓ La reactividad del 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno es similar entre sí, ya que en las mismas condiciones se produce la base de Schiff proveniente de la condensación de las especies monoméricas parcial y totalmente hidrogenadas (ciano-amina y ciano-imina) respectivamente.
- ✓ Al aumentar a 1 % la relación del dímero de Ni (I)  $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$  con el sustrato 1,4-dicianobenceno se encontró la formación de *p*-cianobencilideno-[4-*p*-cianobencilimino-metil)-bencil]-amina, el cual se denominó como de doble base de Schiff. Lo que indica que existe la posibilidad de acoplar más especies parcial y totalmente hidrogenadas para hacer cadenas imínicas.
- ✓ El sustrato 1,2-dicianobenceno no se logró reducir en las mismas condiciones en las que los otros sustratos reaccionan. Se propone que esto sucede ya que se forman complejos estables que impiden que se hidrogenen los grupos  $\text{C}\equiv\text{N}$ , lo cual afecta de manera mínima o nula a los otros dinitrilos.

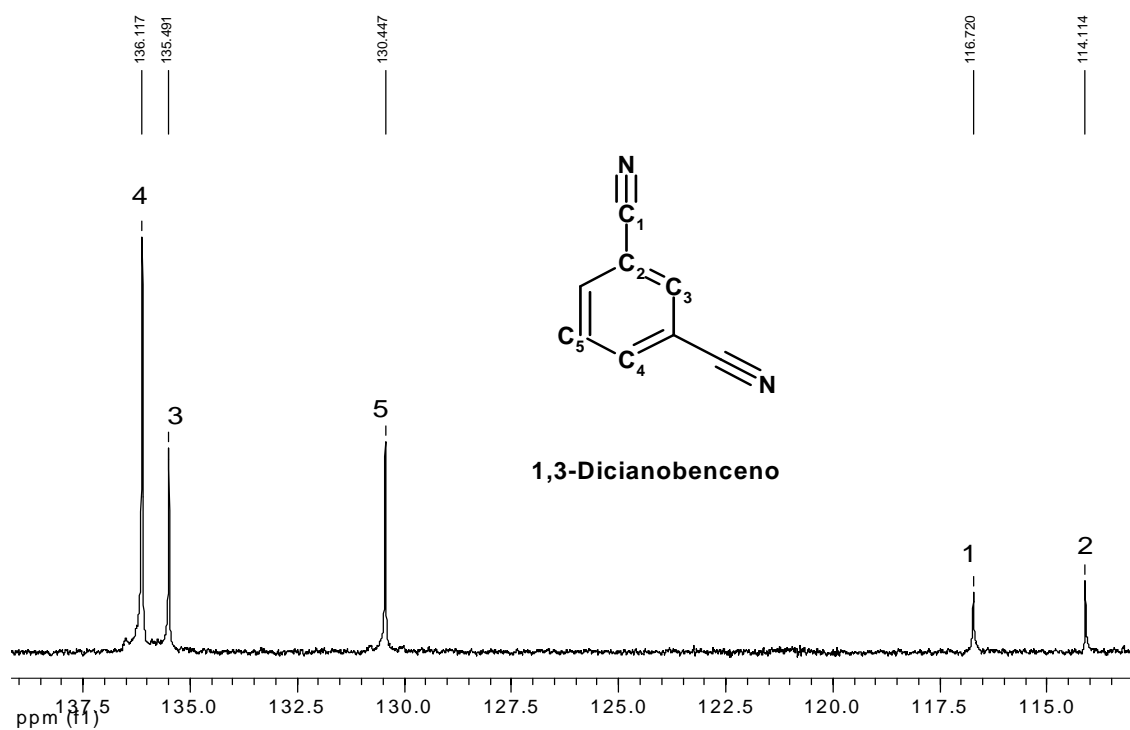
- ✓ Se establecieron las condiciones óptimas de presión y temperatura para la reducción del grupo  $C\equiv N$  presente en los dinitrilos 1,3-dicianobenceno y 1,4-dicianobenceno: 140 °C y 180 °C, 60 psi y 120 psi de  $H_2$ , THF como disolvente y 72 horas de reacción.
- ✓ Se observó que existe relación entre la reactividad de las reacciones de hidrogenación catalítica y las sustituciones del grupo nitrilo en el anillo aromático de los dicianobencenos.

