

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“REACCIONES DE HIDRATACIÓN DE
DICIANOBENCENOS USANDO EL COMPLEJO
DE NÍQUEL (I) [(dippe)Ni(μ -H)]₂ .”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

P R E S E N T A

CARMELA CRISÓSTOMO LUCAS

México, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Profa. Graciela Edith Müller Carrera
Vocal	Prof. José Manuel Méndez Stivalet
Secretario	Prof. Juventino García Alejandre
1er. Suplente	Prof. David Morales Morales
2º. Suplente	Profa. Rosa Isela del Villar Morales

Sitio donde se desarrollo el tema:

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

Asesor: Juventino García Alejandre

Sustentante: Carmela Crisóstomo Lucas

DEDICATORIAS

A mis padres Fernando y Avelina, quiero agradecerle su dedicación y esfuerzo para que yo termine mis estudios.

A mi madre a la cual quiero mucho, que siempre me ha apoyado en todos los aspectos, quiero a agradecerle su cariño y comprensión.

A mis hermanos Fernando, Magali y Luis Daniel por su cariño, quiero decirles que con perseverancia y dedicación continúen con sus estudios.

A mí que siempre le he echado muchas ganas y esta tesis es el reflejo de mis esfuerzos.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, que con su esfuerzo y cariño me han permitido concluir esta etapa de mi vida.

Al Dr Juventino García Alejandre, por darme la oportunidad de trabajar con él, quiero agradecerle sus enseñanzas y la oportunidad de conocer el área de la Química Organometálica.

A mis compañeros del laboratorio 304, Alma, Ana, Areli, Alberto Acosta, Betochi, Jorge Torres, Marco Gianni, Paulina y al profesor Juventino, a quienes quiero agradecerles su apoyo y amistad.

A mis amigos de la carrera, Alejandra, Areli, Laura, Ángel y Jannú, con los que he compartido muchos momentos divertidos quiero agradecerles su amistad y apoyo durante toda la carrera ya que juntos hicimos un buen equipo y por eso hoy estamos concluyendo esta etapa de nuestros estudios.

A mis amigos Diana, Daniel, Alfredo, Poncho, Oscar, Marlene, Nieves, Adriana y Jorge por su amistad durante todo este tiempo.

A mis amigos de maestría Paul, Erik, Lalo, Norma, Eva, Karina y Maribel.

A Beto el laboratorista, que es un gran amigo, quiero agradecerle su amistad y su apoyo por todas las veces que necesite de su ayuda.

A Maru que me ayudado durante la carrera, gracias por sus consejos y su amistad.

A mis amigas Lulú, Maria Elena, Verónica y Daniela, gracias por su apoyo y su entusiasmo de tener una amiga Química, y sobre todo gracias por tantos momentos compartidos y que a pesar del tiempo sigamos siendo tan unidas.

Gracias al profesor José Manuel Méndez Stivalet y a la profesora Graciela Müller por sus comentarios sobre este trabajo.

Quiero agradecerle a la Facultad de Química que desde que entré ha sido mi segunda casa, y sobre todo a la UNAM.

ÍNDICE

0.- OBJETIVOS	1
1.- INTRODUCCIÓN	2
HIPÓTESIS	5
2.- MARCO TEÓRICO	6
2.1.- HIDRÓLISIS DE NITRILOS	6
2.2.- FORMAS DE COORDINACIÓN DE NITRILOS	8
2.3.- REACCIONES DE NITRILOS COORDINADOS A METALES DE TRANSICIÓN	10
2.3.1.- REACCIONES DE INSERCIÓN	10
2.3.2.- REACCIONES QUE INVOLUCRAN ENLACES METAL-X (X=O,S)	12
2.3.3.- REACCIONES ACOPLADAS	12
2.3.4.- REDUCCION A AMINAS	13
2.3.5.- ATAQUE NUCLEOFÍLICO	15
2.3.6.- ATAQUE ELECTROFÍLICO	17
2.4.- HIDRÓLISIS DE NITRILOS MEDIADA POR METAL Y CATALIZADO POR METAL	18
2.5.- FACTORES QUE AFECTAN LA HIDRÓLISIS DEL ENLACE M-CN	18
2.5.1.- ATAQUE NUCLEOFILICO	18
2.5.2.- NATURALEZA DEL CENTRO METÁLICO	20
3.- ANTECEDENTES DE ACTIVACIÓN DE NITRILOS CON METALES DE TRANSICIÓN	21
3.1.- ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-CN EN NITRILOS	21
3.1.1- ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-CN CON [(dippe)Ni(μ -H)] ₂	23
3.2.- REACCIONES DE HIDRATACIÓN DE NITRILOS CON COMPLEJOS METÁLICOS	29
3.2.1.-HIDRATACIÓN CATALÍTICA DE BENZONITRILO Y ACETONITRILO USANDO NÍQUEL (0)	29
3.3.2.-HIDRATACIÓN DE NITRILOS CON COMPLEJOS METÁLICOS EN FASE HOMOGÉNEA	31
3.2.3.-HIDRATACIÓN DE NITRILOS CON COMPLEJOS METÁLICOS EN FASE HETEROGÉNEA	33
3.3.- HIDRATACIÓN DE DINITRILOS	35
3.4.- APLICACIONES DE AMIDAS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	39
4.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	40
4.1.- ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-N PRESENTES EN EL 1,4-DICIANOBENCENO CON [(dippe)Ni(μ -H)] ₂	40
4.2.- REACCIÓN DE HIDRATACIÓN DE 1,4-DICIANOBENCENO EN CONDICIONES DE PSEUDORDEN CON [(dippe)Ni(μ -H)] ₂	42

4.3.- REACCIÓN DE HIDRATACIÓN DE 1,4-DICIANOBENCENO CON [(dippe)Ni(μ -H)] ₂ EN CONDICIONES CATALÍTICAS	45
4.3.1.- EFECTO DE TEMPERATURA Y TIEMPO DE REACCIÓN	48
4.3.2.- RELACIÓN MOLAR AGUA/NITRILO Y EFECTO DE pH	53
4.4.- REACCIÓN DE HIDRATACIÓN DE 1,3-DICIANOBENCENO CON [(dippe)Ni(μ -H)] ₂ EN CONDICIONES CATALÍTICAS	56
4.4.1.-SÍNTESIS DE 3-CIANOENZAMIDA	56
4.4.2.-SÍNTESIS DE ÁCIDO 1,3-BENCENODICARBOXÍLICO	59
4.5.- REACCIÓN DE HIDRATACIÓN DE 1,2-DICIANOBENCENO CON [(dippe)Ni(μ -H)] ₂ EN CONDICIONES CATALÍTICAS	62
4.6.-COMPARACIÓN DE REACTIVIDAD DE DINITRILOS 1,2-; 1,3- Y 1,4-DICIANOBENCENO EN REACCIONES DE HIDRATACIÓN	65
5.- PARTE EXPERIMENTAL	71
5.1.- MATERIALES Y MÉTODOS	71
5.2.- PREPARACIÓN DEL LOS COMPLEJOS [(dippe)Ni](η^2 -C,N-1,4-(CN) ₂ -benceno) y [(dippe)Ni] ₂ (η^2, η^2 -C,N-1,4-(CN) ₂ -benceno).	73
5.3.- SÍNTESIS DEL ÁCIDO 1,4-BENCENODICARBOXÍLICO	74
5.4.-SÍNTESIS DE 4-CIANOENZAMIDA	74
5.5.- SÍNTESIS DE 3-CIANOENZAMIDA	75
5.6.- SÍNTESIS DE ÁCIDO 1,3-BENCENODICARBOXÍLICO	76
5.7.- SÍNTESIS DE 1,2-BENCENODICARBOXAMIDA	77
6.- CONCLUSIONES	79
7.- BIBLIOGRAFÍA	80

ABREVIATURAS

dippe	1,2- <i>bis</i> (diisopropilfosfino)etano
[(dippe)Ni(μ -H)] ₂	bis[1,2- <i>bis</i> (diisopropilfosfino)etano]- μ -dihidrurodiníquel(I)
[(dtbpe)Ni(μ -H)] ₂	bis[1,2- <i>bis</i> (diterbutilfosfino)etano]- μ -dihidrurodiníquel(I)
[(dicype)Ni(μ -H)] ₂	bis[1,2- <i>bis</i> (diciclohexilfosfino)etano]- μ -dihidrurodiníquel(I)
[(dippe)NiCl ₂	dicloro-1,2- <i>bis</i> (diisopropilfosfino)etanoníquel (II).
cod	1,5-ciclooctadieno
bpy	2,2-bipiridina
ppm	Partes por millón
J	Constante de acoplamiento
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
Ms	Espectroscopía de masas
THF-d ₈	Tetrahidrofurano deuterado
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
min	minutos
psi	Libras por pulgada cuadrada
pf	Punto de fusión
IE	Ionización de Impacto Electrónico
*	Orbital de antienlace
Cp	ciclopentadienilo, η^5 -C ₅ H ₅
Cp*	pentametilciclopentadienilo, η^5 -C ₅ Me ₅

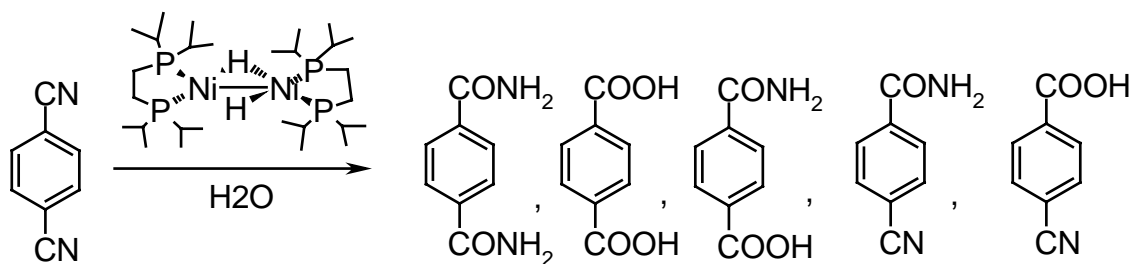
Me	metilo,
dmpe	1,2- <i>bis</i> (dimetilfosfino)etano
i-Pr	isopropilo
n-Pr	n-propilo
c-Pr	ciclopropilo
c-Bu	ciclobutilo
t-Bu	terbutilo
Ph	fenilo
Et	etilo
TA	Temperatura Ambiente
dcb	dicianobenceno
Ar	aromático
FAP	fluoroapatita

OBJETIVOS

1. Lograr la activación de enlaces $C\equiv N$ presente en los dinitrilos 1,2-; 1,3- y 1,4- dicianobenceno, enfocándose en el uso de níquel como centro metálico y ligantes auxiliares donadores por fósforo.
2. Establecer las condiciones óptimas para cada hidratación de enlaces $C\equiv N$ presentes en dinitrilos 1,2-; 1,3- y 1,4- dicianobenceno mediante el complejo $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$
3. Contribuir a la obtención de derivados funcionalizados útiles en síntesis orgánica.
4. Comparar la reactividad de los tres isómeros de dicianobenceno.

HIPÓTESIS

Si es posible la activación de enlace $C\equiv N$ presentes en los dinitrilos 1,2-; 1,3- y 1,4-dicianobenceno, mediante el dímero de níquel, entonces se llevará a cabo la hidratación de dicho enlace, esperándose cualquiera de los siguientes productos, que solo variaran en la posición según el dinitrilo.



1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- HIDRÓLISIS DE NITRILOS

Muchos procesos a nivel industrial utilizan diversos catalizadores para la síntesis de nuevos productos, generalmente estos catalizadores contienen un metal de transición, debido a su alta actividad y selectividad, por lo cual dichos catalizadores contribuyen a acelerar muchos procesos de interés académico o industrial.

La hidrólisis de nitrilos es una reacción muy importante a nivel industrial debido a que los productos de dicha reacción como amidas y ácidos carboxílicos tienen una variedad de aplicaciones. En el caso de amidas la importancia radica en que son utilizadas en diversas áreas como procesos de flotación y síntesis de intermediarios en síntesis orgánica, los materiales crudos para diseñar plásticos, detergentes y lubricantes.¹

Debido a la utilidad de estos productos, se continúa en la búsqueda de nuevos catalizadores con metales de transición con el propósito de mejorar dicha reacción.

La hidrólisis (o hidratación, ya que usualmente son usadas como sinónimos)² de nitrilos es generalmente considerada como un excelente método de preparación de ácidos carboxílicos, se puede incluso favorecer el proceso para la preparación de amidas correspondientes, de acuerdo a la figura 1.1.

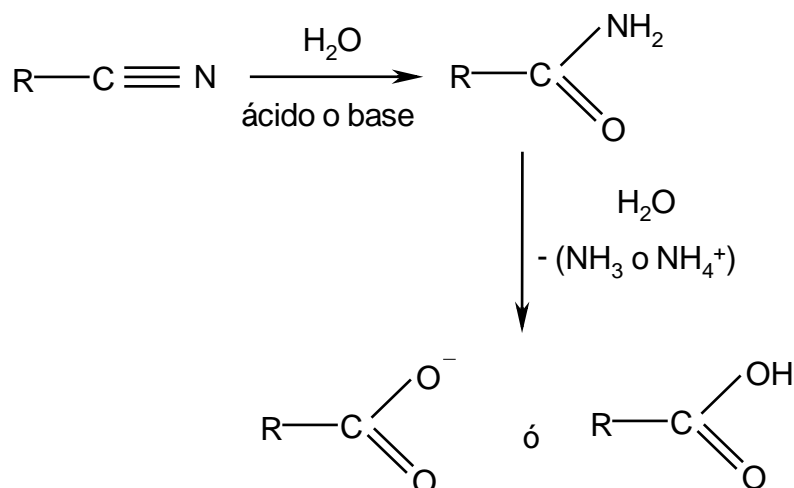


Figura 1.1.- Hidrólisis de nitrilos.²

El método convencional para la hidrólisis de nitrilos como se muestra en la figura 1.1, requiere de una catálisis básica o ácida, sin embargo estos procesos catalíticos tienen ciertas limitaciones para la obtención de amidas. Estas limitaciones son las siguientes:

1.- Reacciones catalizadas por base. Estudios cinéticos muestran que la constante de reacción del segundo paso de la reacción 1.1, es decir, la hidrólisis de la amida al ácido es mucho más rápido que la de la hidrólisis del nitrilo a la amida, en el caso de hidrólisis de acetonitrilo² es 1.6×10^{-6} , en cambio la de la amida es 7.4×10^5 , por esta razón la reacción de la figura 1.1 comúnmente se hidroliza hasta el ácido y rara vez se detiene en la amida.

2.- Reacciones catalizadas por ácido. Si se utilizan ácidos fuertes se tienen que tener cuidado en el control de la temperatura para evitar la formación de polímeros los cuales son promovidos por el carácter exotérmico de la reacción de hidrólisis.²

El inmenso aumento en el conocimiento de la química organometálica durante los

últimos 50 años ha inspirado un interés sostenido en la catálisis homogénea de reacciones orgánicas, que usan metales de transición³ y todas estas dificultades de la hidrólisis de nitrilos por métodos tradicionales pueden ser omitidas con el uso de un ion metálico que logre activar el enlace $C\equiv N$ hacia un ataque nucleofílico por OH^-/H_2O .²

Esta activación puede mejorar el valor de la constante de hidrólisis en el rango de 10^6 a 10^{10} y de esta forma se ha estudiado la hidrólisis de nitrilos utilizando centros metálicos que ofrecen una ruta para la obtención de amidas o complejos amidos.

Se han utilizado diversos metales de transición en catálisis homogénea para la hidrólisis de nitrilos a amidas, estos metales son el Co ⁴, Cu ⁵, Mo ⁶, el Ru ⁷, Rh ⁸, Pd ^[9,10] y Pt ^[3,11].

Hay métodos de hidrólisis de nitrilos que utilizan microorganismos para la hidratación de nitrilos. Sin embargo, estos sistemas tienen ciertas desventajas como: el manejo especial de microorganismos, una restricción importante es la alta especificidad del sustrato hacia la enzima. Por ejemplo, la enzima nitrilo hidratasa aislada de la bacteria *Pseudomonas chlororaphis* B23 hidroliza acrilonitrilo eficazmente, pero no tiene ninguna actividad hacia el benzonitrilo.¹²

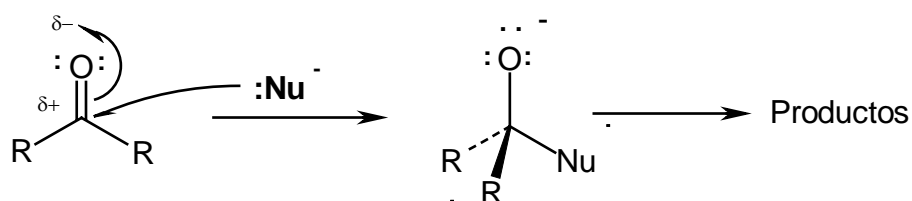
El siguiente trabajo pretende hacer un estudio de reacciones de hidratación en dinitrilos aromáticos, estudiando la reactividad de los isómeros 1,2-; 1,3- y 1,4-dicianobenceno mediante el uso del complejo $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$ como precursor catalítico.

2.- MARCO TEÓRICO

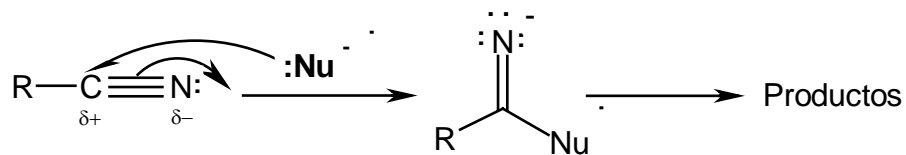
2.1.- HIDRÓLISIS DE NITRILOS

La química de los nitrilos es similar en muchos aspectos a la química de los compuestos carbonilo. Al igual que en los grupos carbonilo, un grupo nitrilo está fuertemente polarizado y vuelve electrofílico al átomo de carbono. Por consiguiente, los nucleófilos atacan a los nitrilos, con lo que aparecen aniones imina con hibridación sp^2 , en una reacción análoga a la formación de un ión alcóxido con hibridación sp^3 a partir de la adición nucleofílica a un grupo carbonilo.¹³

Compuesto carbonilo

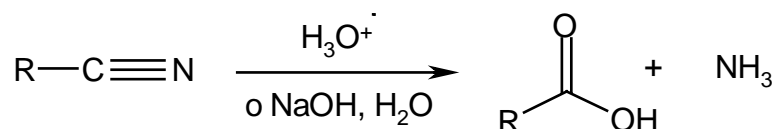


Nitrilo



Entre las reacciones importantes de los nitrilos está la hidrólisis de éstos.

Los nitrilos se hidrolizan con disoluciones ácidas o básicas y producen ácidos carboxílicos y amoníaco, reacción 2.1.1.



R = alquil o aril.

Reacción 2.1.1.- Hidrólisis de nitrilos mediante catálisis ácida o básica.¹³

El mecanismo de la hidrólisis básica incluye la adición nucleofílica de un ion hidróxido al enlace C≡N polar de un modo análogo al enlace C=O, enseguida la hidroxi imina se isomeriza a una amida en un a etapa similar a la isomerización de enol a cetona. Una hidrólisis posterior de la amida, donde nuevamente se da la adición nucleofílica del OH⁻ al grupo carbonilo de la amida, seguida por una desprotonación del grupo OH⁻ y la eliminación del ión amiduro (NH₂⁻), produce el ión carboxilato (RCOO⁻) (ver figura 2.1.2.).

La hidrólisis ácida de nitrilos, se da mediante la protonación inicial del átomo de nitrógeno, seguida por la adición nucleofílica del agua para formar la hidroxi imina que da la amida, la cual posteriormente se hidroliza por adición nucleofílica del agua para dar la amida protonada, seguida por pérdida de amoniaco se produce el ácido carboxílico.

Las condiciones necesarias para la hidrólisis alcalina de un nitrilo se lleva a cabo con KOH y a una temperatura de 200°C, de suerte que algunas veces se pueda aislar a la amida intermedia si se usan condiciones moderadas.

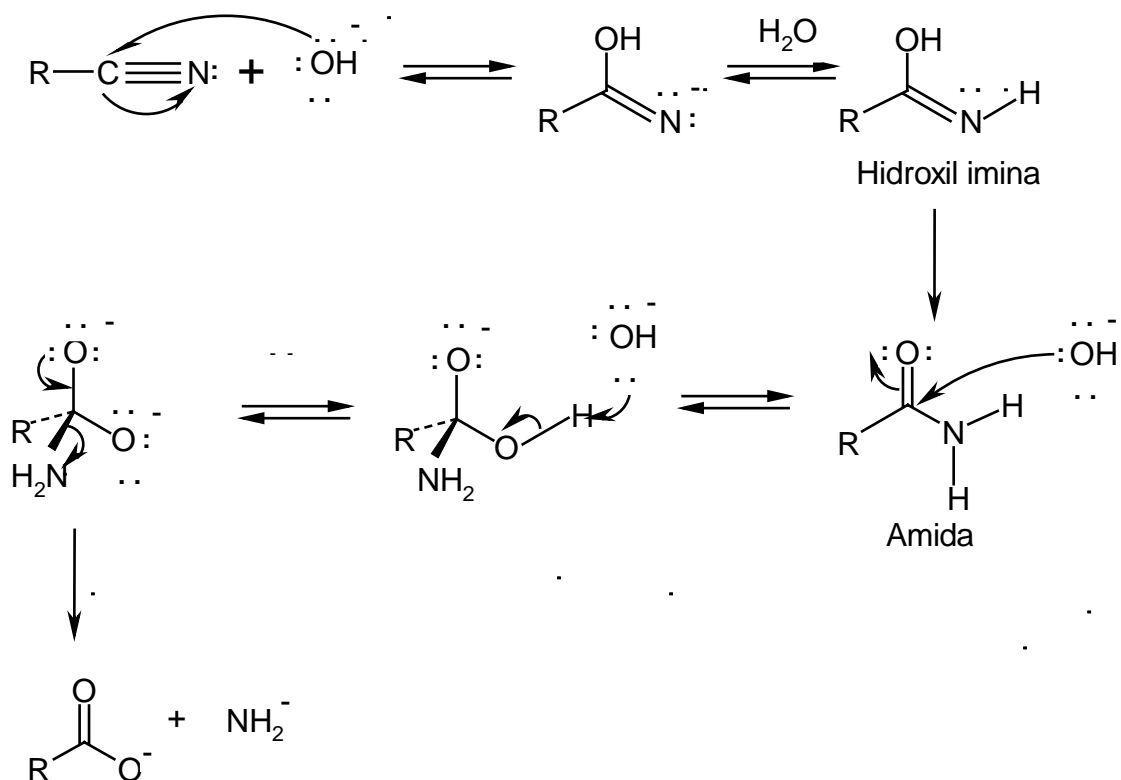


Figura 2.1.2.- Mecanismo de hidrólisis básica de nitrilos.¹³

2.2.- FORMAS DE COORDINACIÓN DE NITRILOS

Los nitrilos, $R-C\equiv N$, los cuales son isoelectrónicos con otros ligantes insaturados como dinitrógenos, monóxido de carbono, isocianos y alquinos son muy utilizados para la preparación de complejos con metales de transición, debido a que son donadores σ y a su habilidad como π aceptores.¹⁴

Los nitrilos pueden interactuar con centros metálicos de tres diferentes maneras tales como:

- i) Por un enlace terminal σ a través del nitrógeno (η^1 -NCR).
- ii) Por un enlace σ a la nube π de la triple ligadura del nitrilo (η^2 -NCR).

iii) Por un puente formado de los enlaces σ y π (μ - η^1, η^2 -NCR) (ver figura 2.2.1).