## 8. ANEXO.

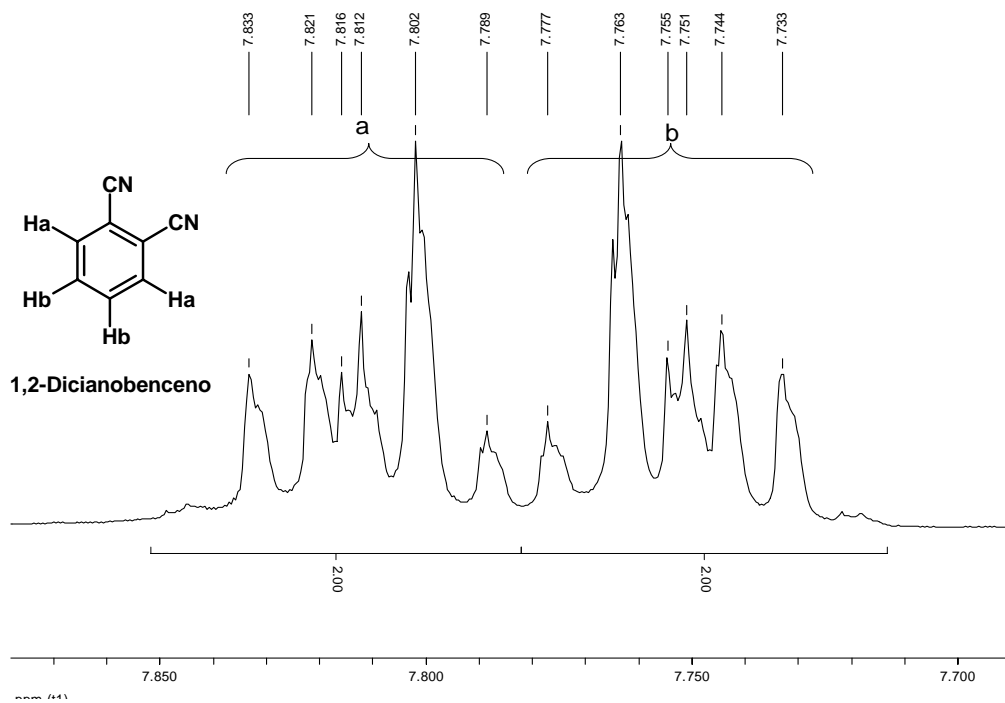
Anexo 8.1. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 1,4-dicianobenceno en  $\text{CDCl}_3$ .Anexo 8.2. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del 1,4-dicianobenceno en  $\text{CDCl}_3$ .



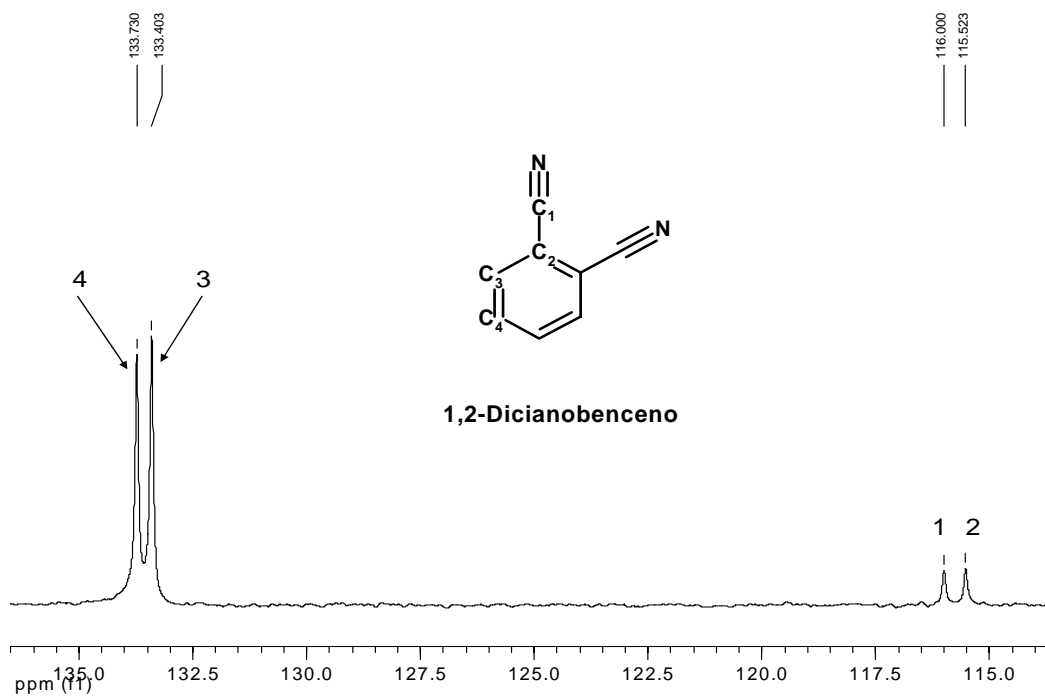
Anexo 8.3. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 1,3-dicianobenceno en  $\text{CDCl}_3$ .



Anexo 8.4. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del 1,3-dicianobenceno en  $\text{CDCl}_3$ .