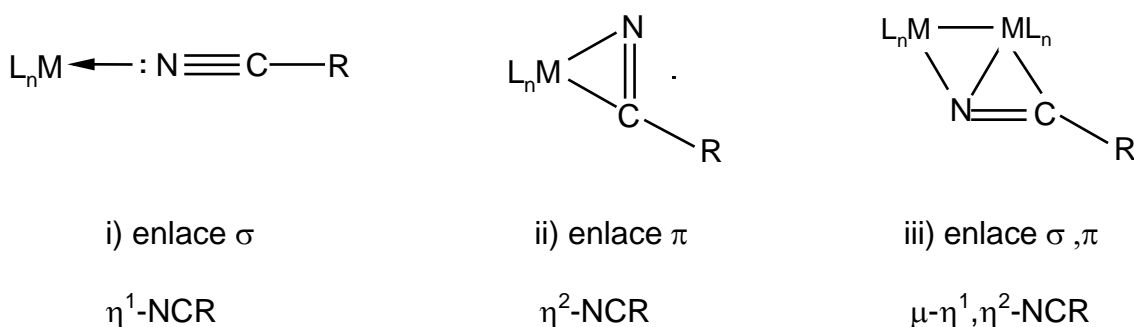


Figura 2.2.1.- Tipos de coordinación de nitrilos.¹⁴

El tipo de coordinación (i) es el modo mas común de los nitrilos, la cual ocurre por un enlace σ a través del par libre de electrones del nitrógeno, aunque la coordinación η^1 de nitrilos es frecuentemente acompañada por un incremento en ν (CN), sin embargo cuando los nitrilos se coordinan con metales de transición se ha encontrado que los valores de ν (CN) permanecen casi igual que los nitrilos libres, sin embargo hay un cambio alrededor de $20\text{-}100\text{cm}^{-1}$, esto se ha explicado por la retrodonación que hay entre los orbitales d del metal y los orbitales π^* de los nitrilos.¹⁴

Al contrario de la coordinación del tipo (i), la coordinación del tipo (ii) es relativamente menos común y generalmente va acompañada por una disminución muy grande en el valor de frecuencia de CN, alrededor de 500cm^{-1} . Entre los complejos que tienen la coordinación tipo (ii), están aquellos complejos con nitrilos que además tienen metallocenos como ligantes [$\text{MCp}_2(\eta^2\text{-NCMe})$], donde el metal

M= Mo, W. Otros donde se usan fosfinas como ligantes, $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-NCMe})(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$, además de que no hay preferencia por el tipo de nitrilo alifático o aromático ya que se ha reportado el complejo $[\text{IrCp}(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-NCAr})]$, donde $\text{Ar} = \text{ClC}_6\text{H}_4$.

El tipo de coordinación (iii) es también poco común y es encontrada en interacciones de nitrilos con sistemas di o polinucleares, se ha reportado en complejos del tipo cúmulo y en algunos complejos de níquel (0), $[\text{Ni}(\text{NCPh})(\text{PPh}_3)]_4$.¹⁴

2.3.- REACCIONES DE NITRILOS COORDINADOS A METALES DE TRANSICIÓN

La química de reacciones de los nitrilos, R-CN, donde R es un grupo orgánico, con metales de transición es amplia, ya que los nitrilos coordinados a un centro metálico pueden realizar diferentes reacciones como: reacciones de inserción, reacciones acopladas entre un nitrilo y un fragmento metálico insaturado, o entre dos nitrilos, reacciones de reducción para formar aminas, reacciones de ataque nucleofílico y ataque electrofílico. Todo esto es a consecuencia de la coordinación de los nitrilos a centros metálicos, lo cual provoca un cambio en la nucleofilidad o electrofilidad del ligante coordinado.¹⁴

2.3.1.- REACCIONES DE INSERCIÓN

La inserción de un enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ de un organonitrilo, RCN, en un enlace σ del M-R', no es un proceso común, pero se ha estudiado que ocurre con centros metálicos

deficientes de electrones, en particular con metales del bloque f, los cuales polarizan el triple enlace del $C\equiv N$, de esta forma facilita la transferencia del grupo alquilo. La inserción de RCN ($R = Me, n\text{-Pr}, t\text{-Bu}, Ph$) en un enlace carbono-actínido, donde el metal actínido puede ser U o Th que esté formando un metalaciclo de 4 miembros da un anillo de seis miembros (ver figura 2.3.1.1).

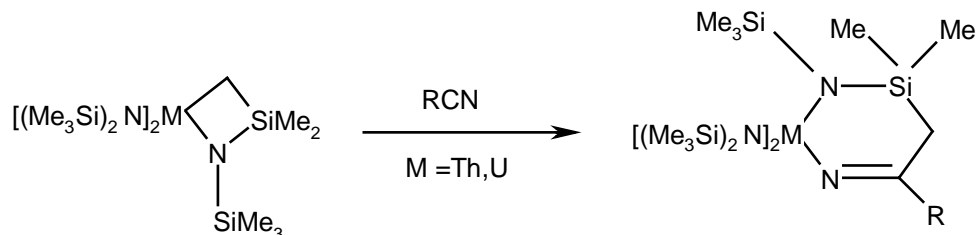


Figura 2.3.1.1.- Reacción de inserción de nitrilos a un enlace carbono-actínido.¹⁴

La reacción de nitrilos con complejos de tipo carbeno, procede de acuerdo a la electrofilia o nucleofilia del carbeno y la naturaleza del grupo R del nitrilo, una reacción de inserción de organonitrilos RCN ($Me, Ph, iPr, tBu, CH_2Ph, p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$), en el enlace $M-C$ de un carbeno tipo Fisher $[Cr\{C(OMe)R'\}(CO)_5]$ ($R' = Ph, Me$) se reporta que da buenos rendimientos del complejo carbeno iminoalquilimidato (figura 2.3.1.2). Los complejos del tipo iminocarbeno pueden formar imidazoles en alto rendimiento.¹⁴

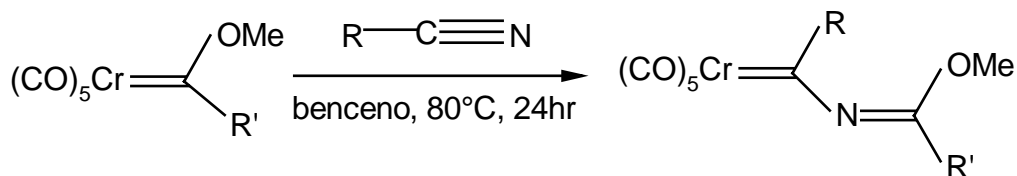


Figura 2.3.1.2.- Reacción de inserción de nitrilos a carbenos.¹⁴

Además de las inserciones de nitrilos a enlaces $M-C$, también pueden insertarse en enlaces $M-H$ (reacciones de hidrometalación), este tipo de inserciones son pocas en complejos mononucleares, pero más comunes con complejos

dinucleares o complejos tipo cúmulo. Una reacción de inserción de este tipo es la de la reacción de RCN (R =Me, Ph) con $[\text{CpZr}(\text{H})\text{Cl}]$, para dar $[\text{CpZrCl}\{\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}]$ (figura 2.3.1.3).

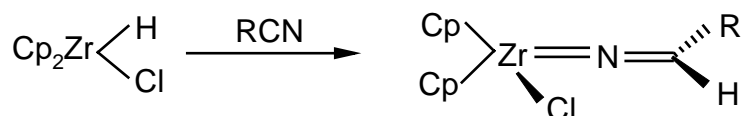


Figura 2.3.1.3.- Reacción de inserción de nitrilos a enlaces M-H.¹⁴

2.3.2.- REACCIONES QUE INVOLUCRAN ENLACES METAL-X (X = O,S)

Los nitrilos reaccionan con complejos que tienen un enlace M-O, o M-S, como lo hacen con un complejo oxozirconoceno y sulfidozirconoceno que con benzonitrilo forman metalaciclos de seis miembros, para lo cual primero forman un azaoxametalacilo seguido por una inserción de un segundo nitrilo en el enlace Zr-N (figura2.3.2.1).¹⁴

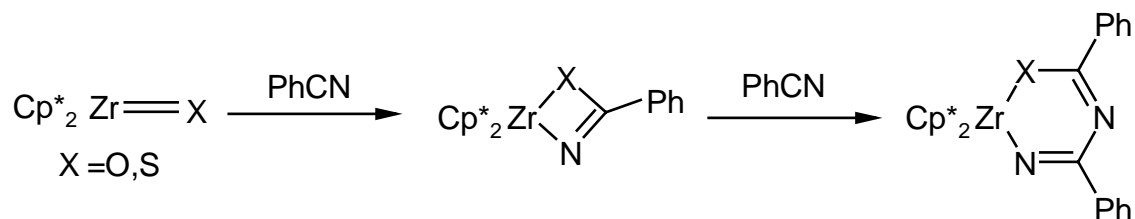


Figura 2.3.2.1.- Reacción de benzonitrilo con un complejo tipo oxo o sulfuro.¹⁴

2.3.3.- REACCIONES ACOPLADAS

Un aspecto importante de la reactividad de los nitrilos es el acoplamiento (acoplamiento reductivo, que comienza con la oxidación del metal) reacción que involucra un nitrilo y una molécula orgánica insaturada (alqueno o alquino) o dos ligantes nitrilos que dirigen a la formación de un nuevo enlace C-C, estas

reacciones acopladas involucran también metales de transición y además tienen rutas convenientes para formar productos orgánicos útiles, así como polifuncionalizar compuestos aromáticos y relacionan productos derivados de metalaciclos y diaminas vecinales. Estas reacciones de acoplamiento proceden por la formación inicial de una imina metalacíclica, la cual posteriormente puede reestructurarse o dimerizarse.

La reacción de $[\text{TiCp}^*(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ con un equivalente de nitrilo produce la metalacicloimina, la cual está en equilibrio con la metalacicloenamina (figura 2.3.3.1).¹⁴

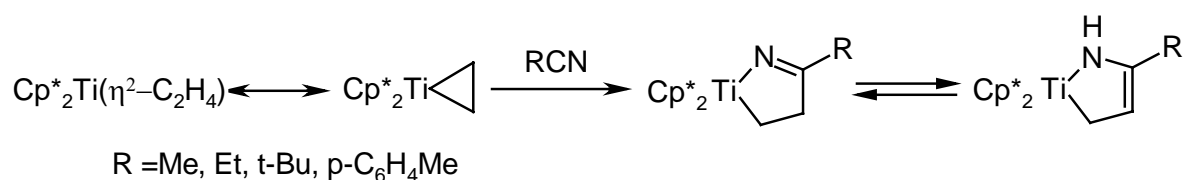


Figura 2.3.3.1.-Formación de metalocicloiminas.¹⁴

2.3.4.- REDUCCIÓN A AMINAS

Otra reacción importante de nitrilos es la reducción para formar las correspondientes aminas, para lo cual se pueden utilizar diferentes agentes reductores, como hidrógeno molecular, alcóxidos e hidruros. Se han hecho este tipo de reacciones en catálisis homogénea ya que la hidrogenación de nitrilos es fácil, se han reportado formación de aminas primarias con hidrógeno presurizado con cúmulos de níquel, con complejos de paladio (II), la hidrogenación de PhCN y CF₃CN con cúmulos de Ru y Os muestran que es posible la hidrogenación completa del enlace CN debido a la coordinación del nitrógeno con dos centros metálicos (ver figura 2.3.4.1).¹⁴

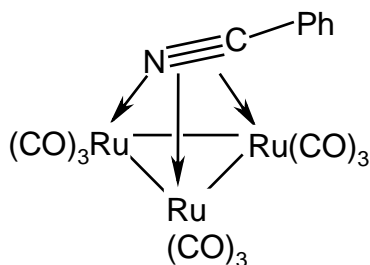


Figura 2.3.4.1.-Coordinación de PhCN con el cúmulo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.¹⁴

La conversión de acetonitrilo a etilamina resulta cuando $[\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{triars})]^{2+}$ (triars= $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_2$) es tratado con NaBH_4 en MeOH para formar $[\text{RuH}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Me})_2(\text{triars})]^+$. Para la formación de la amina se considera como paso inicial el ataque nucleofílico del H^- al átomo de C del nitrilo, el cual está activado por la coordinación de un centro metálico electroattractor, después la adición repetitiva de un hidruro al carbono β y posteriormente un protón al átomo de nitrógeno para dar el complejo con etilamina (figura 2.3.4.1).¹⁴

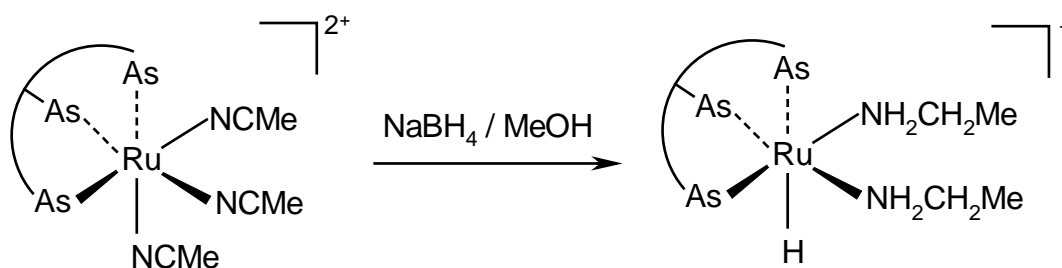


Figura 2.3.4.1.- Reducción de nitrilos a aminas, con $[\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{triars})]^{2+}$.¹⁴

mono y bis imido ester cis y trans-[PtCl₂(NCPH){HN=C(OMe)Ph}] y cis y trans-[PtCl₂{HN=C(OMe)Ph}₂], en el ligante imidoéster está presente las conformaciones Z y E correspondientes a la adición cis y trans del alcohol al triple enlace del CN (figura 2.3.5.2).¹⁴

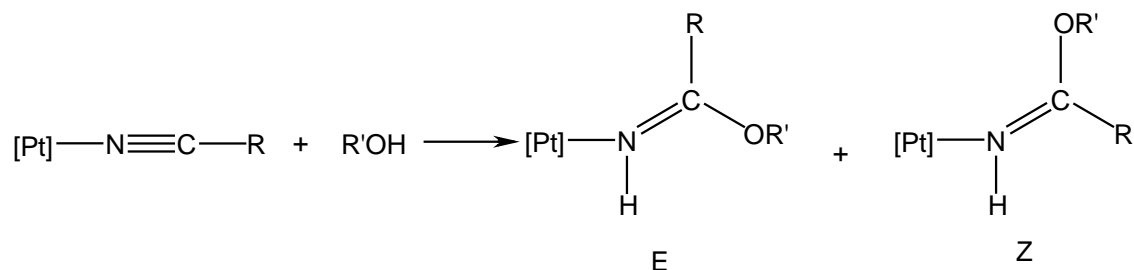


Figura 2.3.5.2.- Reacción de ataque nucleofílico de alcoholes a nitrilos.¹⁴

En el caso de la aminas, para el complejo [cis-diclorobis(benzonitrilo)platino(II)], se ha hecho el estudio con diferentes nitrilos y se ha reportado que la reacción de n-butilamina con cada nitrilo utilizado tiene el siguiente orden de reactividad: PhCN > p-CH₃C₆H₄ > m-CH₃C₆H₄CN > o-CH₃C₆H₄CN, ya que la disminución de reactividad del p-toluenonitrilo con respecto al benzonitrilo se atribuye al efecto inductivo positivo de este grupo el cual puede reducir la carga positiva del átomo de carbono del nitrilo por lo tanto hacerlo menos susceptible a ataques nucleofílicos, en el caso del meta y orto-toluenonitrilo el efecto estérico es lo que los hace menos reactivos.

Las reacciones de nitrilos coordinados con nucleófilos apróticos como carbaniones e iones azida forman metalaciclos y heterociclos derivados de igual forma, es decir, de un ataque al carbono del nitrilo.¹⁴

La conversión de organonitrilos a tetrazolatos ha sido estudiada con diferentes complejos metálicos, y esto ocurre por un ataque nucleofílico del ion azida al nitrilo coordinado, la formación de tetrazolatos con complejos de Co (III) y Ni (II) se favorece con nitrilos deficientes de electrones comparado con nitrilos ricos en electrones, para $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NCR})]^{3+}$ (R= Ph,Me) se ha encontrado que el benzonitrilo es mas reactivo que el acetonitrilo. Una característica de estas reacciones que forman tetrazolatos es que el complejo enlazado al átomo de N-1 que se forma inicialmente se isomeriza al isómero mas estable que es donde el complejo se enlaza al átomo de N-2 (figura2.3.5.3).¹⁴

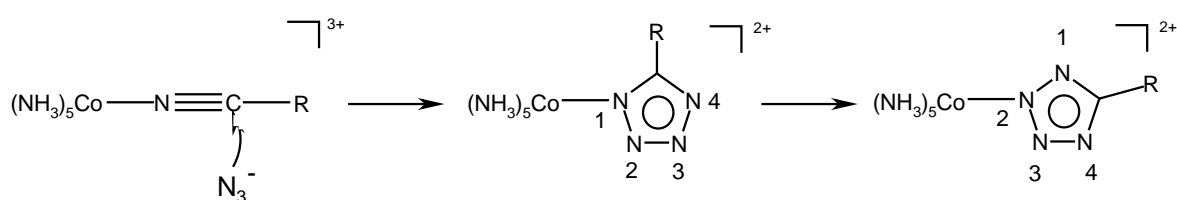


Figura 2.3.5.3.- Formación de tetrazolatos.¹⁴

2.3.6.- ATAQUE ELECTROFÍLICO

Aunque los nitrilos son relativamente más susceptibles a ataques nucleofílicos, también pueden llevar a cabo ataques electrofílicos, como en el caso de la protonación de Mo (II) en el complejo $[\text{MoCp}_2(\text{MeCN})]$ donde el nitrilo está enlazado η^2 , y con $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ en MeCN resulta la doble protonación Mo (IV) en el complejo $[\text{MoCp}_2(\text{NCMe})(\text{NH}=\text{CHMe})][\text{BF}_4]_2$.

El mecanismo de la reducción del ligante η^2 -MeCN por un protón ácido (ver figura2.3.6.1), puede involucrar una protonación del metal seguido por la migración

del hidrógeno al triple enlace del CN, el resultado es la reducción de acetonitrilo a la imina correspondiente y el molibdeno es oxidado de Mo (II) a Mo (IV).

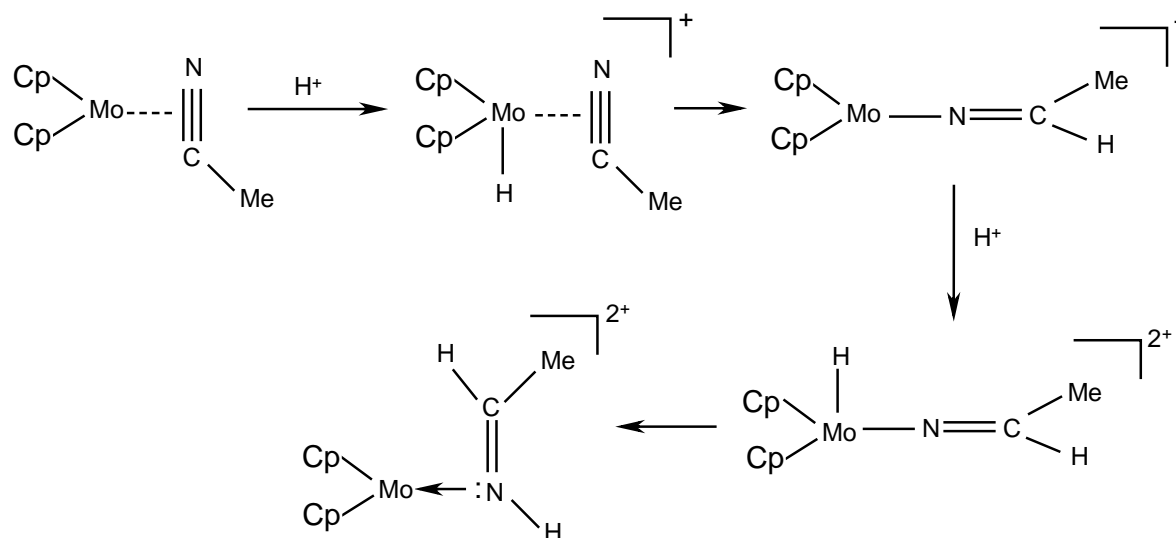


Figura 2.3.6.1.- Mecanismo propuesto para la reducción del ligante η^2 -MeCN.¹⁴

2.4.- HIDRÓLISIS DE NITRILOS MEDIADA POR METAL Y CATALIZADA POR METAL

En los años recientes la hidrólisis de nitrilos se puede llevar a cabo mediada por un metal y catalizada por un metal. La hidrólisis mediada por metal, es aquella que se realiza en condiciones estequiométricas y no hay regeneración del metal; la hidrólisis catalizada por metal se realiza en condiciones catalíticas y con regeneración del metal.²

2.5.- FACTORES QUE AFECTAN LA HIDRÓLISIS DEL ENLACE M-CN

2.5.1.- ATAQUE NUCLEOFÍLICO

Como ya se mencionó en la sección 2.3.5 un centro metálico refuerza la electrofilia del nitrilo, así enlazado con un complejo dinuclear (I) o sin enlace M-M (II), el

segundo metal facilita la desprotonación del agua coordinada, dirigiéndose a un metal ligado al hidróxido que sirve como un nucleófilo intramolecular (figura 2.5.1.1). La interacción cooperativa entre los dos metales vecinos en complejos dinucleares (I o II) resulta en una hidratación fácil de nitrilos (y estabilización de ligantes amido/amidatos). Sin embargo, se incrementa significativamente la hidratación de especies RCN cuando el RCN y el $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ ocupan posiciones adyacentes a un solo metal (III), e incluso cuando RCN y $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ están coordinados a dos centros metálicos que no están unidos entre sí (IV).²

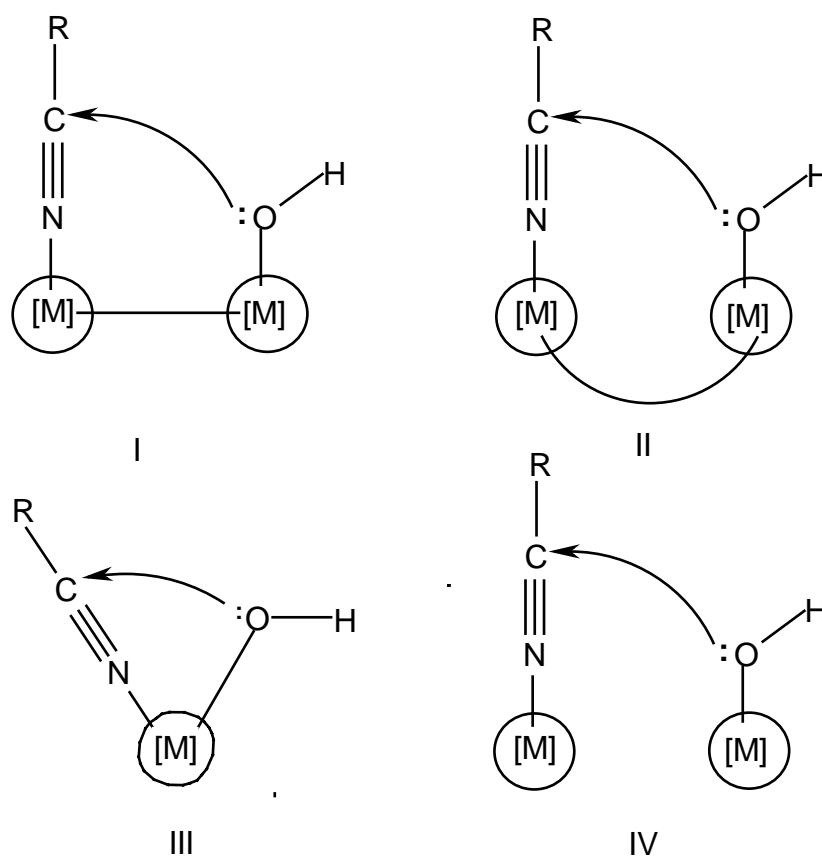


Figura 2.5.1.1.- Ataque nucleofílico de nitrilos por OH^- .²

2.5.2.- NATURALEZA DEL CENTRO METÁLICO

La aceleración de la hidrólisis de nitrilos ha sido estudiada por una gran variedad de metales, y la primera aproximación es que, el efecto catalítico depende del estado de oxidación del metal, así para metales trivalentes el valor de aceleración es alto, para $\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5$ refuerza el valor de hidratación de MeCN a acetamida en 10^6 , mientras que $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5$ a 10^8 , en cambio $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$ no tiene ningún efecto, quizás esto sea por la retrodonación del Ru (II) hacia el nitrilo lo que tienen como consecuencia un incremento en densidad electrónica sobre el carbono del nitrilo lo que lo hace menos electrófilo.

Tradicionalmente se ha propuesto el efecto de la carga del estado de oxidación del complejo, a mayores estados de oxidación se tiene una mayor activación del complejo para la hidrólisis de los nitrilos. La posición del metal en la tabla periódica también influye en la reactividad, ya que para el complejo $[\text{M}(\text{NH}_3)_5(\text{NCPh})]^{3+}$ (M= Co, Rh, Ir). La reactividad del complejo incrementa el siguiente orden: $\text{Co}(\text{III}) > \text{Rh}(\text{III}) > \text{Ir}(\text{III})$.²

3.- ANTECEDENTES DE ACTIVACIÓN DE NITRILOS CON METALES DE TRANSICIÓN

3.1.- ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-CN EN NITRILOS

Pocos ejemplos son conocidos de reacciones de adición oxidativa de aril cianuros. Ya que el enlace C-CN es considerado no reactivo ^{15a}, debido a su alta energía de disociación (128 kcal /mol promedio para un sp³).^{15b}

En el caso de activación del enlace C-CN en nitrilos, el grupo de Millar ¹⁶ ha publicado algunos ejemplos relevantes de activación de benzonitrilo mediante un complejo de níquel para la obtención de materiales útiles, tales como bifenilos sencillos y bifenilos asimétricos que son importantes a nivel industrial (ver figura 3.1.1).

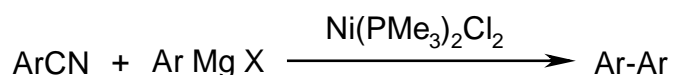


Figura 3.1.1.- Activación del enlace C-CN con [Ni(PMe₃)₂Cl₂].¹⁶

Entre los complejos utilizados para la activación de nitrilos, el grupo de Yamamoto¹⁵ ha reportado una reacción de adición oxidativa mediante el complejo Ni(cod)(bpy), el cual contiene ligantes neutros que lo hacen rico en densidad electrónica, lo que ocasiona una fácil disociación del ligante 1,5-ciclooctadieno en disolución a abrir sitios altamente reactivos (ver figura 3.1.2).

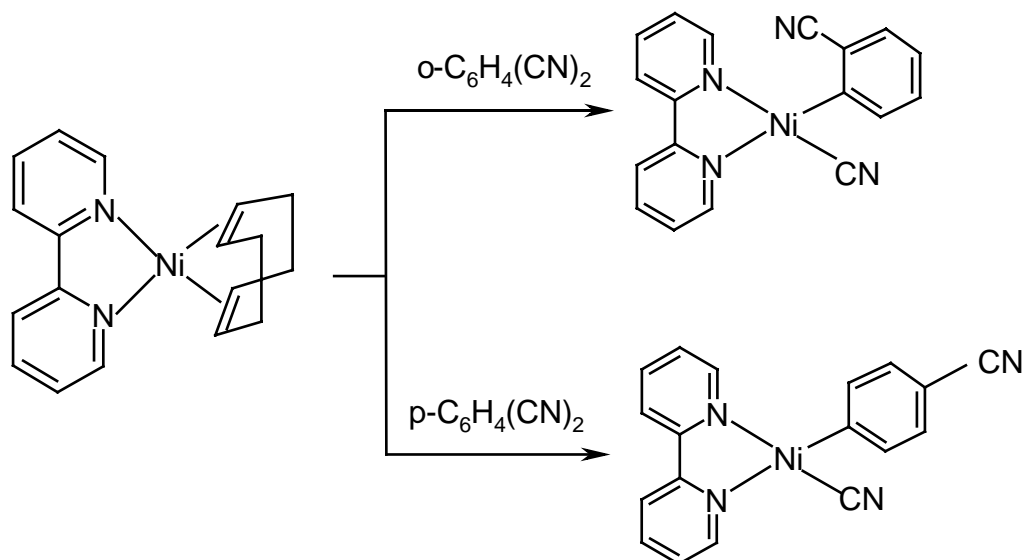


Figura 3.1.2.- Activación del enlace C-CN con Ni(cod)(bpy).¹⁵

Además de la adición oxidativa de nitrilos, recientemente el mismo grupo ha reportado la eliminación reductiva del C-CN de los complejos $[\text{Ni}(\text{CN})(o\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{bpy})]$ y $[\text{Ni}(\text{CN})(p\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{bpy})]$ formados en la reacción 3.1.1, que al reaccionar con acrilonitrilo forman nuevamente el nitrilo de partida y el complejo Ni(bpy) (ver figura 3.1.3).¹⁷

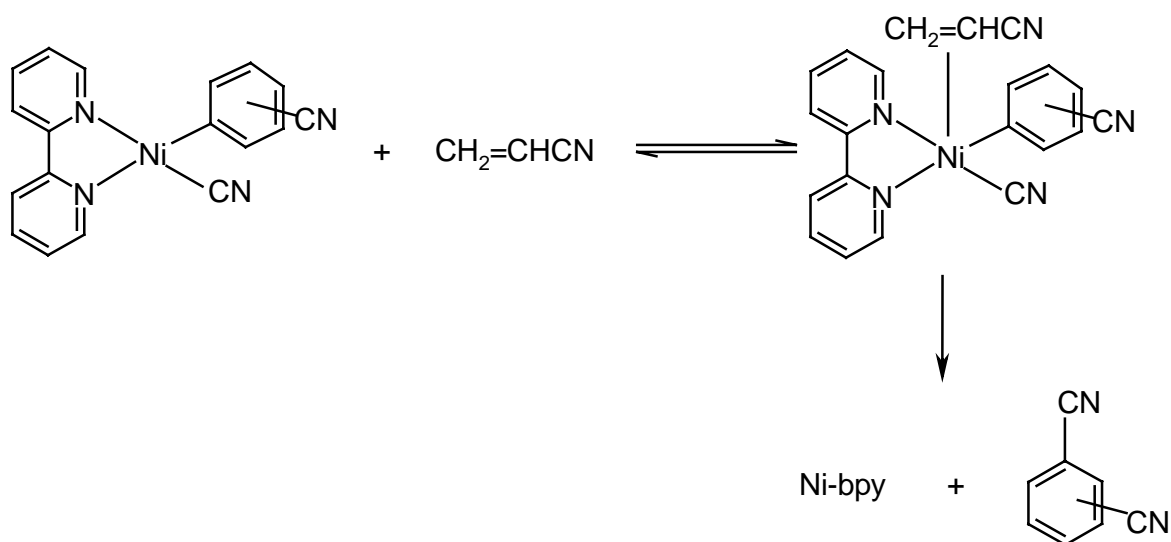


Figura 3.1.3.- Eliminación reductiva de $[\text{Ni}(\text{CN})(o\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{bpy})]$

y $[\text{Ni}(\text{CN})(p\text{-C}_6\text{H}_4)(\text{bpy})]$.¹⁷

3.1.1.- ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-CN CON [(dippe)Ni(μ -H)]₂

El dímero de níquel [(dippe)Ni(μ -H)]₂ ha sido reportado por el grupo de Jones ¹⁸ en reacciones de ruptura del enlace C-S en una variedad de tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sirve como un modelo para reacciones de hidrodeshidrosulfuración.

Recientemente nuestro grupo de trabajo ¹⁹ informó que este dímero de níquel sirve como una fuente del fragmento de níquel (0), “[dippe)Ni]”, el cual reacciona con una variedad de nitrilos aromáticos, a través de una coordinación π del enlace del C=C y C \equiv N.

Para 2-cianoquinolinas las cuales dirigen la adición oxidativa del enlace C-CN, 3-cianoquinolinas reaccionan similarmente. En la 2-cianoquinolina se forma mayoritariamente el complejo η^2 -nitrido, pero esta en equilibrio con el complejo η^2 -areno a temperatura ambiente, transformándose posteriormente a un derivado de níquel (II) el complejo [(dippe)Ni(CN)(2-quinolinil)]. En el caso de la 3-cianoquinolina solo se forma un complejo η^2 -C=C, el cual posteriormente con un poco de calentamiento (50°C) da el complejo de adición oxidativa [(dippe)Ni(CN)(3-quinolinil)] (figura 3.1.1.1).

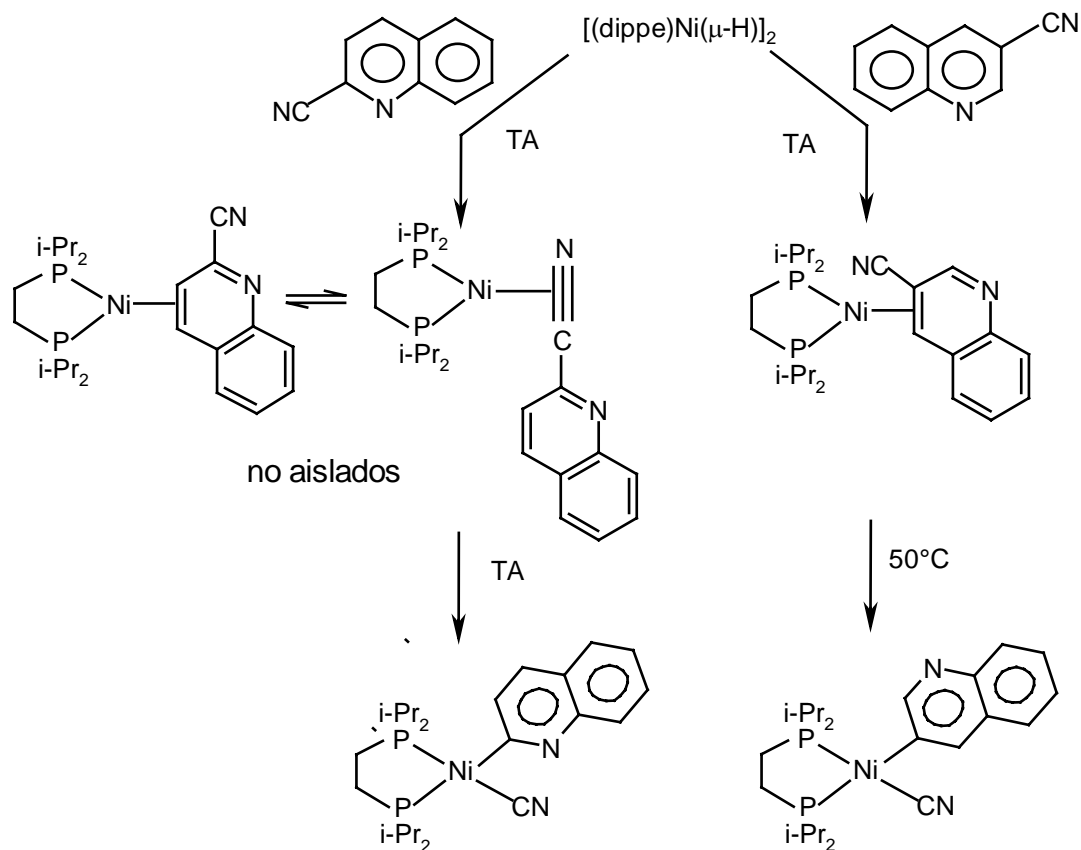


Figura 3.1.1.1.- Formación del complejo de adición oxidativa en 2-,3-cianoquinolinas con $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$.¹⁹

Para comparar si la escisión del enlace aril-CN era específico de quinolinas, se probó con monociclos análogos como 2-,3-, y 4-cianopiridinas que reaccionan inicialmente formando el complejo η^2 -nitrilo y posteriormente se da la adición oxidativa del C-CN formando el derivado de níquel (II) en los tres isómeros (figura 3.1.1.2).

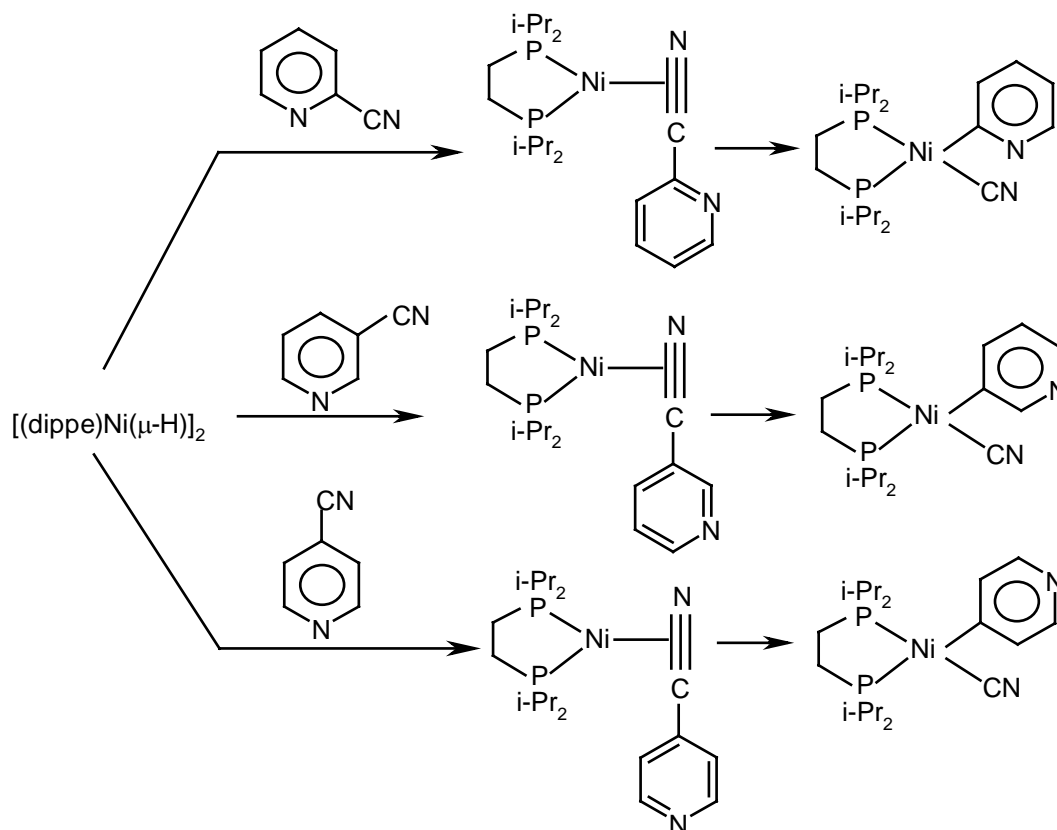


Figura 3.1.1.2.- Formación del complejo de adición oxidativa en 2-,3-, y 4-cianopiridinas usando $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.¹⁹

En el caso del benzonitrilo reacciona con $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ en THF- d_8 para formar el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCPh})]$ el cual lentamente es convertido a $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(\text{Ph})]$ a temperatura ambiente, sin embargo, estos complejos están en equilibrio, la constante de equilibrio es cercana a 1 a 91°C y la proporción de ambos complejos es dependiente de la temperatura. (figura 3.1.1.3).

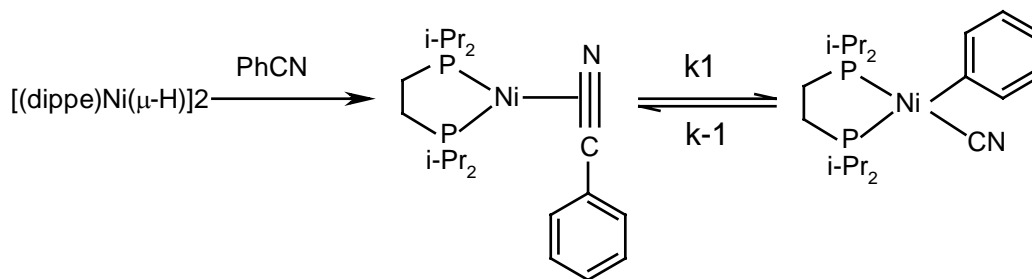
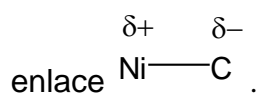


Figura 3.1.1.3.- Formación de los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCPh})]$ y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(\text{Ph})]$ en benzonitrilo usando $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.¹⁹

Reacciones similares de benzonitrilo se hicieron con sustituyentes en la posición para del benzonitrilo ($p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CN}$), donde $X = \text{NH}_2, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{F}, \text{COOCH}_3, \text{CF}_3, \text{CN}$, los estudios de una grafica de Hammett indican una carga negativa en el carbono ipso del aromático, consistente con la naturaleza organometálica de este



También se informó por nuestro grupo que la reacción con tereftalonitrilo forma el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CN})]$, este complejo con calentamiento forma el derivado de níquel (II), donde el enlace C-CN se adiciona al centro metálico, pero si al complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{CN})]$ se le adiciona otro equivalente del dímero de níquel se logra la doble coordinación del níquel al enlace C-N (figura 3.1.1.4).¹⁹

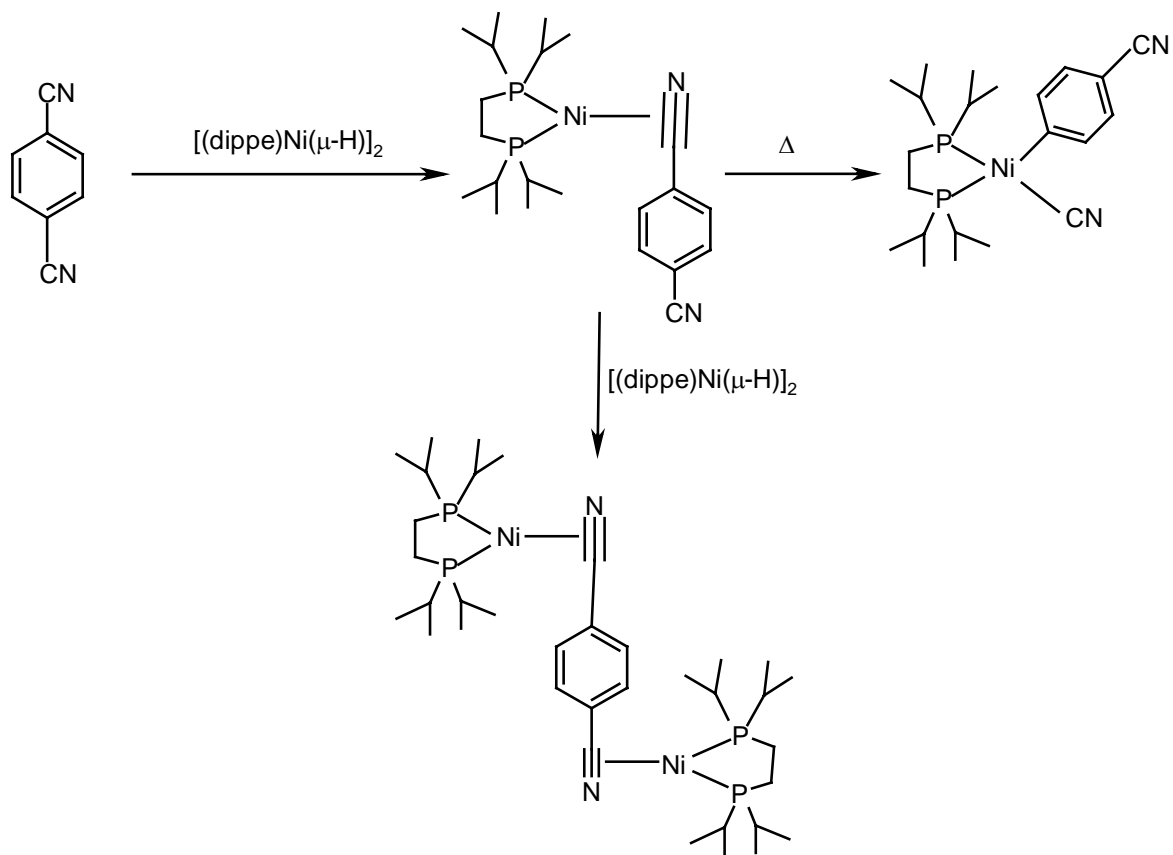


Figura 3.1.1.4.- Activación del enlace C-CN en tereftalonitrilo usando $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$.¹⁹

En el caso de nitrilos alifáticos²⁰, este complejo $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$ reacciona con ellos para formar, de la misma forma que con nitrilos aromáticos, los complejos del tipo $[(dippe)Ni(\eta^2-RCN)]$, donde R= Me, Et, Pr, i-Pr, t-Bu, ciclopropilo, ciclobutilo y adamantilo. Estos nitrilos forman el producto de adición oxidativa $[(dippe)Ni(Me)(CN)]$ en condiciones fotoquímicas, a excepción del acetonitrilo que también lo forma en condiciones térmicas. En estas reacciones se observa que hay β -eliminación de productos y desproporción, mediante la cual se da la formación del complejo $[(dippe)Ni(CN)_2]$. Con ácidos de Lewis, se inhibe la

escisión del enlace C-CN, ya que con BPh_3 el acetonitrilo forma el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-MeCNBPh}_3)]$. Todas estas reacciones se muestran en la figura 3.1.1.5.²⁰

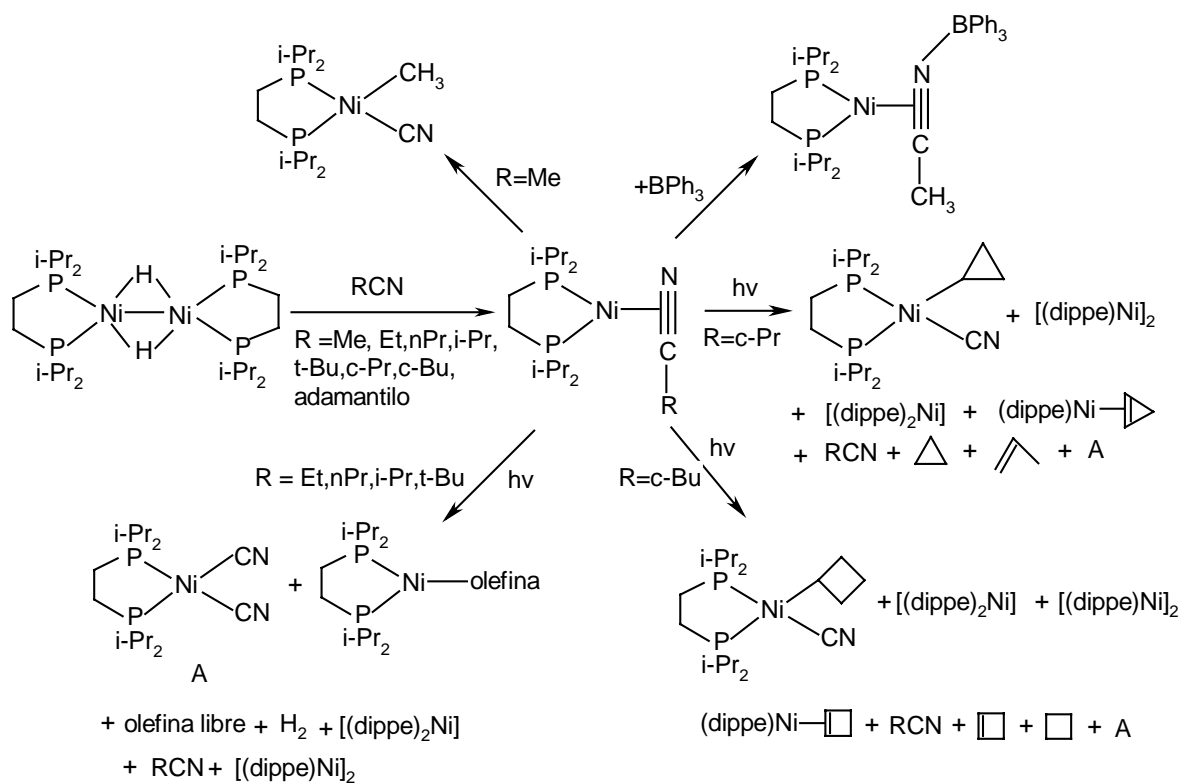


Figura 3.1.1.5.- Activación del enlace C-CN en nitrilos alifáticos con



3.2.-REACCIONES DE HIDRATACIÓN DE NITRILOS CON COMPLEJOS METÁLICOS

3.2.1- HIDRATACIÓN CATALÍTICA DE BENZONITRILO Y ACETONITRILO USANDO NÍQUEL (0).