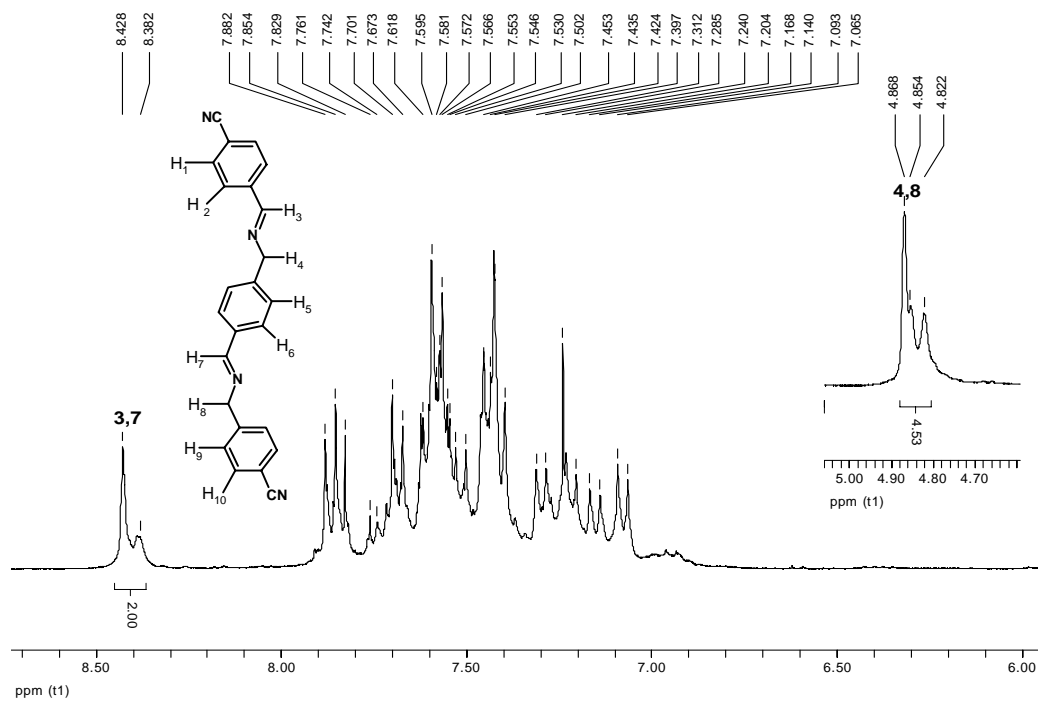


Anexo 8.5. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del 1,2-dicianobenceno en  $\text{CDCl}_3$ .

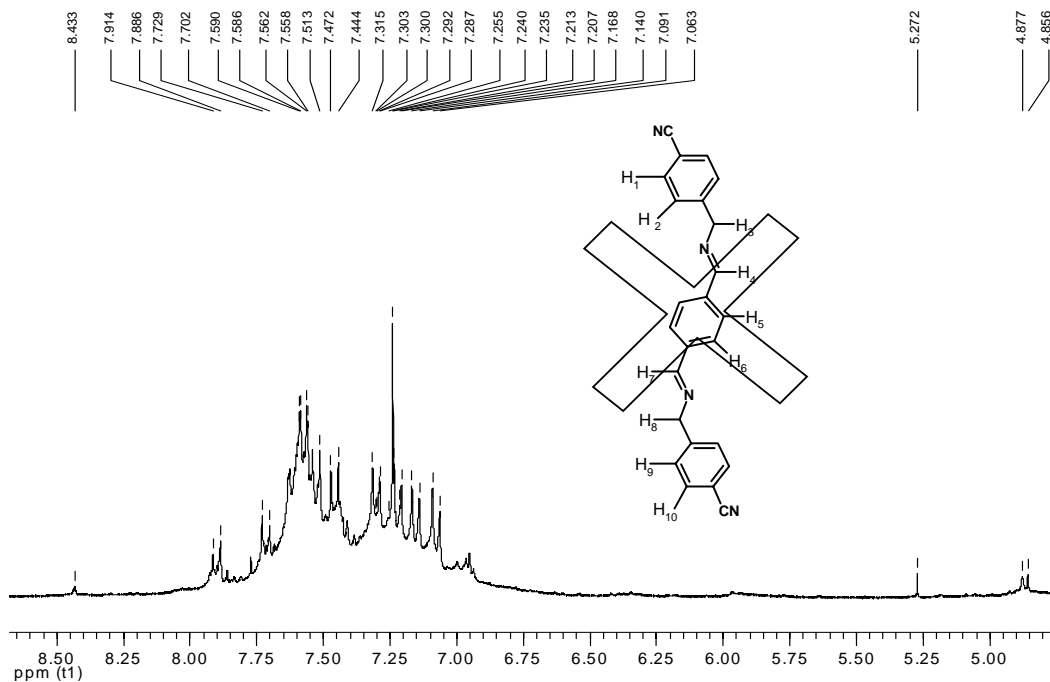


Anexo 8.6. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del 1,2-dicianobenceno en  $\text{CDCl}_3$ .

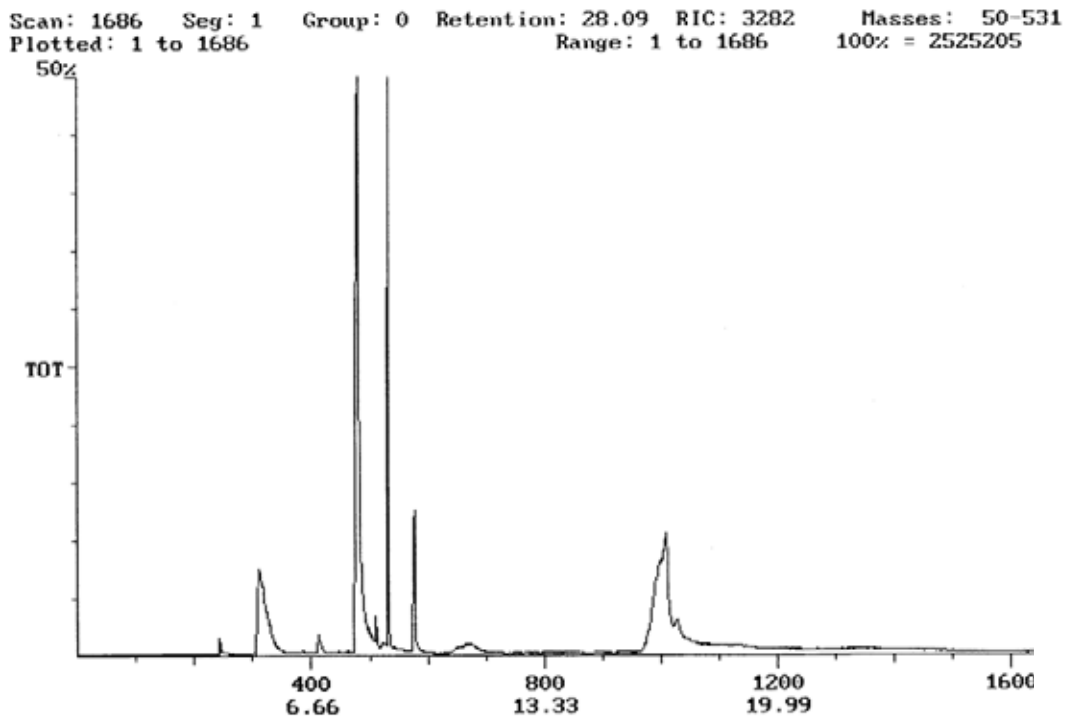




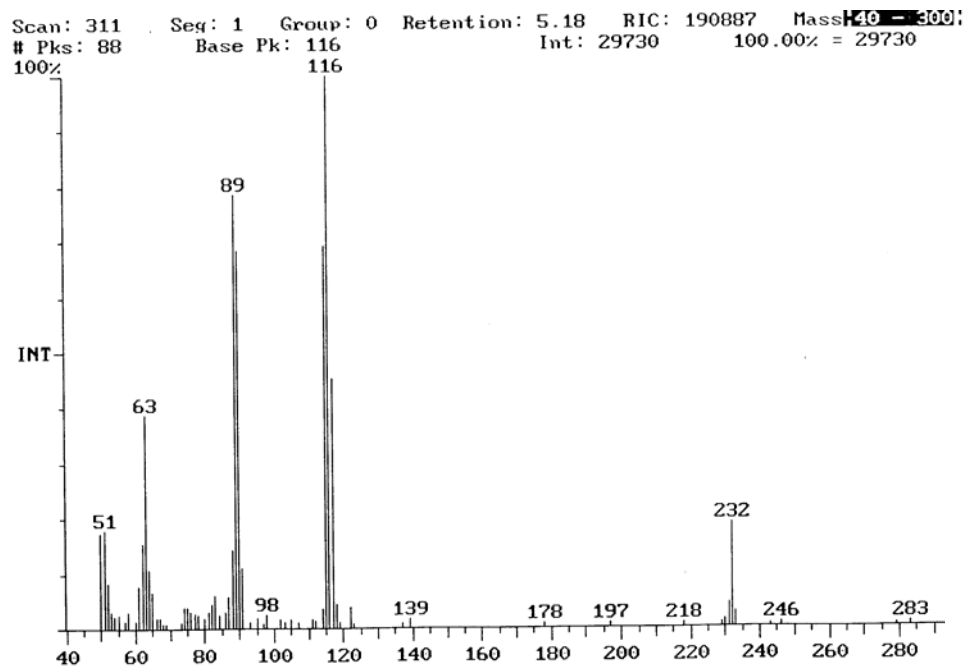
**Anexo 8.7.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del crudo de reacción, cuya mezcla contiene al producto de doble condensación.