Recientemente nuestro grupo de trabajo ha informado la hidratación catalítica de benzonitrilo y acetonitrilo, la cual ocurre bajo condiciones térmicas usando un complejo de níquel (0) del tipo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$, donde R= fenilo o metilo. Alternativamente, los complejos pueden ser preparados in situ por la reacción directa del precursor $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ con el correspondiente nitrilo. Esta reacción ocurre en fase homogénea, y es comprobada por experimentos con gota de mercurio, produciéndose la acetamida y benzamida correspondientes (ver figura 3.2.1).

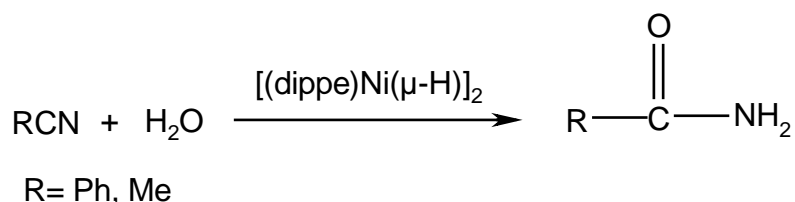


Figura 3.2.1.- Reacción de hidratación de PhCN y MeCN con $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.²¹

La hidratación de benzonitrilo y acetonitrilo usando complejos análogos de $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$, como $[(\text{dtbpe})\text{NiH}]_2$ y $[(\text{dicype})\text{NiH}]_2$, también se logra pero el rendimiento al usar estos dos complejos es menor que con $[(\text{dippe})\text{NiH}]_2$, ya que los sustituyentes (diterbutilo y dicitclohexilo) del ligante fosfina son mas voluminosos y hay menor reactividad del dímero por impedimento estérico.

El mecanismo sugerido para la hidratación de nitrilos por el catalizador Ni(0) $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$, se ilustra en la figura 3.2.1.1, donde el complejo de níquel (0) reacciona con el agua para formar aductos de agua, que se reestructuran para formar el complejo imino hidroxiprotonado, posteriormente la imina se tautomeriza para formar la amida correspondiente que se descoordina del complejo de níquel (0) y se libera la amida libre con la regeneración de la especie catalítica $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$.²¹

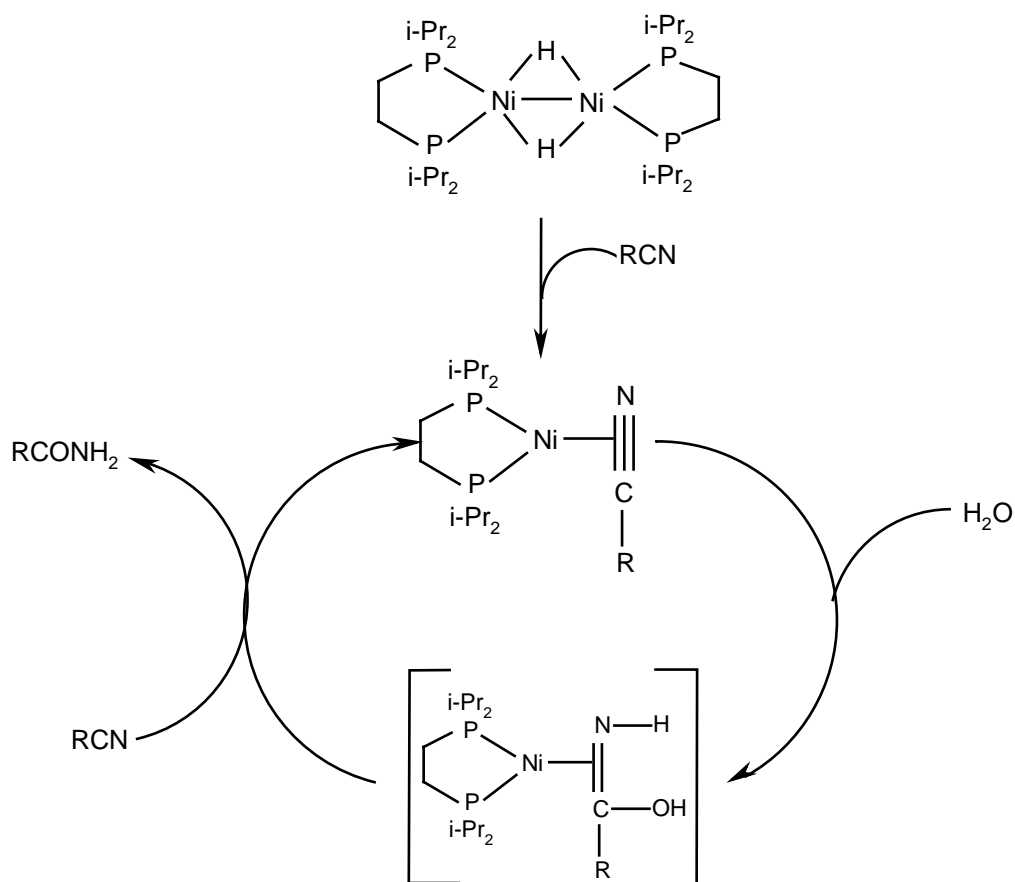


Figura 3.2.1.1.- Propuesta mecanística de hidratación de nitrilos usando complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCR})]$.²¹

3.2.2.-HIDRATACIÓN DE NITRILOS CON COMPLEJOS METÁLICOS EN FASE HOMOGÉNEA

El grupo de Ghaffar y Parkins ³ ha reportado la hidratación en fase homogénea de acetonitrilo, acrilonitrilo y benzonitrilo, con un complejo de platino [PtH(PMe₂OH)(PMe₂O)₂H] (ver figura 3.2.2.1) donde el nitrilo correspondiente se coordina η¹ al platino (II), es decir, directamente por el nitrógeno del nitrilo

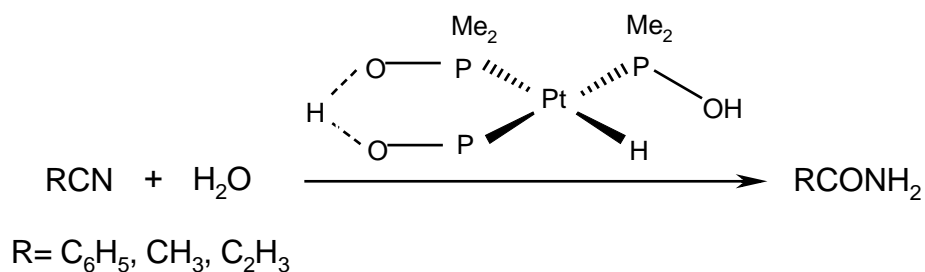
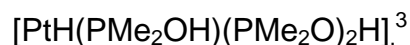


Figura 3.2.2.1.- Reacción de hidratación de nitrilos con



El grupo de Tyler ⁶ ha reportado la hidratación catalítica de nitrilos, por un ataque nucleofílico del grupo OH⁻ sobre el nitrilo coordinado al molibdeno (IV) del complejo [(Me-Cp)₂Mo(η¹-NCR)], para formar el complejo amidato y posteriormente se libera la amida y se regenera la especie catalítica [(Me-Cp)₂Mo(OH)(OH₂)⁺] (ver figura 3.2.2.2).

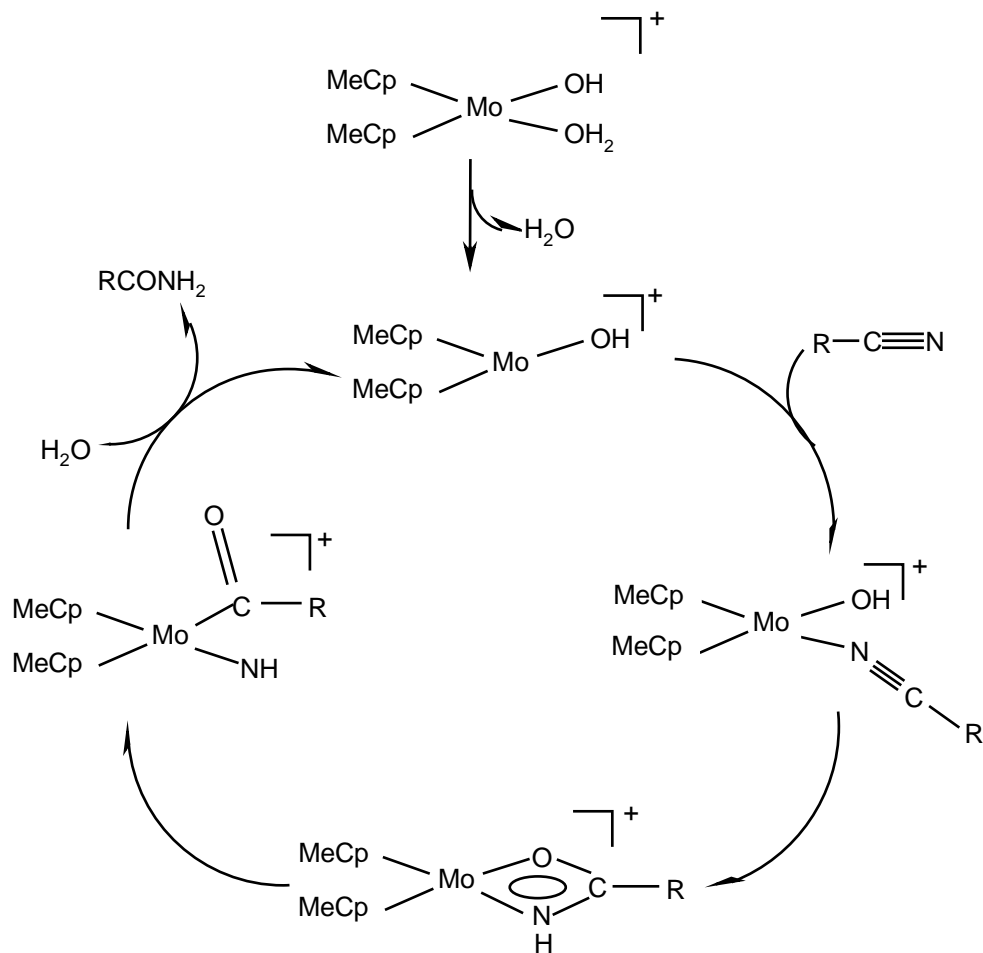


Figura 3.2.2.2.- Propuesta mecanística de hidratación de nitrilos usando el complejo $[(Me-Cp)_2Mo(OH)(OH_2)]^+$.⁶

Estudios cinéticos¹⁰ para la hidratación de nitrilos usando complejos de Pd (II) con ligantes aquo han demostrado que estos complejos se coordinan η^1 -nitrilo (ver figura 3.2.2.3). En todos estos ejemplos el estado alto de oxidación del metal determina la preferencia de la η^1 -coordinación de nitrilos.

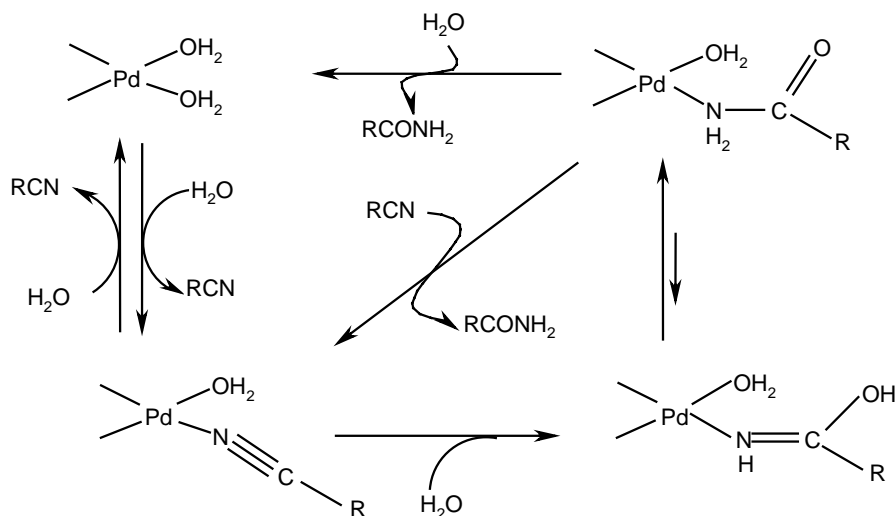


Figura 3.2.2.3.- Propuesta mecanística de hidratación de nitrilos usando complejos de Pd (II) con ligantes aquo.¹⁰

3.2.3.-HIDRATACIÓN DE NITRILOS CON COMPLEJOS METÁLICOS EN FASE HETEROGÉNEA.

El grupo de Mizuno¹ ha reportado la hidratación de nitrilos a amidas, usando como catalizador al hidróxido de rutenio ($\text{Ru}(\text{OH})_x$) soportado sobre alúmina (figura 3.2.3.1).

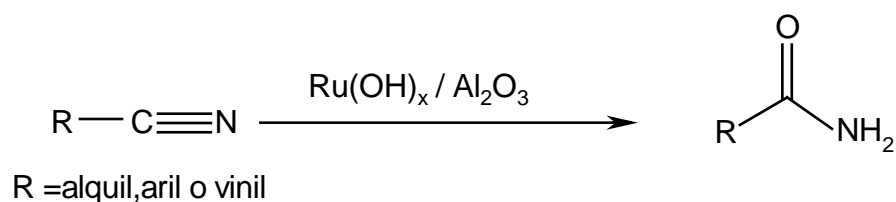


Figura 3.2.3.1- Hidratación de nitrilos usando el catalizador $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.¹

Se ha probado que este catalizador tiene una alta actividad catalítica y selectividad para la hidratación de benzonitrilo para dar benzamida, con una conversión >90% y no cataliza la hidratación de benzamida para formar el correspondiente ácido benzoico. Comparando la reactividad de este catalizador con otros catalizadores

heterogéneos de rutenio como RuO_2 , $\text{Ru}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{RuCl}_2)_2\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; y con algunos homogéneos como $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, y $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$, se ha comprobado que los catalizadores antes mencionados son inactivos para la reacción de hidratación de benzonitrilo.

Este catalizador heterogéneo $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha reaccionado con varios nitrilos que contienen heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre para formar la correspondiente amida en alto rendimiento.

El mecanismo sugerido por el grupo de Mizuno,¹ se puede dividir en tres pasos (ver figura 3.2.3.2): inicialmente, la coordinación del nitrilo al rutenio (I) para formar (II) (Paso 1). Después, un ataque nucleofílico de la especie hidróxido en (II) sobre el carbono de nitrilo para dar la especie iminolato rutenio (III) o especies de rutenio η^2 -amido (IV) (Paso 2). La regeneración de la especie hidróxido de rutenio (I) procede por el cambio de ligante entre el agua y (III) o (IV) junto con la decordinación de la amida (Paso 3).

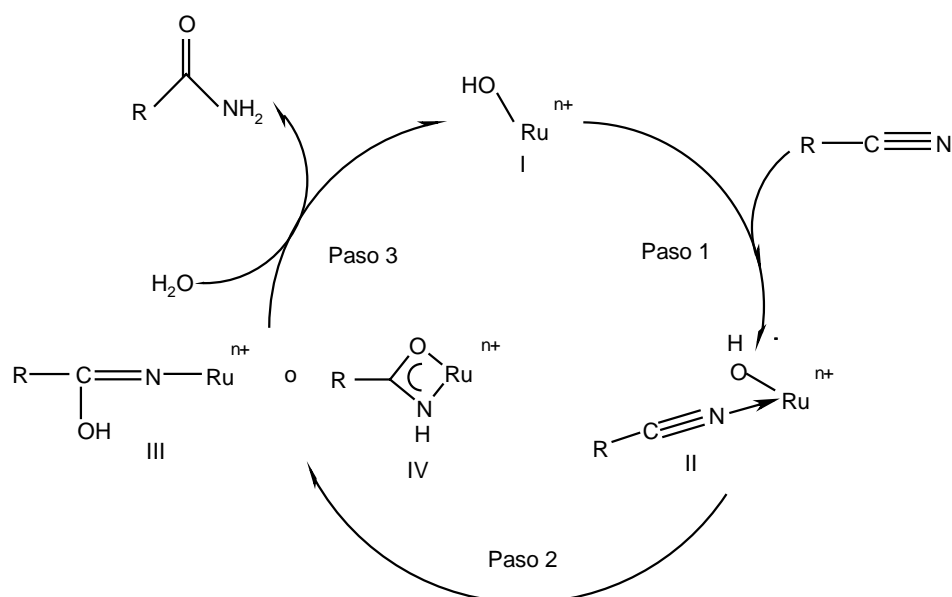


Figura 3.2.3.2.- Mecanismo para la hidratación de nitrilos por $\text{Ru}(\text{OH})_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.¹

El grupo de Sebtí, ²² ha reportado la hidratación de nitrilos a amidas (ver figura 3.2.3.3) mediante un catalizador de nitrato de sodio soportado en fluoroapatita (FAP), este catalizador NaNO_3/FAP ha reaccionado con una variedad de nitrilos aromáticos sustituidos logrando altos rendimientos de las amidas correspondientes.

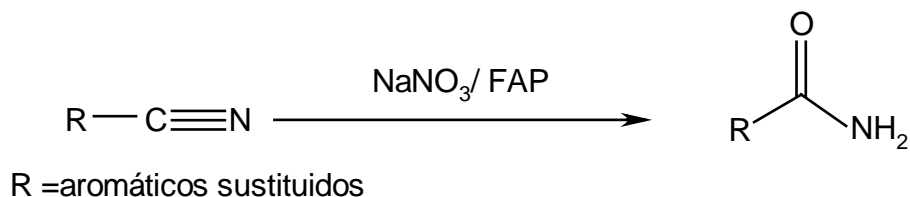


Figura 3.2.3.3- Hidratación de nitrilos usando el catalizador NaNO_3/FAP . ²³

3.3.- HIDRATACIÓN DE DINITRILOS

La hidratación de dinitrilos ha sido estudiada por Balahura y Purcell ² ya que han investigado la hidrólisis de 1,2-dicianobenceno para dar 2-cianobenzamida, el 1,2-dicianobenceno se coordina al complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, forma $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dicianobenceno})]^{3+}$ que en un medio básico da la formación del complejo $[\text{Co}(2\text{-cianobenzamidato})]^{3+}$ (I), este complejo posteriormente cicliza para formar el $[\text{Co}(1\text{-oxo-3-iminoisoindolin-2-il})]^{3+}$ (II), este mismo producto fue generado por el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dicianobenceno})]^{3+}$, otro tipo de transformación del complejo (I) en medio ácido forma la isomerización de la amida al nitrilo enlazado y forma el complejo (V), el mecanismo propuesto para la isomerización es que ocurre por la protonación del grupo amidato del complejo (I) para dar el iminol correspondiente (complejo(III)), el cual mediante un intermediario diimino

(complejo(IV)) es convertido al complejo (V), posteriormente se libera el Co^{3+} y así se obtiene 2-cianobenzamida (VI), (ver figura 3.3.1.).

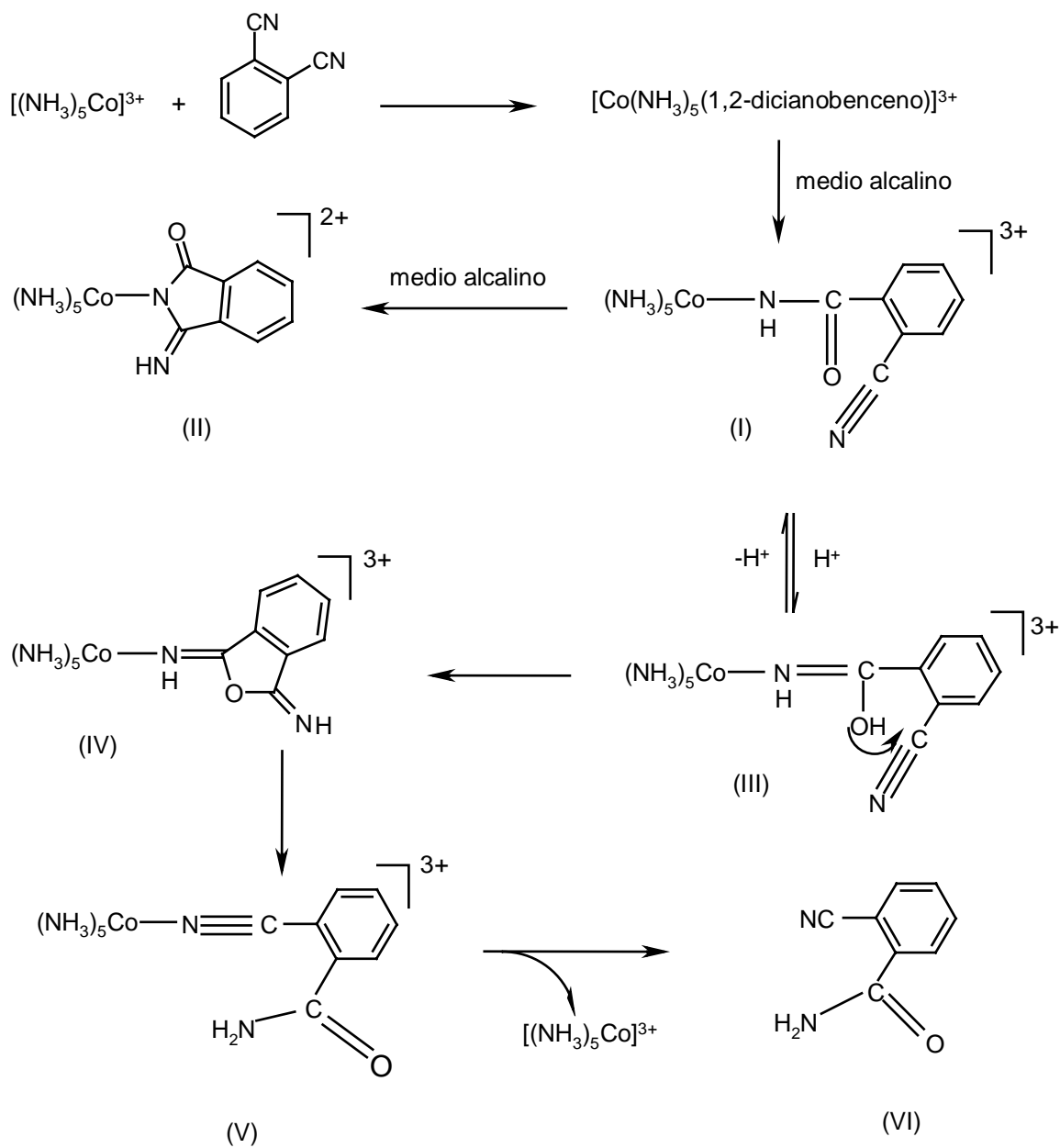


Figura 3.3.1.- Hidratación del complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{1,2-dicyanobenceno})]^{3+}$.