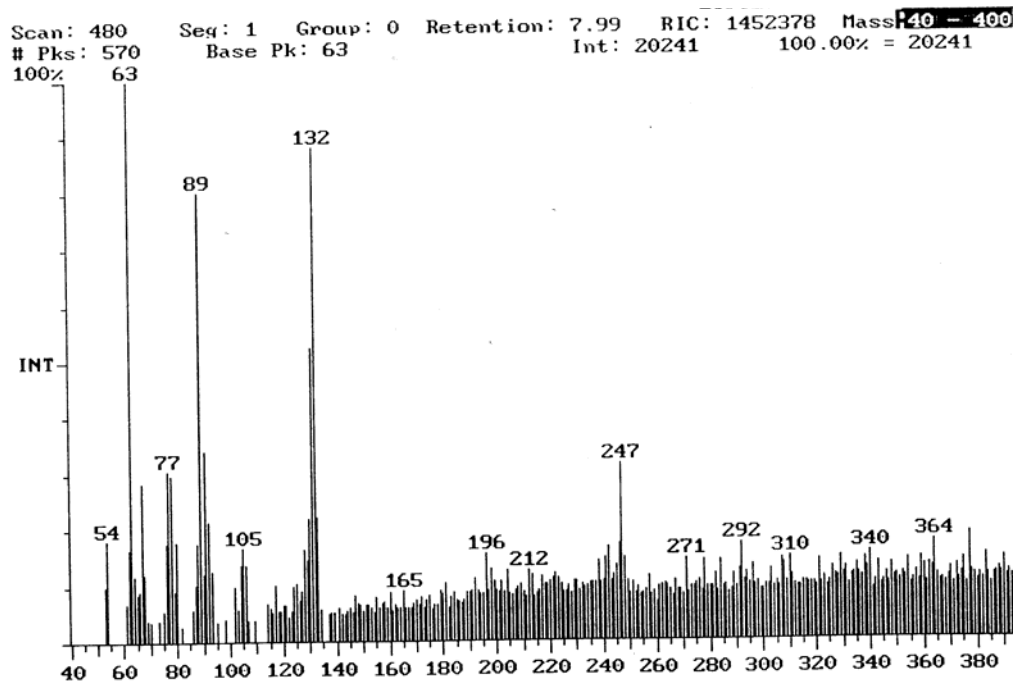
**Anexo 8.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del producto de doble condensación extraído del crudo de reacción.



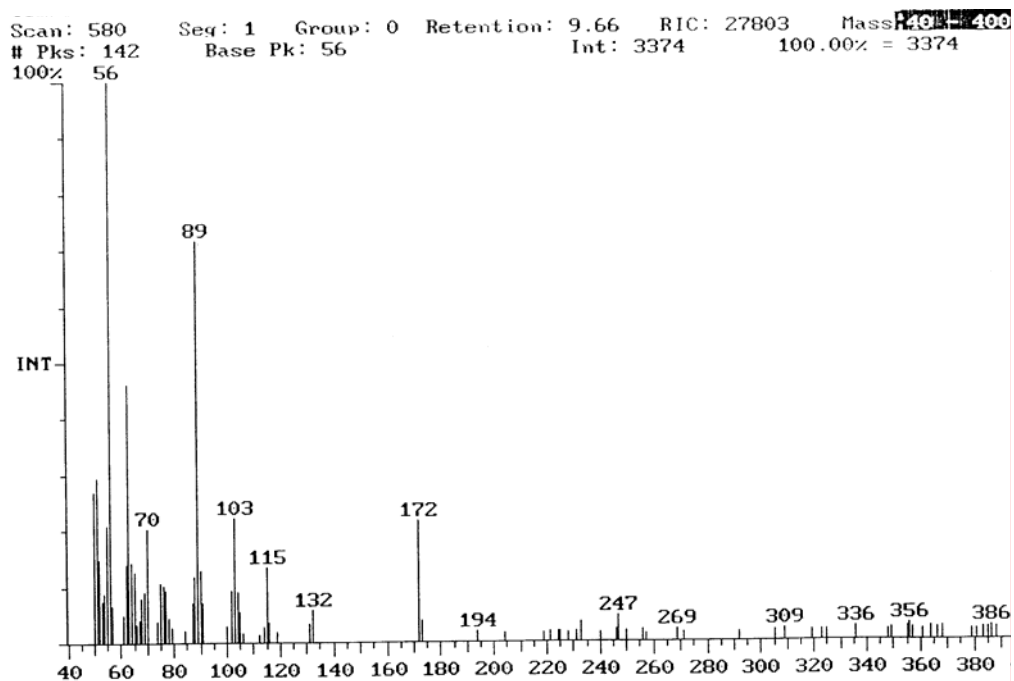
**Anexo 8.9.** Cromatograma de la extracción del producto de doble condensación después de 10 días en disolución.