El grupo de trabajo de Tfouni ²³ ha estudiado el acoplamiento de isomerización que ocurre en dinitrilos, así como 4-cianopiridinas, acrilonitrilo, malonitrilo, succinitrilo, fumaronitrilo, 1,4-dicianobenceno y 1,2-dicianobenceno, pero recientemente este grupo de trabajo ha reportado reacciones de los complejos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$. En el caso del $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (A) (ver figura 3.3.2) se oxida y posteriormente se hidroliza para formar el complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]^{2+}$ (B), este complejo al ser reducido dirige dos reacciones, en una se forman 1,4-cianobenzamida (C) y $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ (D), en la otra ocurre una reacción de isomerización del nitrilo enlazado, primero se forma $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bz}(\text{CN})(\text{NH}_2\text{CO}))]^{2+}$ (F) y finalmente se forma $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NC-bz-4-NH}_2\text{C}(\text{O}))]^{2+}$ (E). En el caso del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ reacciona similarmente, se oxida formando $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]^{2+}$, y la amida se isomeriza con el nitrilo seguido por una ciclización intramolecular la cual forma la 2-cianobenzamida y el complejo 3-imino-1-oxo-isoindolino enlazado al nitrógeno exocíclico $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}(\text{C})(\text{HN-C}(\text{O})\text{-2-bz}))]^{3+}$, similarmente como ocurre para el complejo cobalto. Estas reacciones son dependientes del pH, y el medio más ácido incrementa el valor de la constante de reacción.

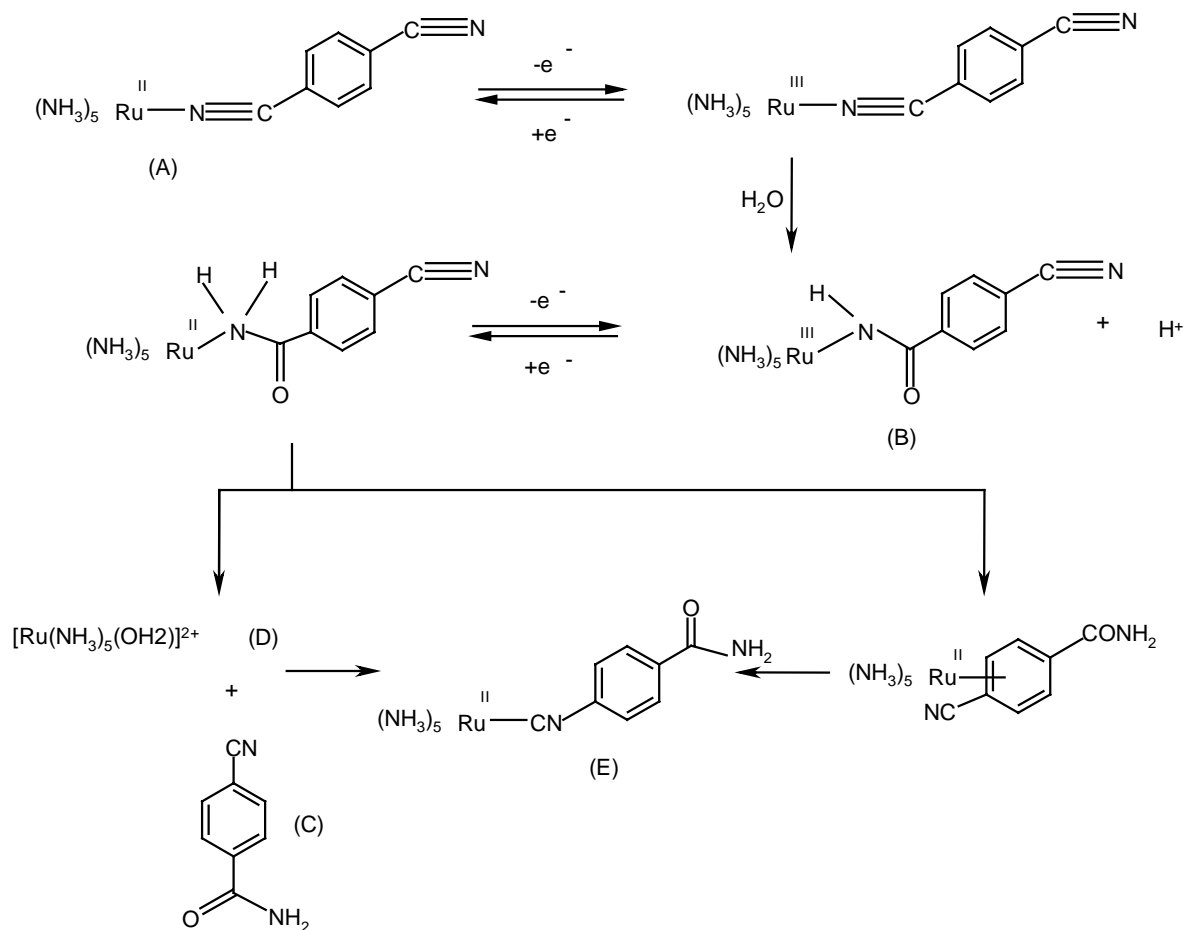


Figura 3.3.2.- Hidratación del complejo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$.²³

3.4.- APLICACIONES DE AMIDAS Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Los productos formados de la hidrólisis de nitrilos, es decir, amidas y ácidos carboxílicos, son importantes a escala de laboratorio y a nivel industrial. Las amidas tienen un amplio rango de aplicación industrial, ya que como se mencionó en la introducción, se utilizan para detergentes, emulsificantes, modificación de viscosidad, lubricidad, propiedades antiestáticas, inhibición de corrosión, mojado, etc.²¹

Una amida muy importante a nivel industrial es la acrilamida ($\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$) ya que este producto es un compuesto químico de gran empleo a nivel industrial porque se utiliza en producción de polímeros, procesos de floculación y flotación.

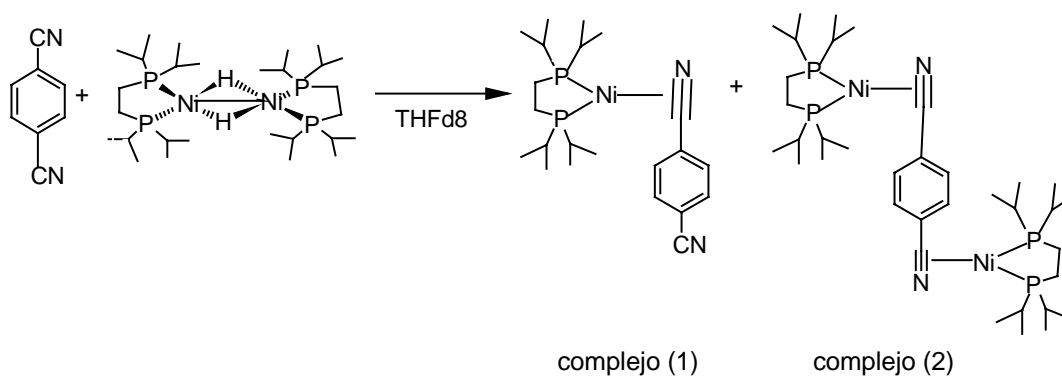
En el caso de los ácidos carboxílicos, el ácido tereftálico es usado principalmente en la fabricación de fibras de poliéster, también se usa en la fabricación de películas de poliéster y en la fabricación de botellas de envases de polietileno tereftalato, también tiene usos en las diferentes aplicaciones en el mercado de alimentos, fabricación de tela, ropa, resinas de ingeniería y en la fabricación de algunos adhesivos.²⁴

4.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

REACTIVIDAD DE 1,4-DICIANOBENCENO

4.1.- ACTIVACIÓN DEL ENLACE C-N PRESENTES EN EL 1,4-DICIANOBENCENO CON $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$

En una relación estequiométrica 1:1, se hace reaccionar $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ con 1,4-dicianobenceno a temperatura ambiente en THF- d_8 , bajo atmósfera de Argón para evitar que el dímero de níquel se oxide (reacción 4.1.1). Se agita y se obtiene una disolución color vino, la cual se caracterizó mediante RMN de ^1H y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$.



Reacción 4.1.1.- Formación de los complejos (1) $[(\text{dippe})\text{Ni}](\eta^2\text{-C,N-1,4-(CN)}_2\text{-benceno})$ y (2) $[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C,N-1,4-(CN)}_2\text{-benceno})$.

Los espectros de RMN ^1H y ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ presentan diversas señales asignadas a una mezcla de los complejos (1) monocoordinado y (2) dicoordinado, en ambos complejos el níquel se coordina η^2 al triple enlace del $\text{C}\equiv\text{N}$, con lo que comprobamos que si es posible la activación de este enlace con el dímero $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.

En el espectro de RMN ^1H (ver figura 4.1.2) se observa que la integración de las señales aromáticas del complejo (2) integra para cuatro protones H^a y para el

complejo (1) también integra para cuatro protones H^b , así se muestra la formación de ambos complejos monocoordinado (1) y dicoordinado (2) en una proporción 1:1 respectivamente.

En la figura 4.1.3 de RMN 1H a temperatura ambiente muestra las señales aromáticas para (1); $^1H, \delta$ (ppm): 7.0-7.6 (dd, 4H, aromático) y para (2); $^1H, \delta$ (ppm): 8.0 (s, 4H, aromático). En la figura 4.1.2 de RMN $^{31}P \{^1H\}$ muestra las señales para (1), $^{31}P \{^1H\} \delta$ (ppm): 77.5 ($^2J_{P-P} = 64\text{Hz}$), 65.7 ($^2J_{P-P} = 64\text{Hz}$) y para (2); $^{31}P \{^1H\}, \delta$ (ppm): 76.8 ($^2J_{P-P} = 67\text{Hz}$), 64.7 ($^2J_{P-P} = 67\text{Hz}$) ambas constantes de acoplamiento de los dos complejos corresponden a un complejo de níquel (0).

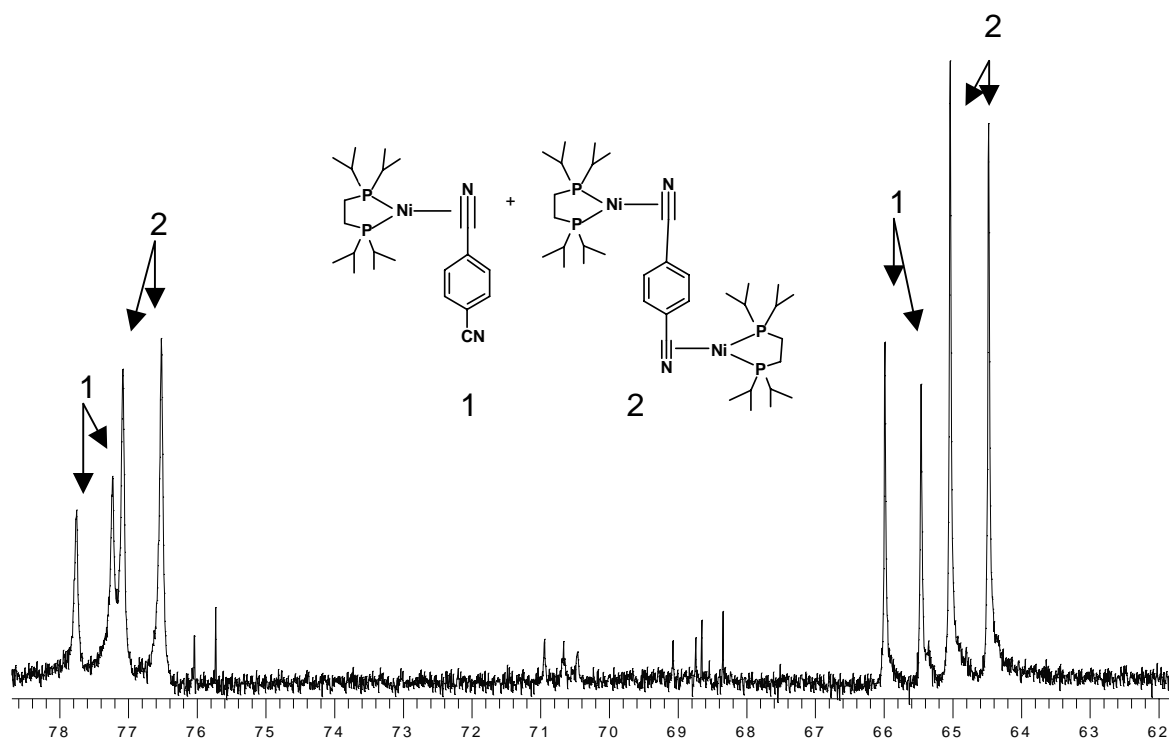


Figura 4.1.2.- Espectro de RMN $^{31}P \{^1H\}$ en $THF-d_8$ de los complejos (1)

[[dippe]Ni](η^2 -C,N-1,4-(CN) $_2$ -benceno) y (2) [[dippe]Ni] $_2$ (η^2, η^2 -C,N-1,4-(CN) $_2$ -benceno).

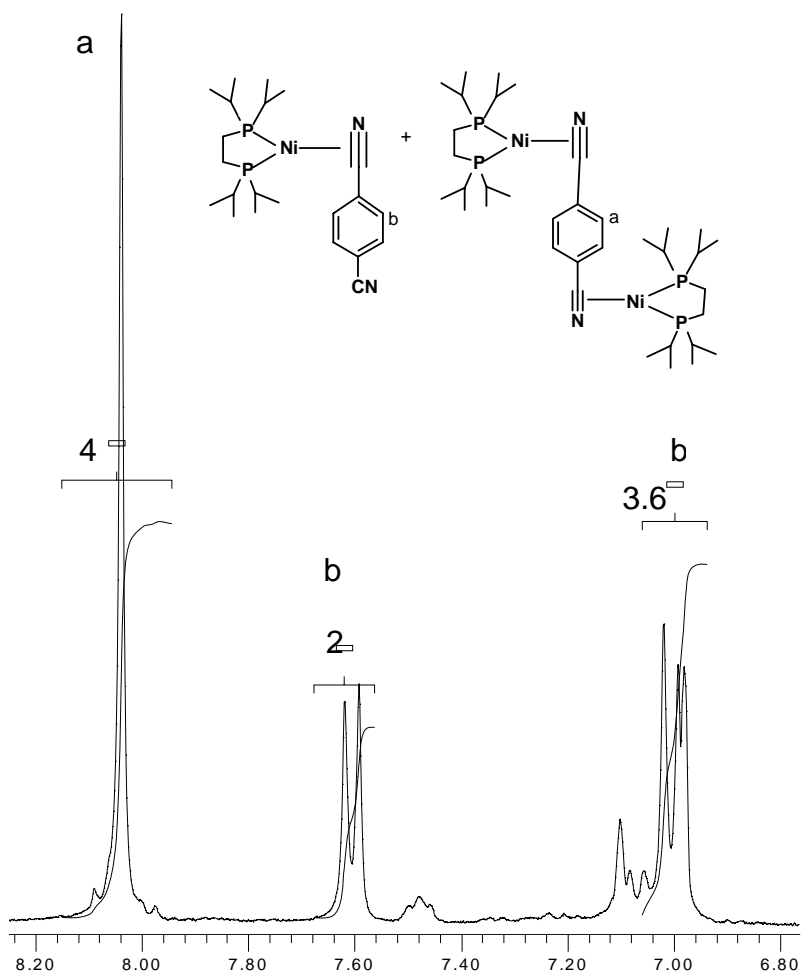
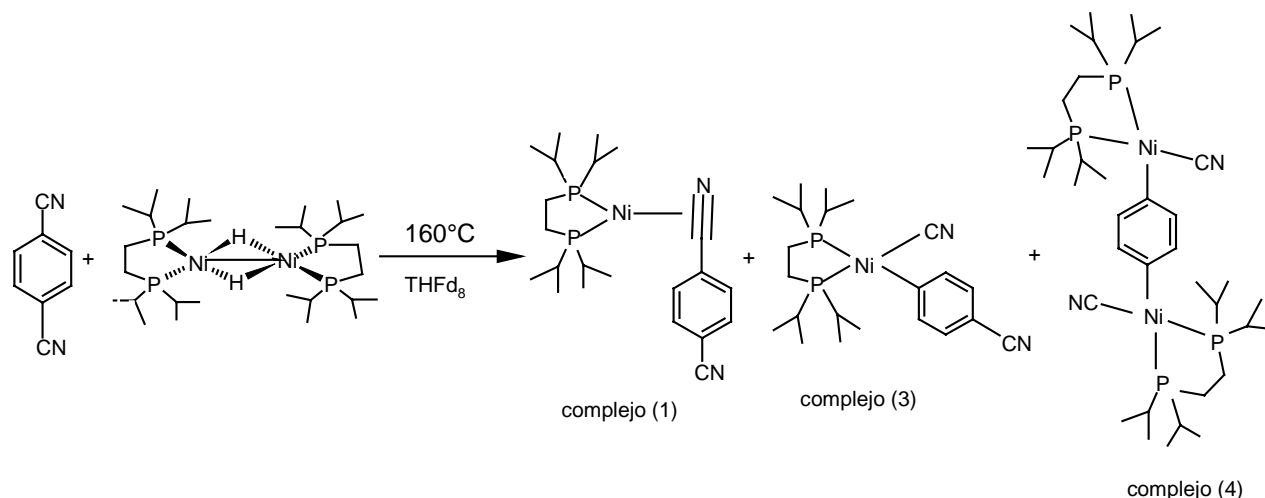


Figura 4.1.3.- Espectro de RMN ^1H en THF-d_8 de los complejos (1) $[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\eta^2\text{-C,N-1,4-(CN)}_2\text{-benceno})$ y (2) $[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C,N-1,4-(CN)}_2\text{-benceno})$

4.2.- REACCION DE HIDRATACIÓN DE 1,4-DICIANO BENCENO EN CONDICIONES DE PSEUDORDEN CON $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$

A la reacción 4.1.1 se le agregó agua para llevar a cabo la hidratación del 1,4-dicianobenceno y se calentó a 160°C en un baño de aceite (reacción 4.2.1), pero no hubo hidratación en estas condiciones solo se favoreció la formación de los productos de adición oxidativa $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(4\text{-CN-fenilo})]$ (3) del complejo

mocoordinado y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})_2(\mu\text{-fenil})]$ (4) que corresponde al producto de adición oxidativa del complejo dicoordinado.



Reacción 4.2.1.- Hidratación de 1,4-dicianobenceno con $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ en condiciones estequiométricas.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (ver figura 4.2.3) se observa que a 160°C , ambos complejos monocoordinado (1) y dicoordinado (2) forman los productos de adición oxidativa, ya que a los 5 minutos de calentamiento se observan las señales correspondientes a cada uno (3 y 4) y hay todavía complejo de Ni(0) monocoordinado (1), pero conforme avanza el tiempo de reacción a 60 min y a una temperatura de 160°C , todos los complejos formados se descomponen totalmente y forman los productos $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$ y $[\text{dippeNi}(\text{CN})_2]$, por lo que en condiciones estequiométricas no hay hidratación.

En la figura 4.2.3 de RMN $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ muestra las señales para (1); $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}, \delta$ (ppm): 77.7 ($^2J_{\text{P-P}} = 64\text{Hz}$), 65.9 ($^2J_{\text{P-P}} = 64\text{Hz}$), estas constantes de acoplamiento son de níquel (0) por lo que se confirma que hay producto monocoordinado, para

(3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\},\delta$ (ppm): 81.7 ($^2J_{\text{P-P}} = 24\text{Hz}$), 70.9 ($^2J_{\text{P-P}} = 24\text{Hz}$), para (4); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\},\delta$ (ppm): 81.3 ($^2J_{\text{P-P}} = 23\text{Hz}$), 71.4 ($^2J_{\text{P-P}} = 23\text{Hz}$) en ambos complejos 3 y 4 estas constantes de acoplamiento son características de níquel (II), se observa un singulete en 61.25 ppm esta señal corresponde a $[(\text{dippe})_2\text{Ni}]$ y otro singulete en 90.6 ppm que corresponde a $[\text{dippeNi}(\text{CN})_2]$. En la figura 4.2.4 de RMN ^1H muestra las señales aromáticas para (3); $^1\text{H},\delta$ (ppm): 7.4-7.0 (dd, 3J 8Hz, 4H), estas señales corresponden al complejo (1).

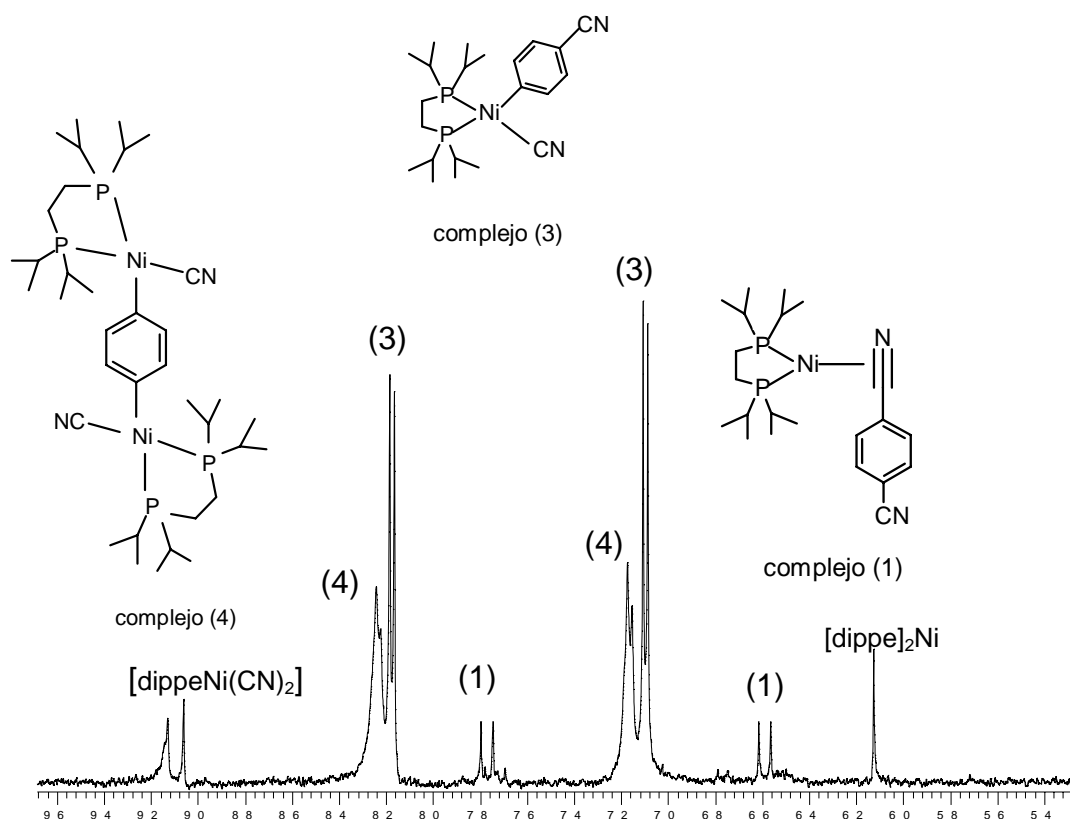


Figura 4.2.3.- Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en THF-d_8 de los complejos (1) $[(\text{dippeNi})(\eta^2\text{-C,N-1,4-(CN)}_2\text{-benceno})]$ y productos de adición oxidativa (3) y (4).

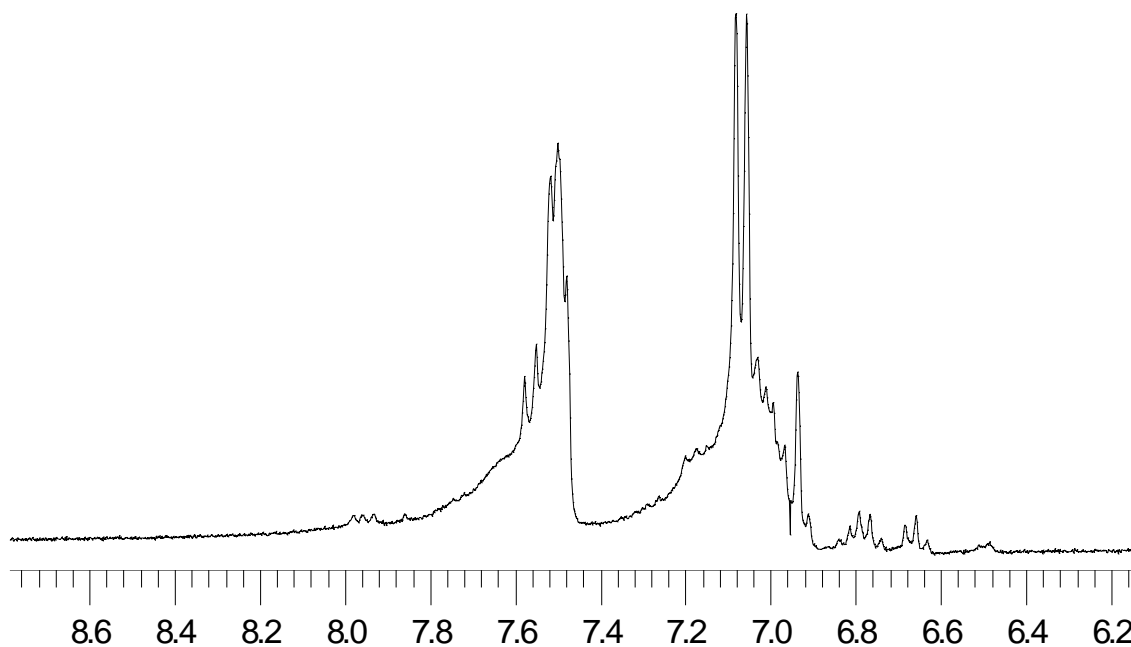
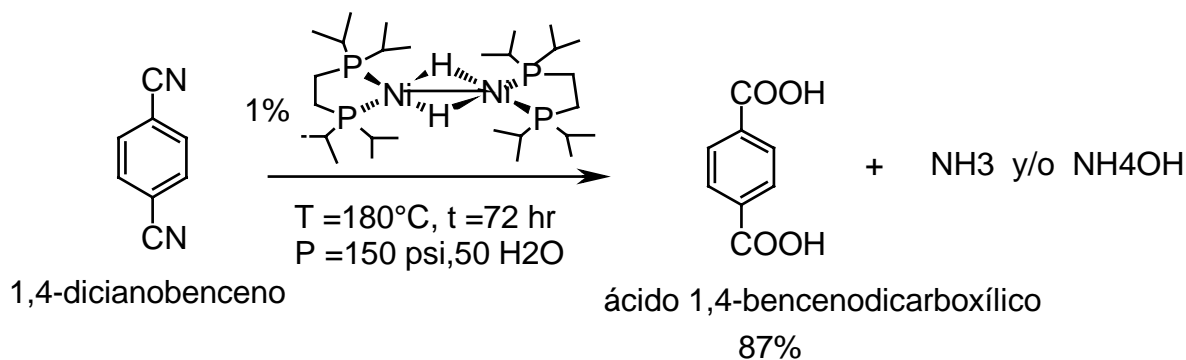


Figura 4.2.4.- Espectro de RMN ¹H en THF-d₈ de los complejos (1) [(dippe)Ni]₂(η²-C,N-1,4-(CN)₂-benceno) y [(dippe)Ni(CN)(4-CN-fenilo) (3).

4.3.- REACCIÓN DE HIDRATACION DE 1,4-DICIANOBENCENO CON [(dippe)Ni(μ-H)]₂ EN CONDICIONES CATALÍTICAS

En condiciones catalíticas se realiza la reacción de hidratación de 1,4 dicianobenceno con 1% del complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂, en un reactor de acero inoxidable durante 3 días a 180 °C (ver reacción 4.3.1).



Reacción 4.3.1.- Reacción de hidratación de 1,4-dicianobenceno en condiciones catalíticas.

Adicionalmente en la reacción 4.3.1 se libera amoníaco, detectado por su olor característico y el pH final de la disolución fue de 8. El ácido 1,4-benzenodicarboxílico es un sólido blanco que se obtuvo con un rendimiento del 87%, se caracterizó espectroscópicamente por RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ la cual es semejante al reportado por la literatura ^[25,26] y por IR.

La figura 4.3.2 de RMN ^1H en DMSO-d_6 muestra las siguientes señales: ^1H , δ (ppm); 8.0 (s,4H,aromático), 13.3 (H ácido); la figura 4.3.3.de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d_6 indica tres señales: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ δ (ppm); 166.78 (C=O), 134.53 (ipso a C=O), 129.56 (orto a C=O); la figura 4.3.4 de IR se observan las siguientes señales características: ν (cm^{-1}); 3111.2 (OH), 1715 (C=O), 1428.12-1570 (aromático), 700 (aromático). En estas condiciones la reacción es directa y sin la obtención de subproductos que requieran la purificación del ácido dicarboxílico. Se favorece la hidratación del 1,4-dicianobenceno y se logró la activación de ambos enlaces C-N para la formación del ácido 1,4-benzenodicarboxílico pasando probablemente por los complejo (2) y (I) de la reacción 4.1.1

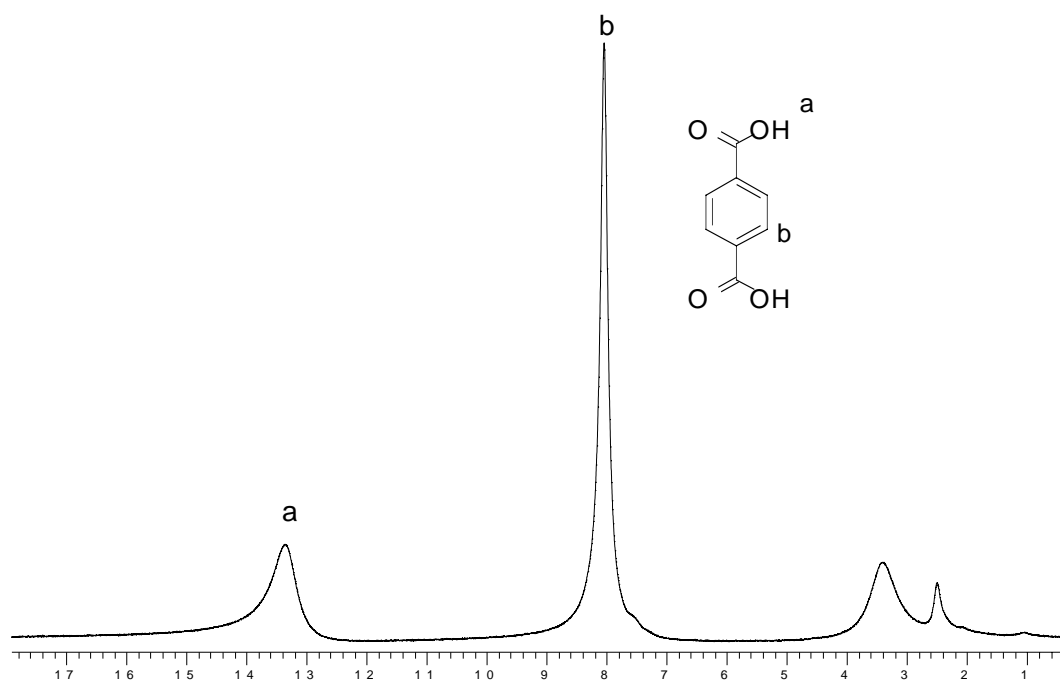


Figura 4.3.2.- Espectro de RMN ^1H en DMSO-d_6 del ácido 1,4-benzenodicarboxílico.

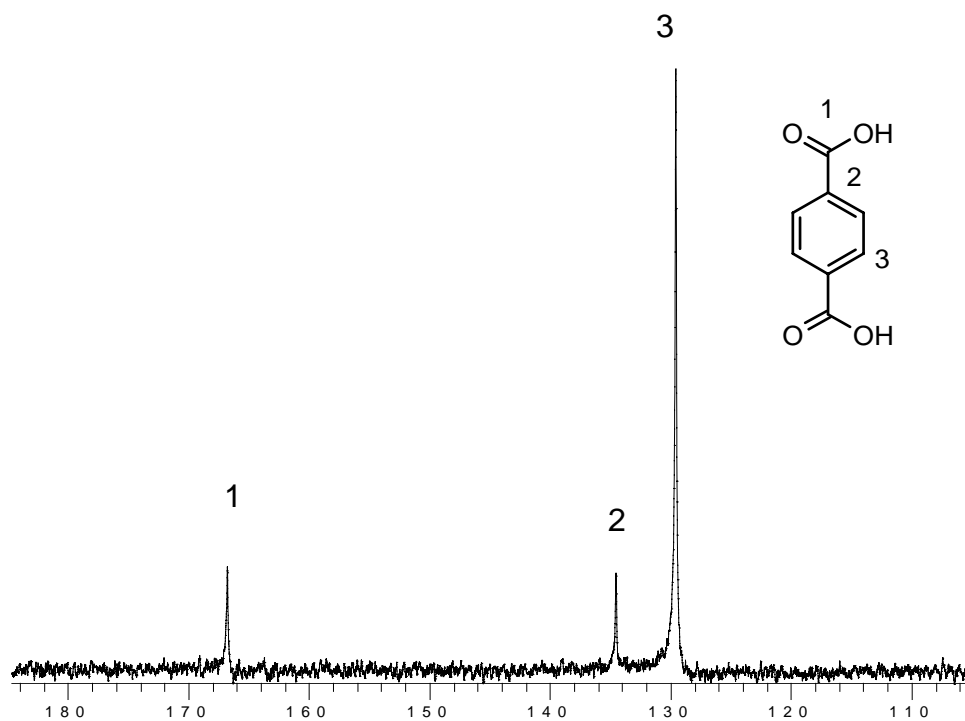


Figura 4.3.3.- Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d_6 del ácido 1,4-benzenodicarboxílico.

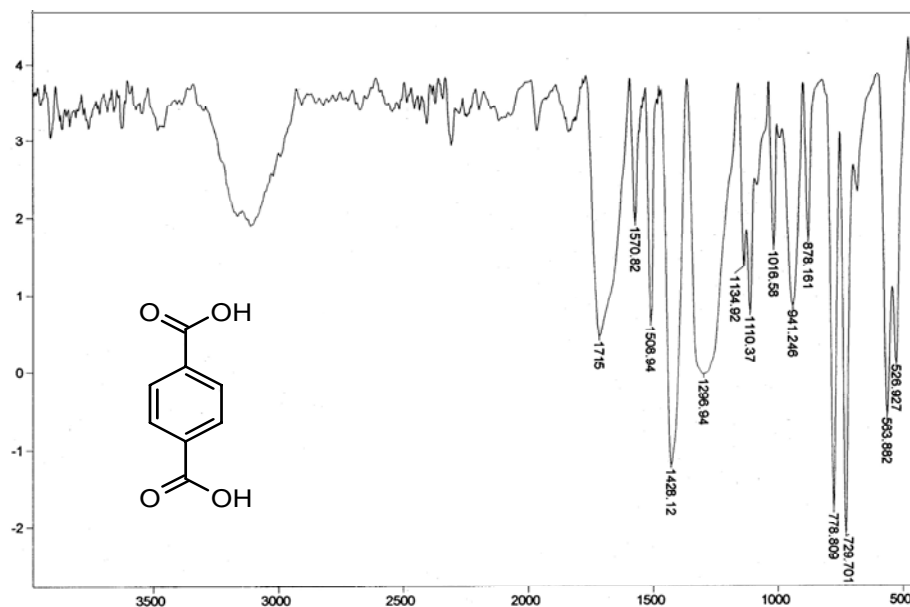


Figura 4.3.4.- Espectro de IR del ácido 1,4-benzenodicarboxílico.

4.3.1.- EFECTO DE TEMPERATURA Y TIEMPO DE REACCIÓN

Como antes se describió a la temperatura de 180°C y tiempo de reacción de 72 hr se favoreció la hidratación de ambos enlaces del 1,4-dicianobenceno, por lo que se decidió probar a diferentes tiempos de reacción y a una temperatura menor de 180°C para disminuir la constante de equilibrio de la reacción de hidratación de la diamida al diácido y poder obtener la diamida o algún producto cruzado entre ácido, amida y nitrilo, por lo que la temperatura elegida fue de 120°C.

La tabla 4.3.1.1 muestra una comparación de los productos obtenidos a diferentes tiempos de reacción a las temperaturas de 180°C y 120°C .

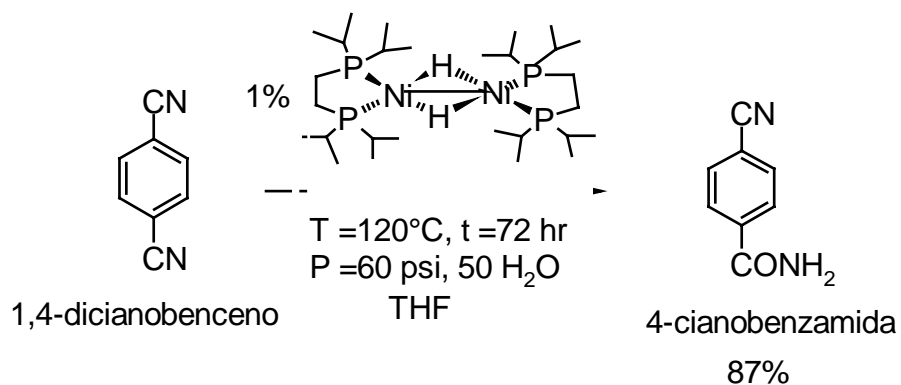
EXPERIMENTO	TEMPE- RATURA (°C)	TIEMPO DE REACCIÓN (hr)	PRODUCTO	RENDIMIENTO (%)
1	180	72	ácido 1,4- bencenodicarboxílico	87
2	180	24	ácido 1,4- bencenodicarboxílico	54
3	180	6	4-cianobenzamida	6
4	120	24	4-cianobenzamida	24
5	120	72	4-cianobenzamida	68
6	120	72	4-cianobenzamida	87

Tabla 4.3.1.1.- Productos de la reacción de hidratación de 1,4-dicianobenceno.

De los resultados obtenidos que se muestran en la tabla 4.3.1.1, se observa que a la temperatura de 180°C se logra la doble hidratación de los enlaces C-N a un tiempo de reacción de 72hr (experimento 1), a la misma temperatura pero con menor tiempo de reacción (experimento 2) se obtiene el ácido dicarboxílico con un rendimiento menor; al disminuir la temperatura (experimentos 4, 5 y 6) se forma un nuevo producto donde solo se hidrató un enlace C-N del 1,4-dicianobenceno deteniéndose en la amida, por lo que este producto es la 4-cianobenzamida, pero

se observa que el tiempo de reacción es el que determina el rendimiento ya que el tiempo de reacción mas favorable es el de 72hr con un rendimiento relativamente bajo del 68%, debido posiblemente a que el 1,4-dicianobenceno sublima por lo que el agua a pesar de estar en exceso (50:1,H₂O:1,4-dicianobenceno) no era suficiente para que actuara como disolvente, por lo que se decidió buscar un disolvente con un punto de ebullición bajo para que al momento de calentar ebullla mas rápidamente y reincorpore el 1,4-dicianobenceno sublimado a la reacción, por ello el disolvente elegido fue THF (experimento 6).

Se realizó la reacción de hidratación de 1,4-dicianobenceno con 1% del complejo [(dippe)Ni(μ -H)]₂, en THF, en las mismas condiciones antes descritas en un reactor de acero inoxidable durante 3 días a 120°C (reacción 4.3.1.2).



Reacción 4.3.1.2.- Formación de 4-cianobenzamida

En la reacción 4.3.1.2 se forma 4-cianobenzamida que es un sólido blanco cristalino, además el rendimiento de este producto aumentó a 87%, se caracterizó por p.f. ya que funde en el intervalo de 225-228°C, por RMN ¹H y ¹³C {¹H}, IR,

Masas y análisis elemental. En la figura 4.3.1.3 de RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las siguientes señales: ^1H , δ (ppm); 8.2-8.0 (^aH), 7.9 (^cH), 7.6-8.2 (2H, amida); la figura 4.3.1.4 de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 indica seis señales: δ (ppm); 166.5 (C=O), 138.3. (ipso a C=O), 132.4 (orto a C=O), 128.3 (meta a C=O), 118.4 (CN), 113.7 (ipso a CN); la figura 4.3.1.5 de IR se observan y asignan las siguientes señales: ν (cm^{-1}); 3448-3176 (NH_2), 2226 (CN), 1702 (C=O), 1428-1570 (aromático), 700 (aromático); la figura 4.3.1.6 de masas por IE^+ muestra una $m/z = 146$ (ión molecular), hay pérdidas características de NH_2 , CONH_2 , C_7NH_4 , 130 ($-\text{NH}_2$), 102 ($-\text{CONH}_2$) y ($-\text{C}_7\text{NH}_4$), análisis elemental teórico : C 65.7%, H 4.1% y N 19.1% y análisis elemental experimental : C 65.0%, H 3.9% y N 18.9%.

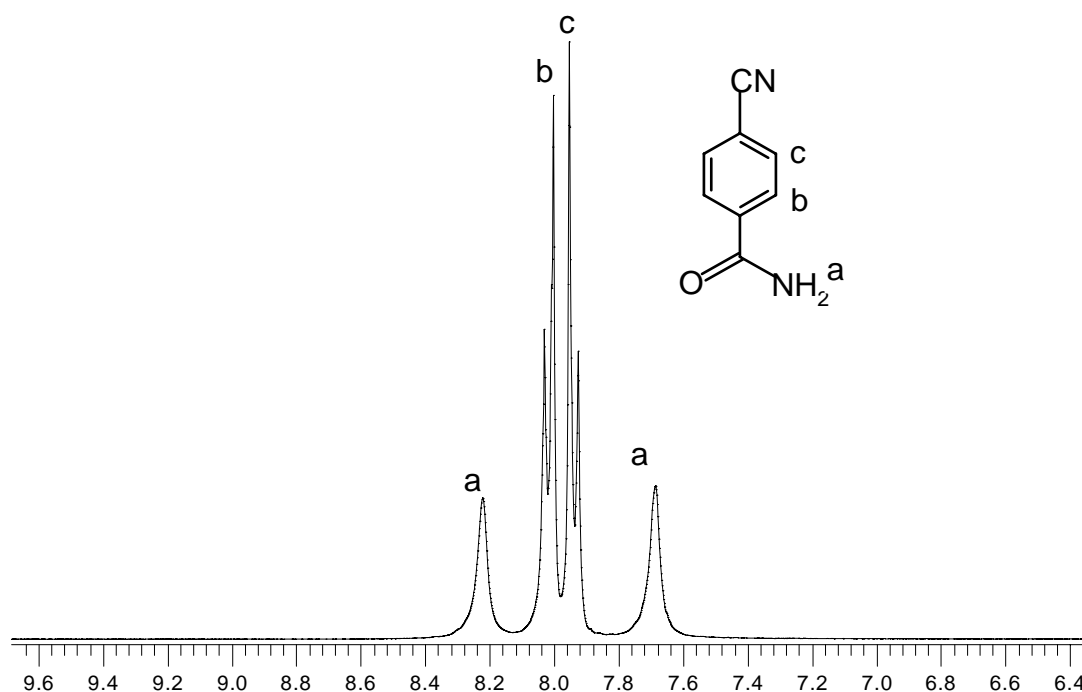


Figura 4.3.1.3.- Espectro de RMN ^1H en DMSO- d_6 de 4-cianobenzamida.

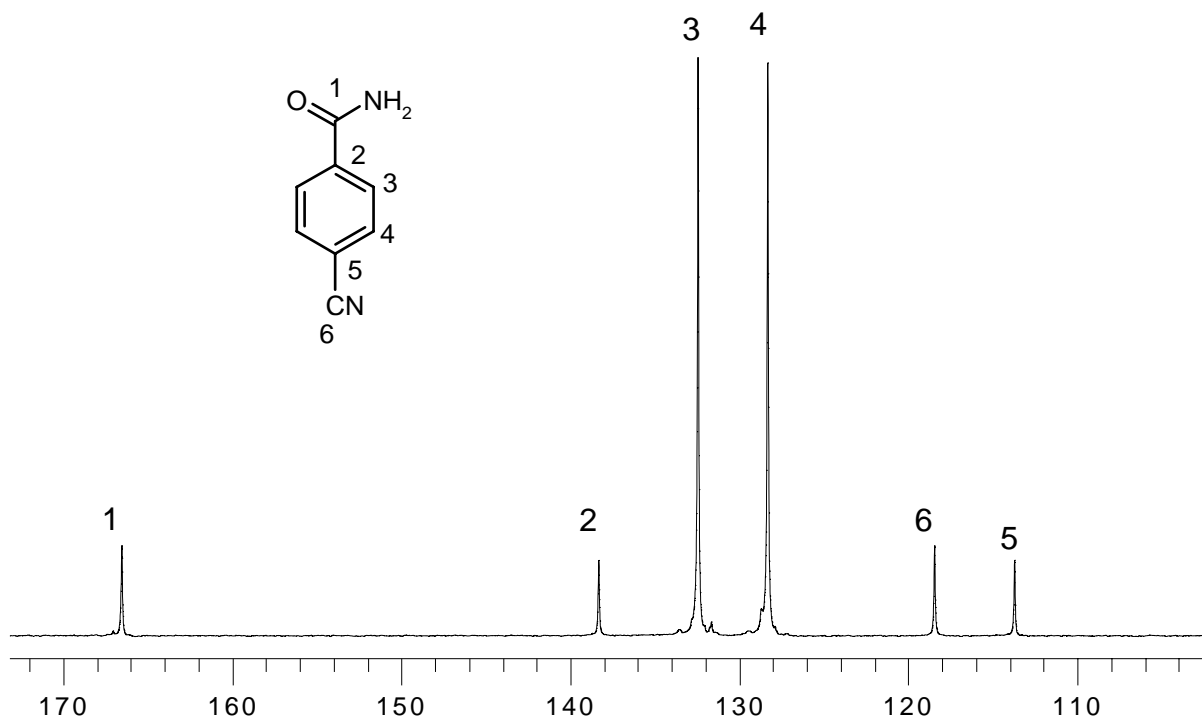


Figura 4.3.1.4.- Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 de 4-cianobenzamida.