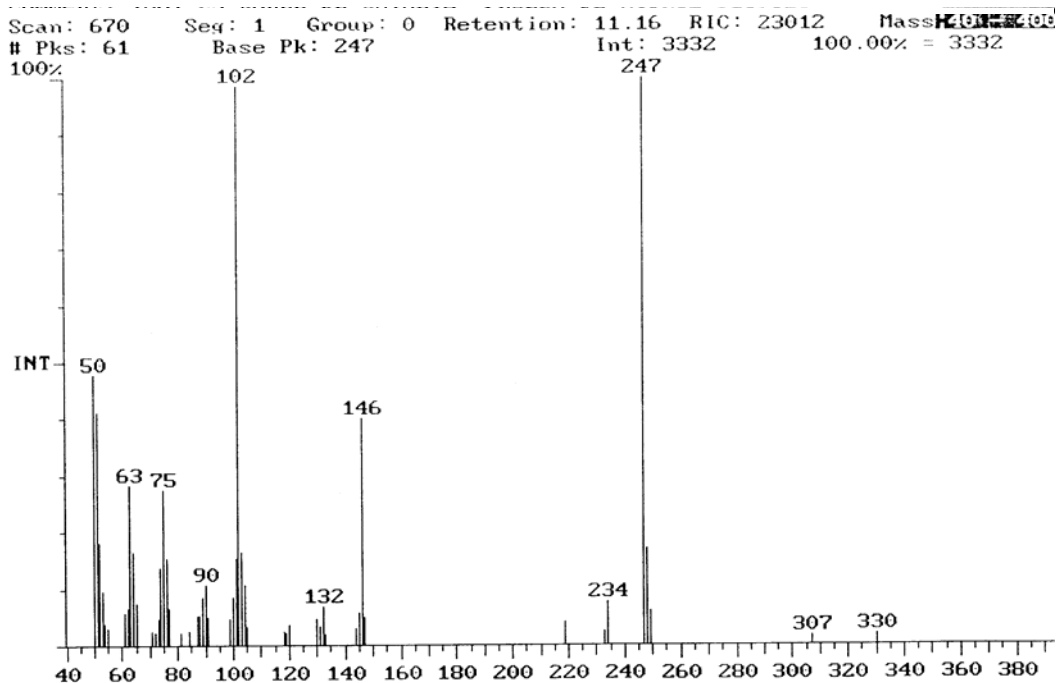
**Anexo 8.10.** Espectro de masas a un  $t_R=5.18$  del cromatograma del anexo 8.9.



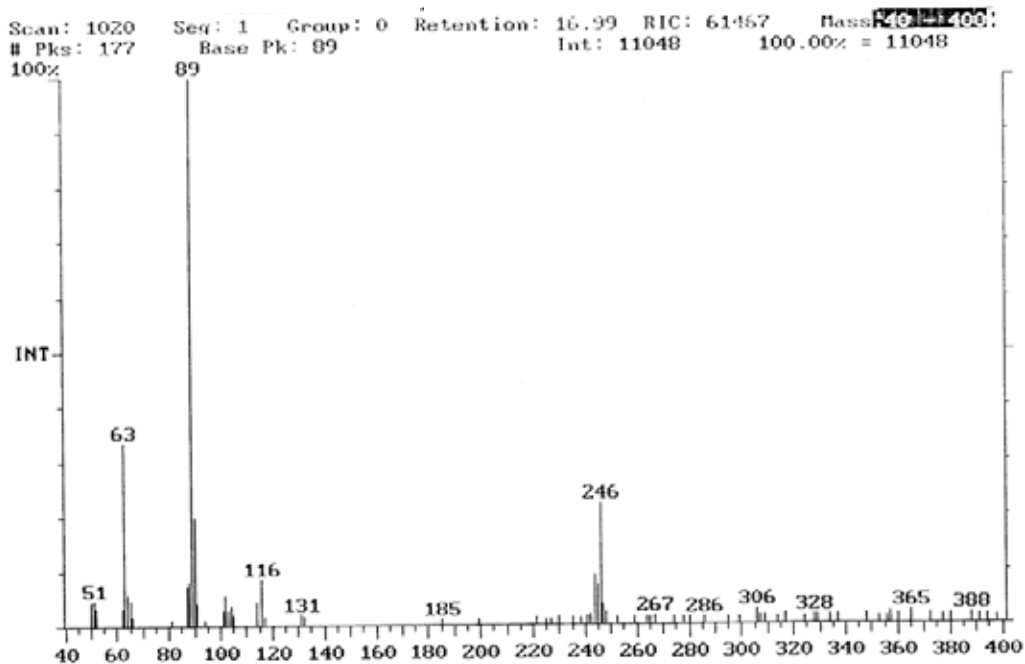
Anexo 8.11. Espectro de masas a un  $t_R=7.99$  del cromatograma del anexo 8.9.