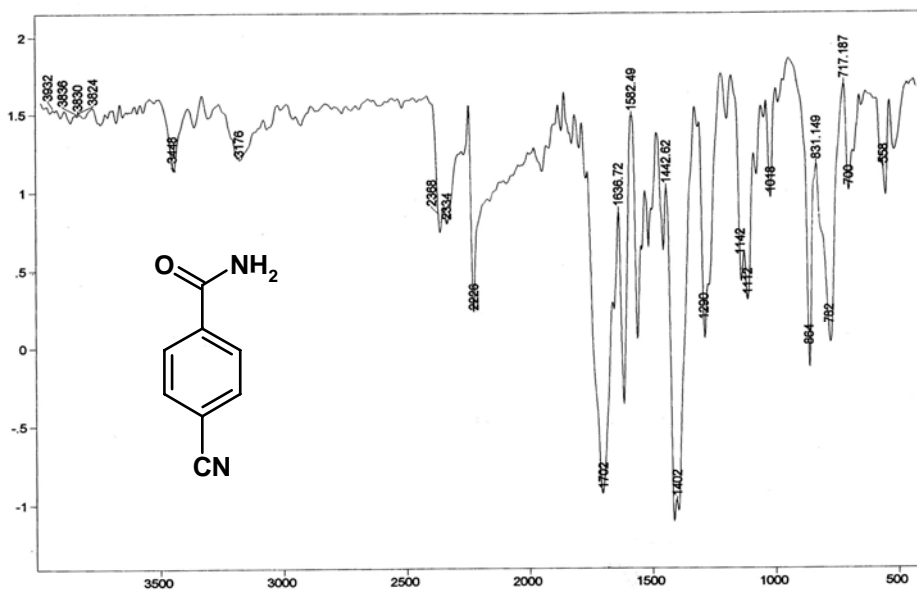


Figura 4.3.1.5.- Espectro de IR de 4-cianobenzamida.

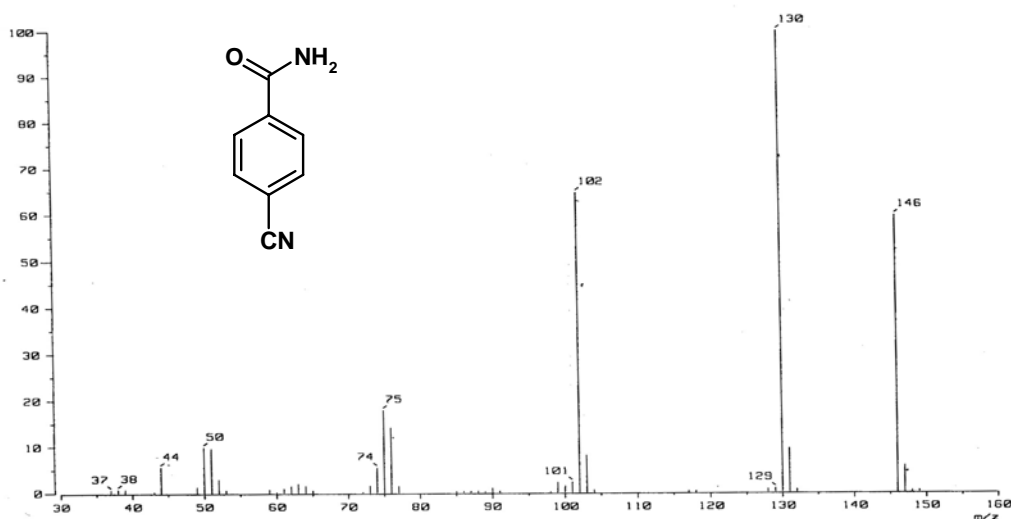


Figura 4.3.1.6.- Espectro de IE-MS de 4-cianobenzamida.

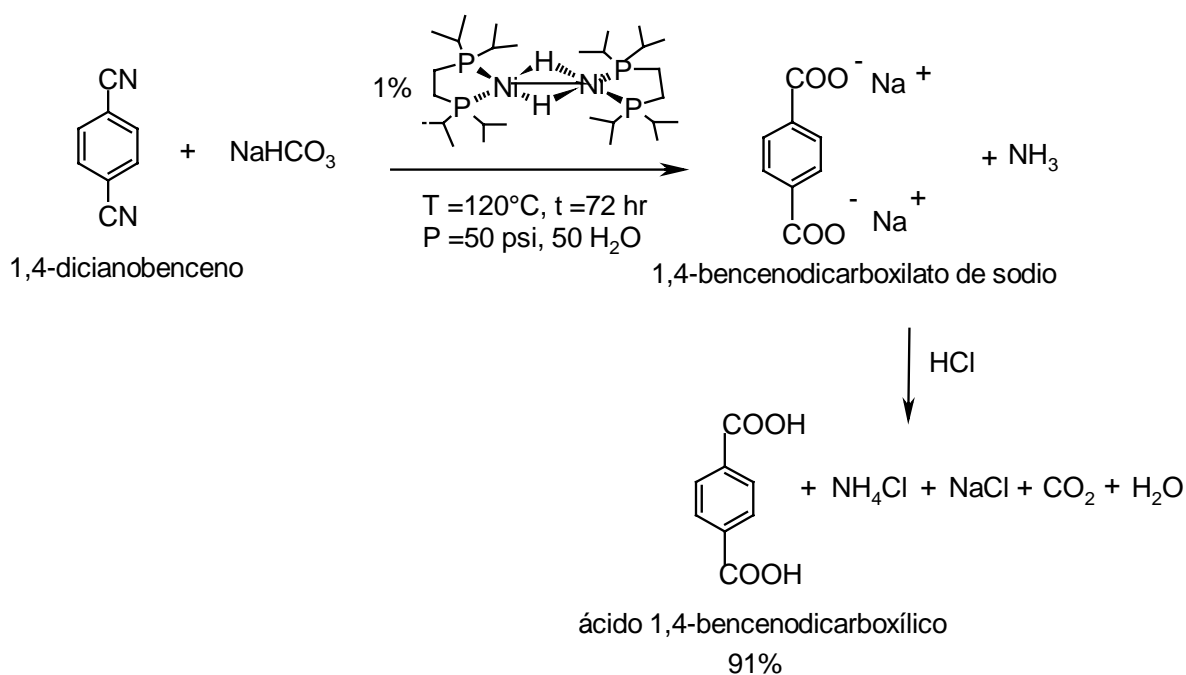
4.3.2.- RELACIÓN MOLAR AGUA/NITRILLO Y EFECTO DE PH

En los experimentos antes descritos la relación molar agua:nitrilo fue de 50:1, por lo que se probó a una relación 1:1 agua:nitrilo, se coloca 1,4-dicianobenceno con 1% de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ como catalizador, con un equivalente de agua y se coloca en un reactor de acero inoxidable a 120 °C por 72hr en THF, después de este tiempo se observa que no hubo reacción alguna ya que se tiene solo 1,4-dicianobenceno original, por lo que esta relación molar 1:1 (agua:nitrilo) no favorece la reacción de hidratación y la mejor relación es la de utilizar un exceso de agua (50:1).

EFECTO DE pH

Para evaluar el efecto de pH se utilizó un medio básico, ya que en medio ácido es mas peligroso ya que se podría formar ácido cianhídrico, además se eligió una base de fuerza media, esta base fue bicarbonato de sodio (NaHCO_3).

Se hace reaccionar 1,4-dicianobenceno, un equivalente de NaHCO_3 con 1% del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$, en un reactor de acero inoxidable durante 3 días a 120°C (reacción 4.3.2.1).



Reacción 4.3.2.1.-Reacción de hidratación de 1,4-dicianobenceno a pH ligeramente básico.

La reacción 4.3.2.1 con pH básico favorece relativamente muy poco la hidratación del 1,4-dicianobenceno, ya que se obtuvo el ácido 1,4-benzenodicarboxílico con un rendimiento del 91% que comparándolo con el rendimiento del producto obtenido en la reacción 4.3.1 que es del 87% y que se realizó en condiciones neutras, se observa que prácticamente no hubo un cambio importante en el rendimiento. Además de comprobar la formación de amoníaco, ya que se agregó una disolución HCl a la mezcla de reacción (reacción 4.3.2.1) para formar el

ácido dicarboxílico correspondiente, cloruro de amonio (NH_4Cl) y NaCl ; posteriormente se evaporó la disolución acuosa, obteniéndose cristales blancos los cuales se caracterizaron por difracción de Rayos X en polvo (figura 4.3.2.2) en el cual se confirma la formación de cloruro de amonio (A) y cloruro de sodio (B).

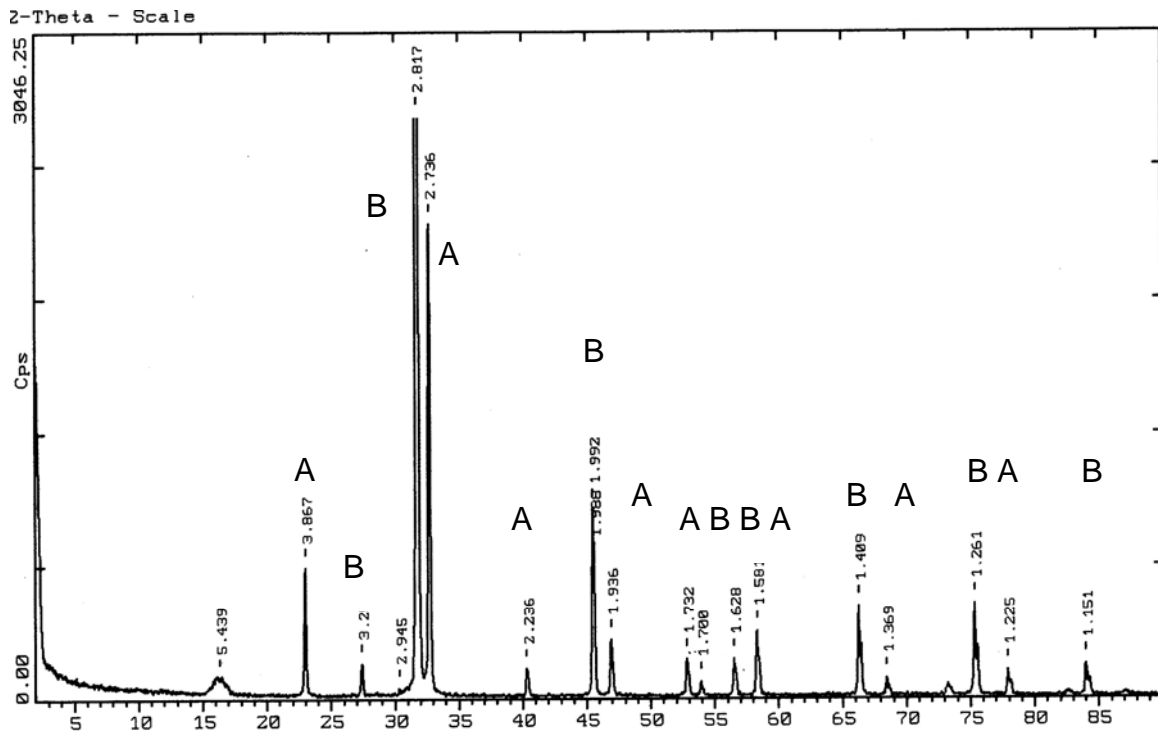


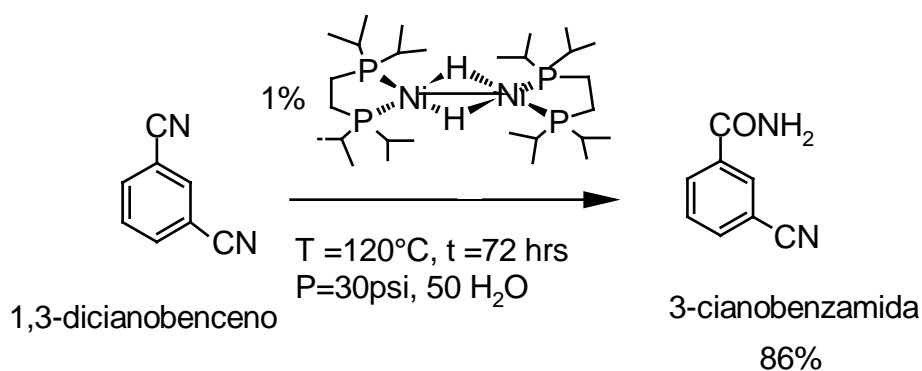
Figura 4.3.2.2.- Difractograma de Rayos X en polvo para la formación de NH_4Cl (A) y NaCl (B).

REACTIVIDAD DE 1,3-DICIANOBENCENO

4.4.- REACCION DE HIDRATACIÓN DE 1,3-DICIANOBENCENO CON [(dippe)Ni(μ -H)]₂ EN CONDICIONES CATALÍTICAS

4.4.1.-SÍNTESIS DE 3-CIANOENZAMIDA

Basándose en las condiciones probadas exhaustivamente para el 1,4-dicianobenceno en las secciones antes descritas, se hace la reacción de hidratación para el isómero 1,3-dicianobenceno con 1% del complejo [(dippe)Ni(μ -H)]₂, en un reactor de acero inoxidable durante 3 días a 120°C (reacción 4.4.1).



Reacción 4.4.1- Formación de 3-cianobenzamida.

La reacción muestra bajo estas condiciones de hidratación ser selectiva hacia la formación de 3-cianobenzamida, la cual es un sólido cristalino blanco que funde igual que la 4-cianobenzamida a 225-228°C, este producto se obtuvo con un rendimiento del 86%.

Se confirma la estructura por RMN ¹H y ¹³C {¹H}, IR y por Análisis elemental.

La figura 4.4.1.1 de RMN ¹H en DMSO-d₆ muestra las siguientes señales: ¹H, δ (ppm); 8.2 (^dH), 8.1-8.1 (^aH), 8-7.9 (^bH), 7.7-7.6 (^cH), no se observan los protones de la amida porque estos protones son intercambiables con los del agua y en el espectro hay demasiada agua debido a lo higroscópico del DMSO-d₆ en 3.5 ppm;

la figura 4.4.1.2 de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 muestra ocho señales: δ (ppm); 166.4 (C1), 135.3 (C5), 134.8 (C2), 132.3 (C3), 131.1 (C7), 129.8 (C4), 118.4 (C8), 111.5 (C6); en la figura 4.4.1.3 de IR se observan las siguientes señales relevantes: ν (cm^{-1}); 3417-3153 (NH_2), 2230 (CN), 1703 (C=O), 1394 (aromático) y 786 (aromático); el análisis elemental teórico: C 65.7%, H 4.1% y N 19.1%, y el análisis elemental experimental : C 65.1%, H 3.9% y N 18.4%,

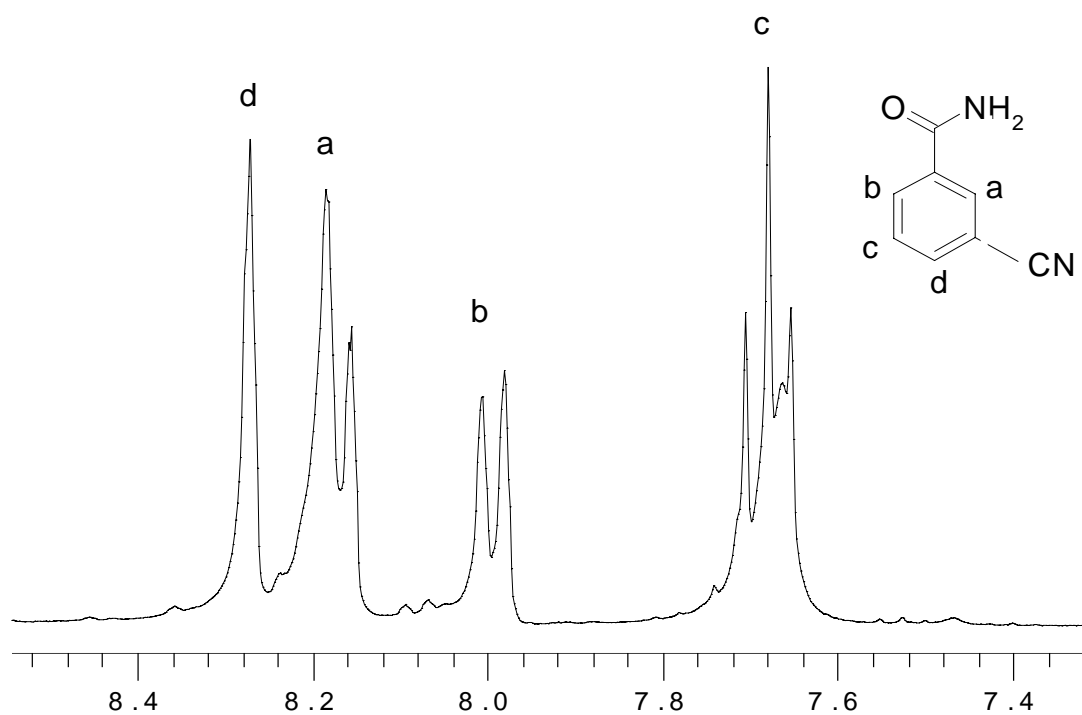


Figura 4.4.1.1.- Espectro de RMN ^1H en DMSO- d_6 de 3-cianobenzamida.

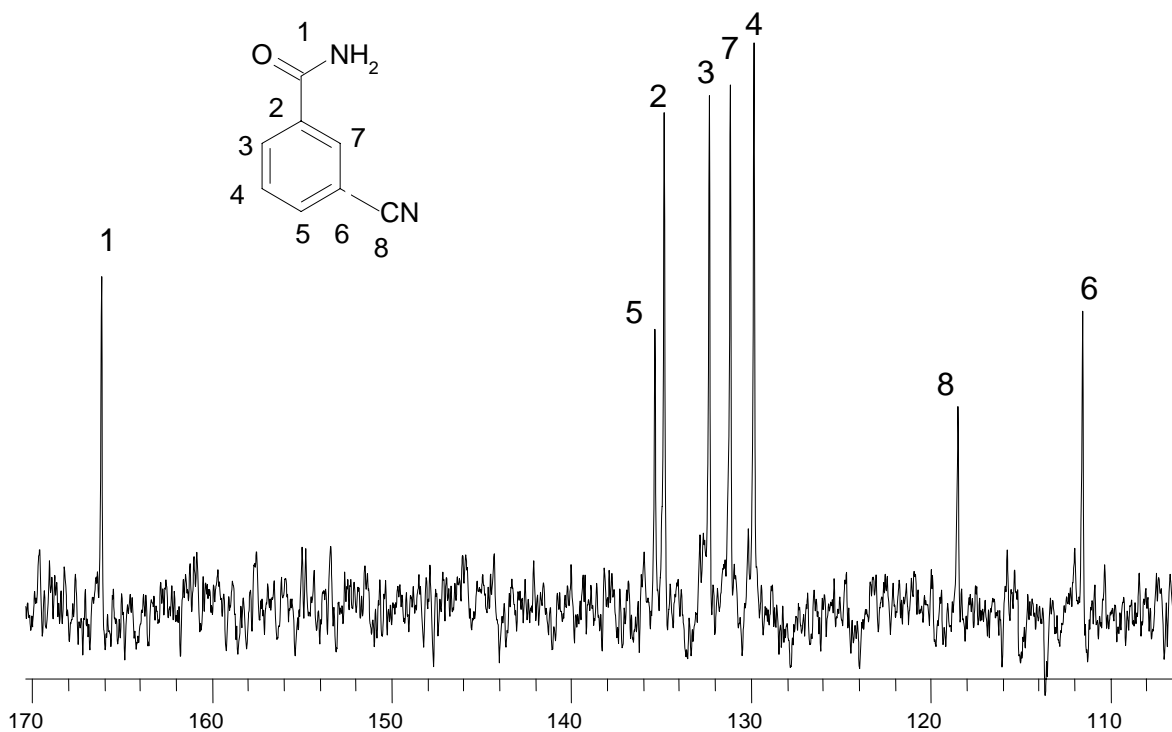


Figura 4.4.1.2.- Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 de 3-cianobenzamida.

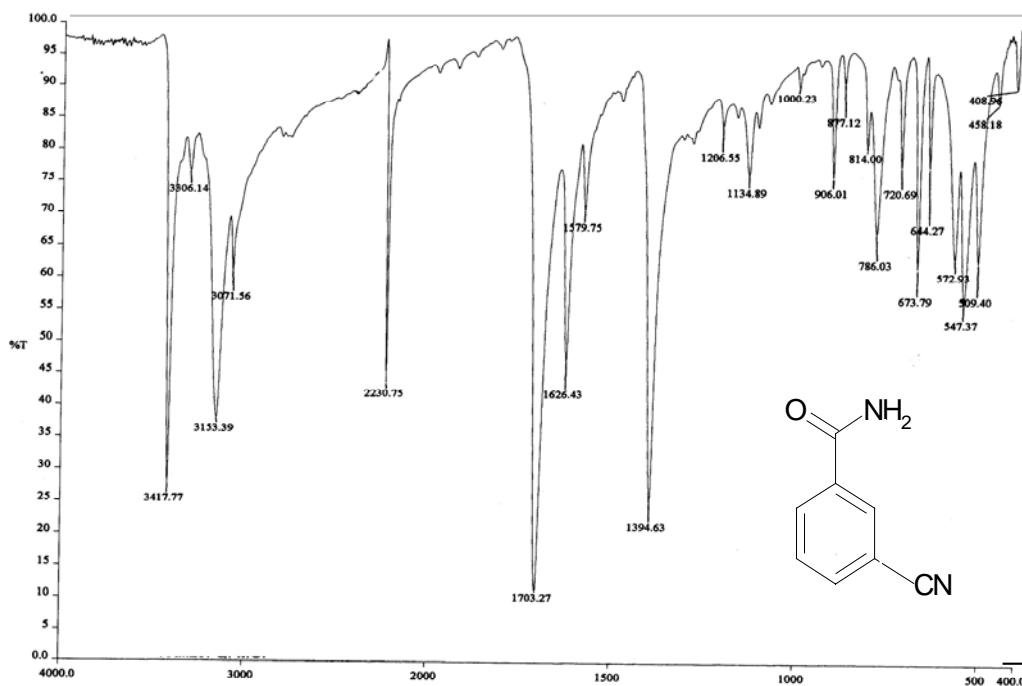
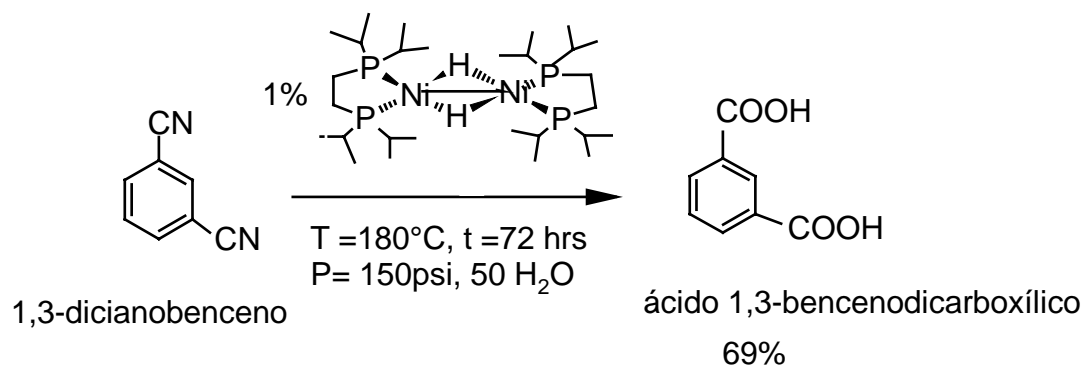


Figura 4.4.1.3.- Espectro de IR de 3-cianobenzamida.