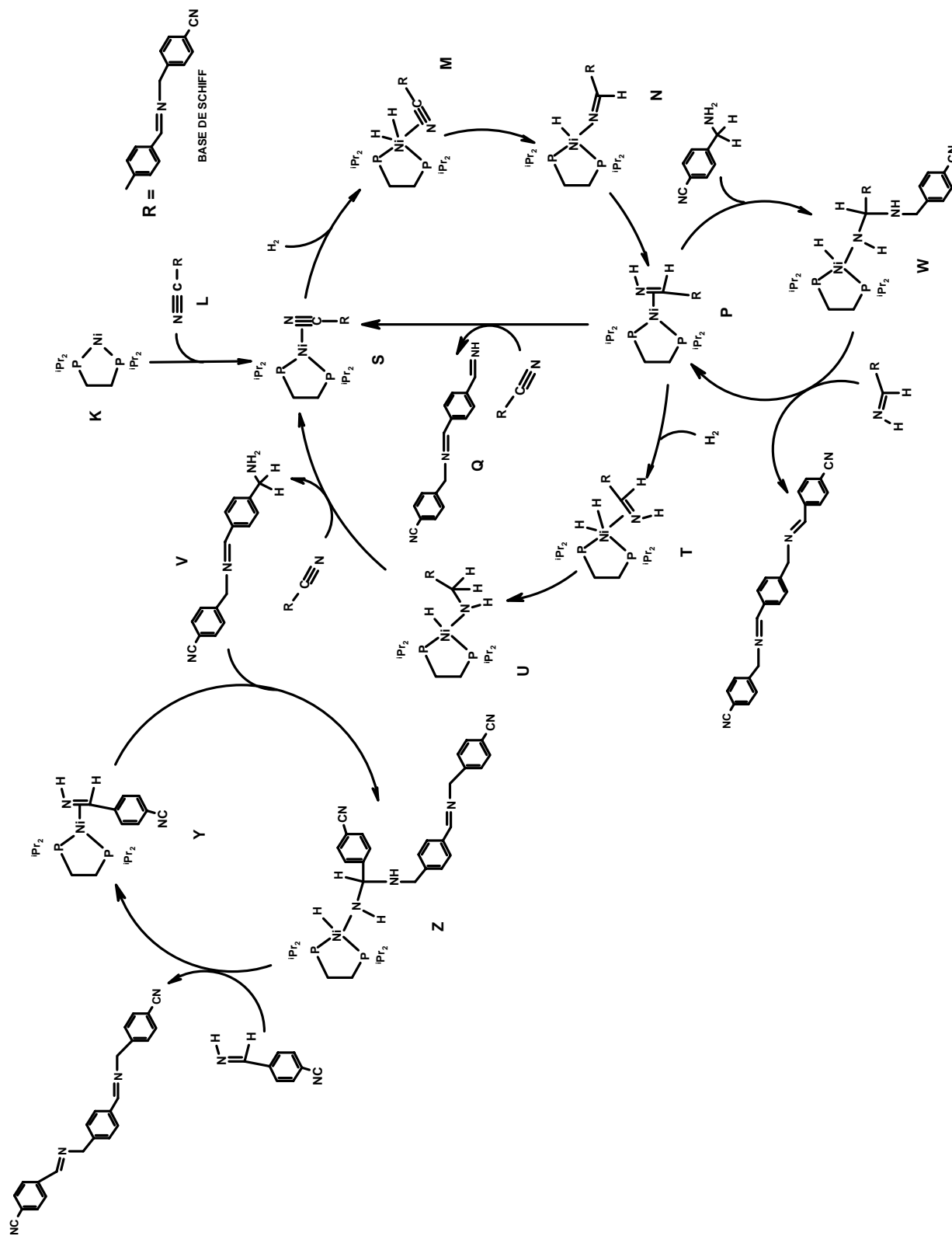
Anexo 8.12. Espectro de masas a un  $t_R=9.66$  del cromatograma del anexo 8.9.



Anexo 8.13. Espectro de masas a un  $t_R=11.16$  del cromatograma del anexo 8.9.



Anexo 8.14. Espectro de masas a un  $t_R=16.99$  del cromatograma del anexo 8.9.



Anexo 8.15. Mecanismo propuesto para la formación del producto de doble condensación.

---

## 9. REFERENCIAS.

- <sup>1</sup> Gómez, S.; Peters, J.A.; Maschmeyer, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344(10), 1037.
- <sup>2</sup> Kindler, K. y Lühns, K. *Chem. Ber.* **1966**, 99, 227.
- <sup>3</sup> Hoffera, B. W.; Schoenmakers, P. H. J.; Moojimana, P. R. M.; Hamminga, G. M. y Berbera, R. J. *Chemical Engineering Science.* **2004**, 59, 259.
- <sup>4</sup> Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Página consultada el 12 de marzo de 2008, [www.aromaticchemicals.com/news\\_feb2006.html](http://www.aromaticchemicals.com/news_feb2006.html)
- <sup>5</sup> Joshi, A. M.; MacFarlane, K. S.; James B. R. y Frediani, P. *Progress in Catalysis.* (Smith, K.J. y Sanford, E. C., eds.) Elsevier, New York, **1992**, p. 43.
- <sup>6</sup> McMurry, J. *Organic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed. Internacional Thomson Ed. **2001**. pp 373.
- <sup>7</sup> Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Bertani, R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 299.
- <sup>8</sup> Mo, W.M.; Wan, B.S.; Liao, S.J. *Chinese Chem. Lett.* **2001**, 12, 817.
- <sup>9</sup> Sabatier, P. ; Senderens, J. B. *Compt. Rendus.* **1905**, 140, 482.
- <sup>10</sup> Mignonac, G. *Compt. Rendus.* **1921**, 172, 223.
- <sup>11</sup> Busch, M. *Ber.* **1896**, 29, 2143.
- <sup>12</sup> von Braun, J.; Blessing, G.; Zobel, F. *Ber.* **1923**, 36, 1988.
- <sup>13</sup> Winans, C. F.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 306.
- <sup>14</sup> Juday, R.; Adkins, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4559.
- <sup>15</sup> Paul, P. y Nag, K. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1586.
- <sup>16</sup> Wada, M. y Shimohigashi, T. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 954.
- <sup>17</sup> Barrera, L.; Sabat M.; Harman, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8178.
- <sup>18</sup> García, J. J.; Jones, W. D. *Organometallics.* **2000**, 19 (26), 5544.

- <sup>19</sup> García, J. J.; Brunkan, N. M. y Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9547.
- <sup>20</sup> García, J. J.; Arévalo, A.; Brunkan, N. M. y Jones, W. D. *Organometallics*. **2004**, 23, 3997.
- <sup>21</sup> García, F. J. A.; García, M. S.; Riera, V.; Anillo, A. A.; Tiripicchio, A. y Ugozzoli, F. *Organometallics*. **1992**, 11, 801.
- <sup>22</sup> Andrews, M. A.; van Buskirk, G.; Knobler, C. B. y Kaesz, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7245.
- <sup>23</sup> De Bellefon, C. y Fouilloux, P. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **1994**, 36 (3), 459.
- <sup>24</sup> Blaser, H.U.; Malan, C.; Pugin, B.; Spindler, F.; Steiner, H.; Studer, M. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 103.
- <sup>25</sup> Widegren, J. A.; Finke, R. G. *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2003**, 198, 317.
- <sup>26</sup> Whitesides, G. M.; Hackett, M.; Brainard, R.L.; Lavalleye, J. P. P. M.; Sowinski, A. F.; Izumi, A. N.; Moore, S.S.; Brown, D. W.; Staudt, E.M. *Organometallics*. **1985**, 4, 1819.
- <sup>27</sup> Lin, Y.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4891.
- <sup>28</sup> Weddle, K. S.; Aiken, J. D., III; Finke, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5653.
- <sup>29</sup> Harmon, R.E.; Gupta, S. K.; Brown, D. J. *Chem. Rev.* **1973**. 73, 1.
- <sup>30</sup> Greenfield, H. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1967**, 6, 142.
- <sup>31</sup> Serra, M. Q. “Estudio de sistemas níquel – magnesia. Aplicación a la hidrogenación de dinitrilos”. Tesis. Universitat Rovira I Virgili. Tarragona, España. **2002**.
- <sup>32</sup> Calligaris, M. y Randaccio, L. *Comprehensive Coordination Chemistry*. Ed. Wilkinson, G. 715-720 pp. 1a. Edición **1987**, Pergamon Books Ltd.
- <sup>33</sup> Volf, J.; Pasek, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 27, 105-144.

- 
- <sup>34</sup> Mares, F., Galle, J. E., Diamond, S. E., Regina, F. J. *J. Catal.* **1988**, 112, 145.
- <sup>35</sup> Takemoto, S.; Kawamura, H.; Yamada, Y.; Okada, T.; Ono, A.; Yoshikawa, E.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics*. **2002**, 21, 3897.
- <sup>36</sup> Bawane, S. P.; Sawant, S. B. *Chem. Eng. J.* **2004**, 103, 13.
- <sup>37</sup> Zhubanov, K.A., Abil'din, T.S., Bizhanova, N. B., Zhubanov, B.A. and Kravtsova, V.D. *Russian J. Appl. Chem.* **2003**, 76, 8.
- <sup>38</sup> Vicic, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10855.
- <sup>39</sup> Vicic, D. A.; Jones, W. D. *Organometallics*. **1998**, 17, 3411.
- <sup>40</sup> Edelbach, B.L.; Vicic, D. A.; Lachiotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics*. **1998**, 17, 4784.
- <sup>41</sup> Edelbach, B. L.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *Organometallics*. **1999**, 18, 4040.
- <sup>42</sup> Müller, C.; Iverson, C.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9718.
- <sup>43</sup> Crisóstomo, C.; Crestani, M. G.; García, J. J. *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2007**, 266, 139.