4.4.2.-SÍNTESIS DE ÁCIDO 1,3-BENCENODICARBOXÍLICO

Al igual que sucede con el 1,4-dicianobenceno, el efecto de la temperatura causa la hidratación de ambos enlaces C-N presentes en el isómero 1,3-dicianobenceno, formando el ácido 1,3-benzenodicarboxílico, con 1% del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$, en un reactor de acero inoxidable durante 72h a 180°C (reacción 4.4.2).



Reacción 4.4.2.- Formación del ácido 1,3-benzenodicarboxílico.

En la reacción 4.4.2 se obtuvo el ácido dicarboxílico, con un rendimiento del 69%. El ácido 1,3-benzenodicarboxílico es un sólido blanco que se caracterizó por ácido-base, por p.f., el ácido 1,3-benzenodicarboxílico no funde, sublima en el intervalo de $250\text{-}300^\circ\text{C}$, RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, Espectrometría de Masas y Análisis elemental.

La figura 4.4.2.1 de RMN ^1H en DMSO-d_6 muestra las siguientes señales: ^1H , δ (ppm); 13 (^aH , ácido), 8.4 (^bH), 8.1-8.3 (^cH), 7.6-7.5 (^dH); en; la figura 4.4.2.2 de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d_6 muestra cinco señales: δ (ppm); 166.7 (C1), 133.5 (C4), 131.3 (C5), 130.1 (C3), 129.2 (C2), la figura 4.4.2.3. de masas por IE^+ muestra una $m/z = 166$ (ion molecular), pérdidas de OH^- y un COOH , 149 ($-\text{OH}$) y 121 ($-\text{COOH}$).

El análisis elemental teórico: C 57.8% y H 3.6%, el análisis elemental experimental: C 57.9% y H 3.8%.

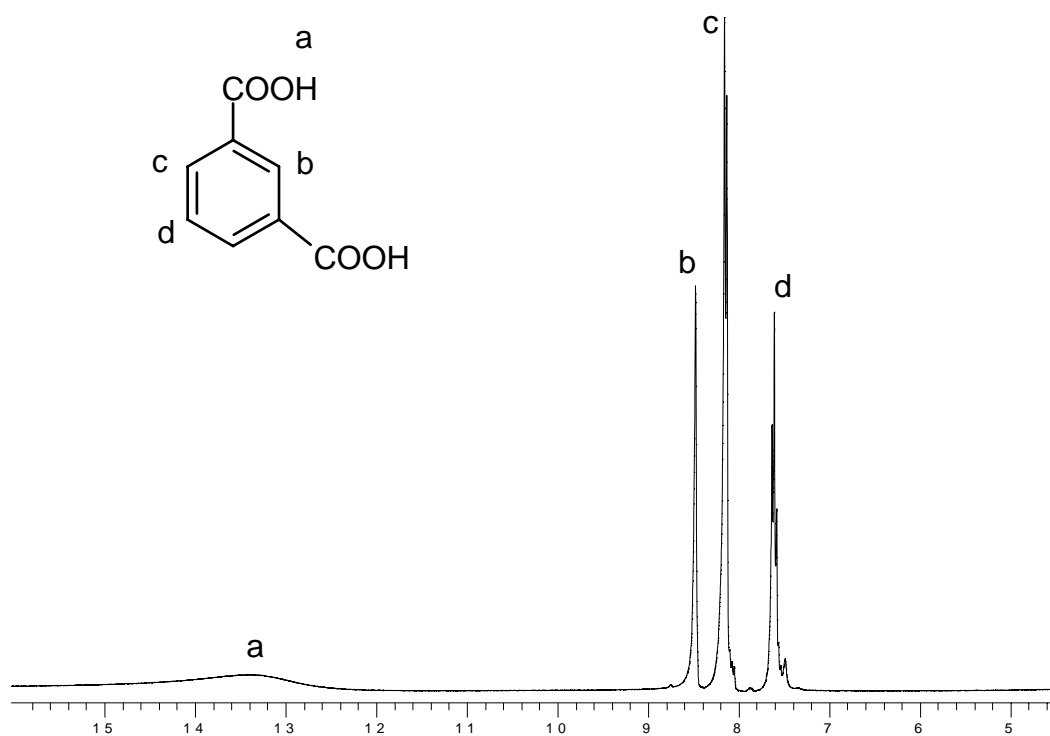


Figura 4.4.2.1.- Espectro de RMN ¹H en DMSO-d₆ del ácido 1,3-benzenodicarboxílico.

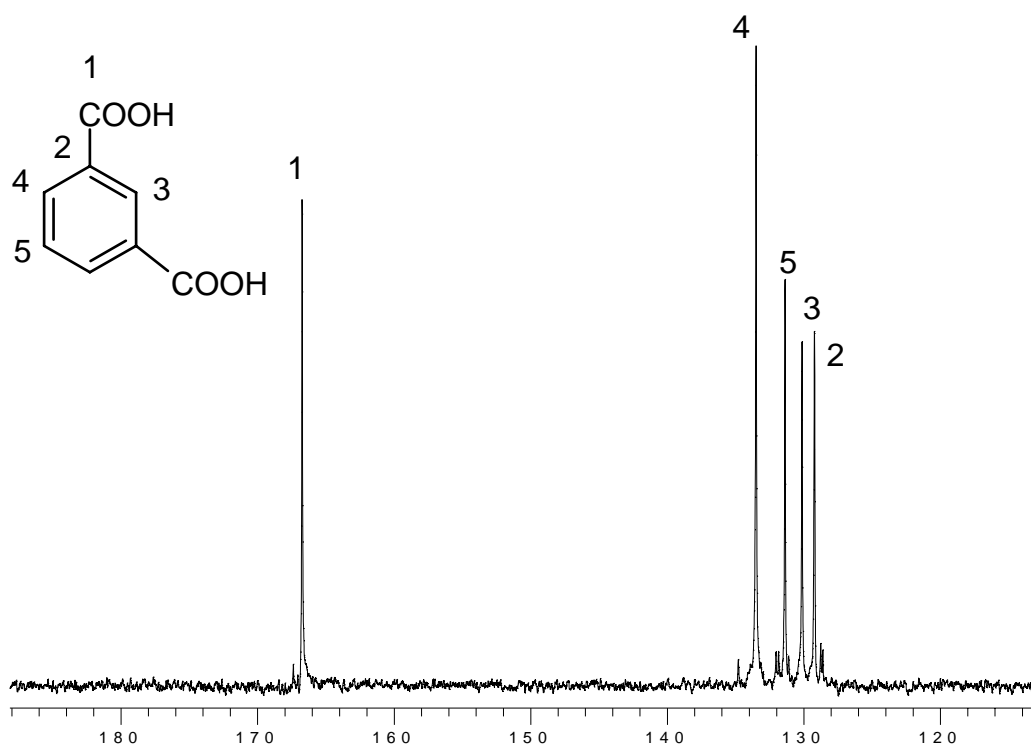


Figura 4.4.2.2.- Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 del ácido 1,3-benzenodicarboxílico.

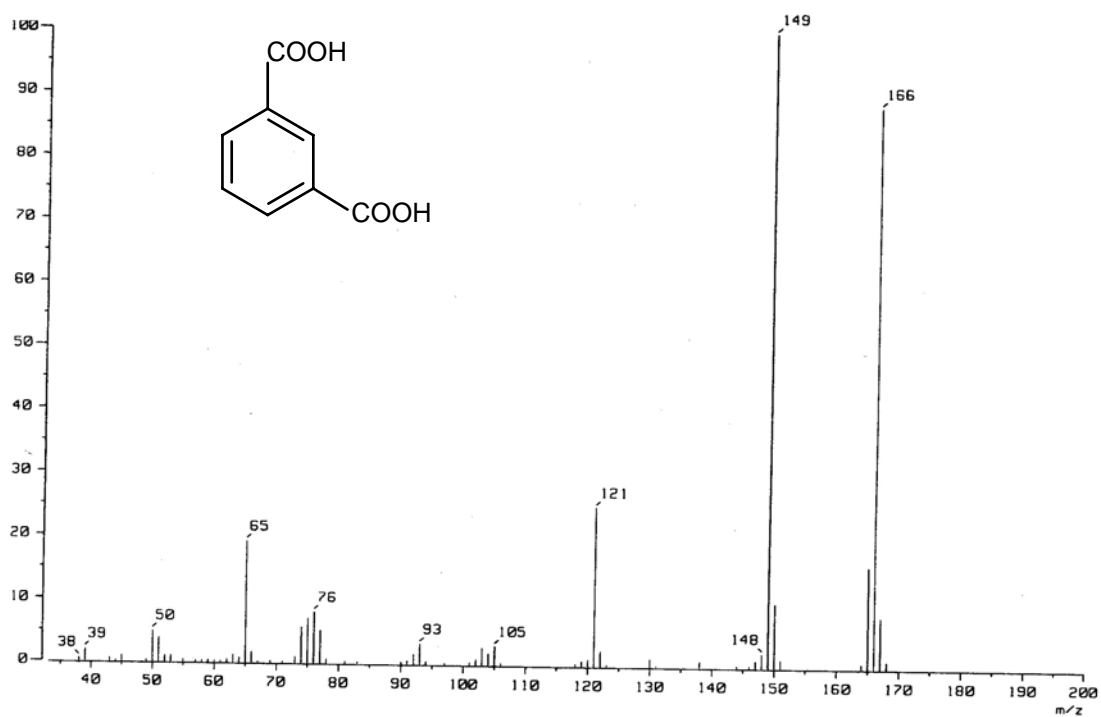
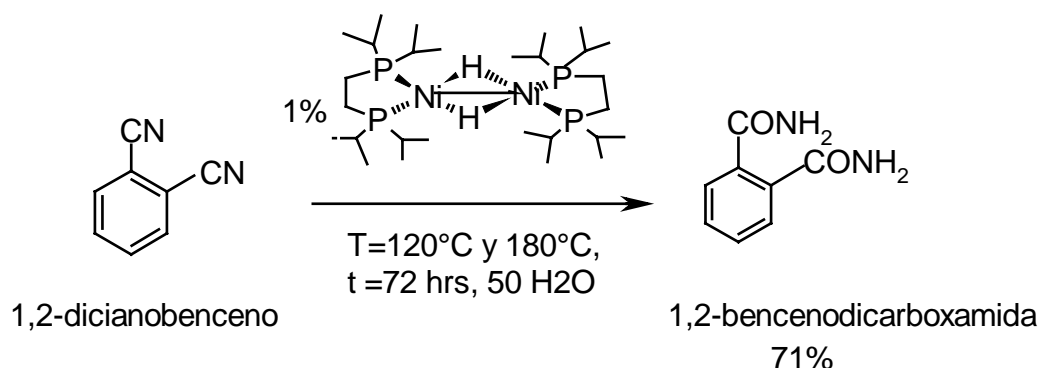


Figura 4.4.2.3.- Espectro de Ms del ácido 1,3-benzenodicarboxílico.

REACTIVIDAD DE 1,2-DICIANOBENCENO

4.5.- REACCIÓN DE HIDRATACIÓN DE 1,2-DICIANOBENCENO CON [(dippe)Ni(μ -H)]₂ EN CONDICIONES CATALÍTICAS

En el caso del 1,2-dicianobenceno es más selectivo, ya que a diferencia de los dicianos antes presentados a las temperaturas de reacción (120°C y 180°C) se obtiene el mismo producto, es decir, 1,2-benzenodicarboxamida. La reacción se realiza en condiciones análogas a las reacciones anteriores, esto es, con 1,2-dicianobenceno y 1% del complejo [(dippe)Ni(μ -H)]₂, en un reactor de acero inoxidable durante 3 días a 120 °C y 180°C (reacción 4.5.1).



Reacción 4.5.1.- Formación de 1,2-benzenodicarboxamida.

En esta reacción se obtiene 1,2-benzenodicarboxamida en un 71% de rendimiento en ambas temperaturas 120°C y 180°C, es un sólido cristalino color blanco. El producto se caracterizó por p.f, 222-225°C, RMN ¹H y ¹³C {¹H}, los cuales se comparan con los reportados en la literatura ¹⁸ y formando el derivado ácido dicarboxílico mediante una hidrólisis ácida, el cual se corroboró también por RMN ¹H y ¹³C {¹H}.

La figura 4.5.2 de RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las siguientes señales: δ (ppm); 8.0 (^aH), 7.5 (^bH), 7.14 (NH_2); la figura 4.5.3 de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, en DMSO- d_6 indica cuatro señales: δ (ppm); 166.3 (C=O), 131.4 (ipso a C=O), 130.5 (orto a C=O) y 134.4 (meta a C=O).

La figura 4.5.4 de RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las siguientes señales: δ (ppm); 7.6 (^aH), 7.6-7.5 (^bH), no se observa la señal del protón ácido porque hay demasiada agua en el disolvente y estos protones son intercambiables, de esta forma se esperaría que esta señal fuera ancha y débil alrededor de 13ppm por analogía con el espectro de la figura 4.4.2.1; la figura 4.5.5 de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, en DMSO- d_6 indica cuatro señales: δ (ppm); 168.8 (C=O), 130.9 (ipso a C=O), 128.4 (orto a C=O) y 132.9 (meta a C=O).

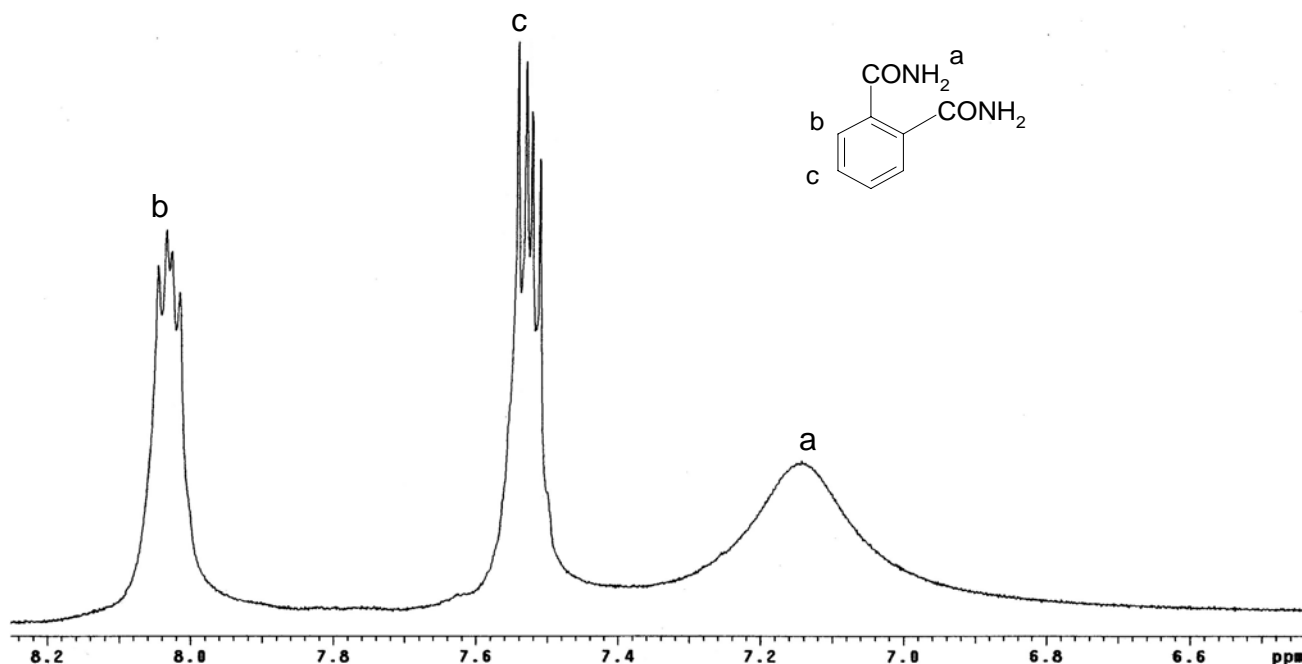


Figura 4.5.2.- Espectro de RMN ^1H en DMSO- d_6 de 1,2-bencenodicarboxamida.

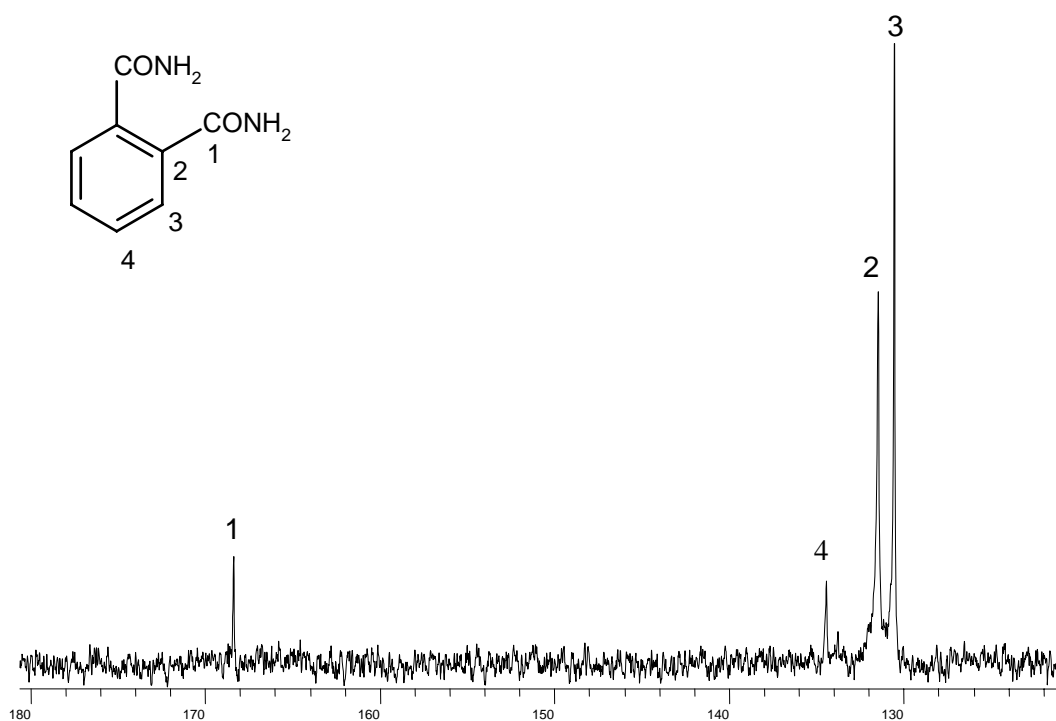


Figura 4.5.3.- Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 de 1,2-benzenodicarboxamida.

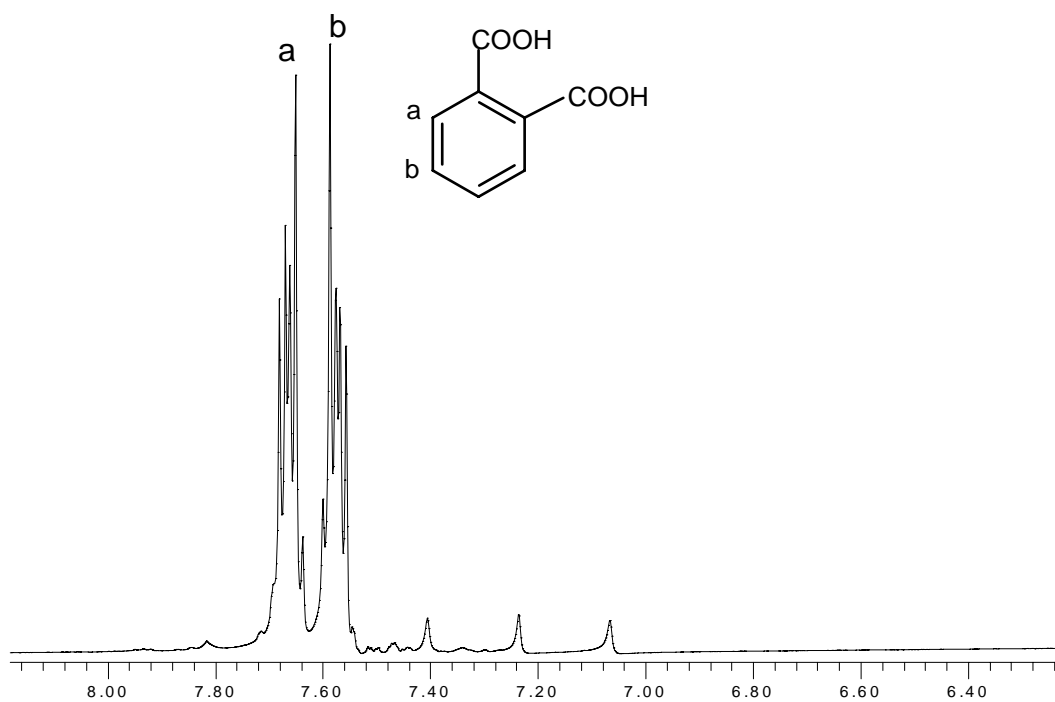


Figura 4.5.4.- Espectro de RMN ^1H en DMSO- d_6 del ácido 1,2-benzenodicarboxílico.

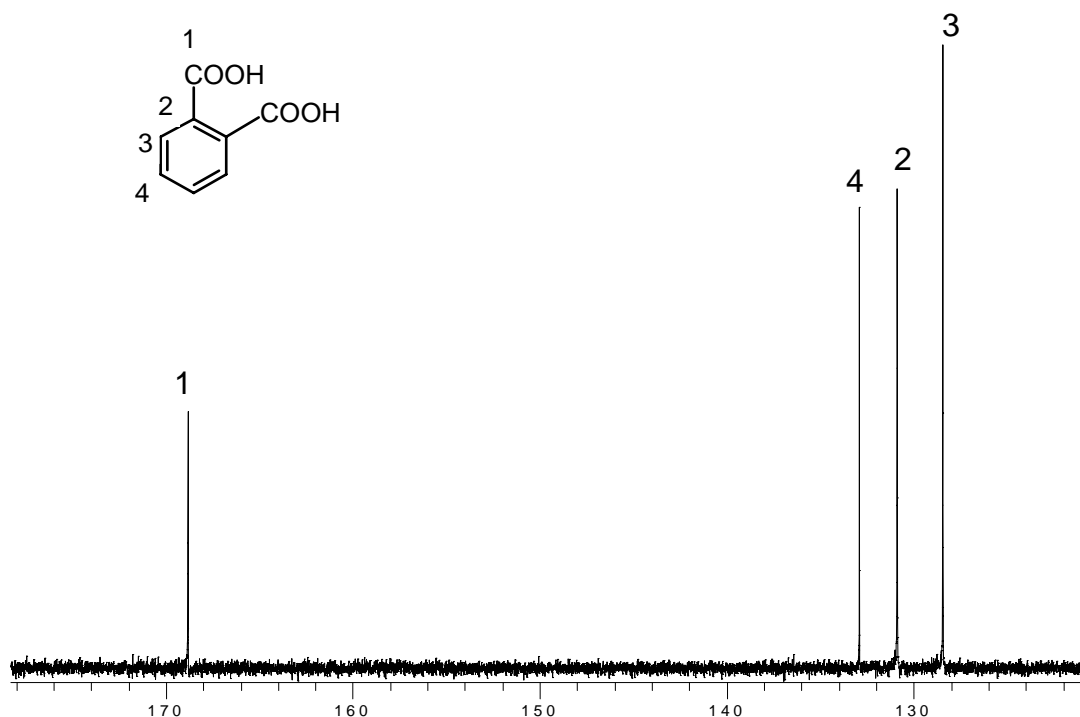
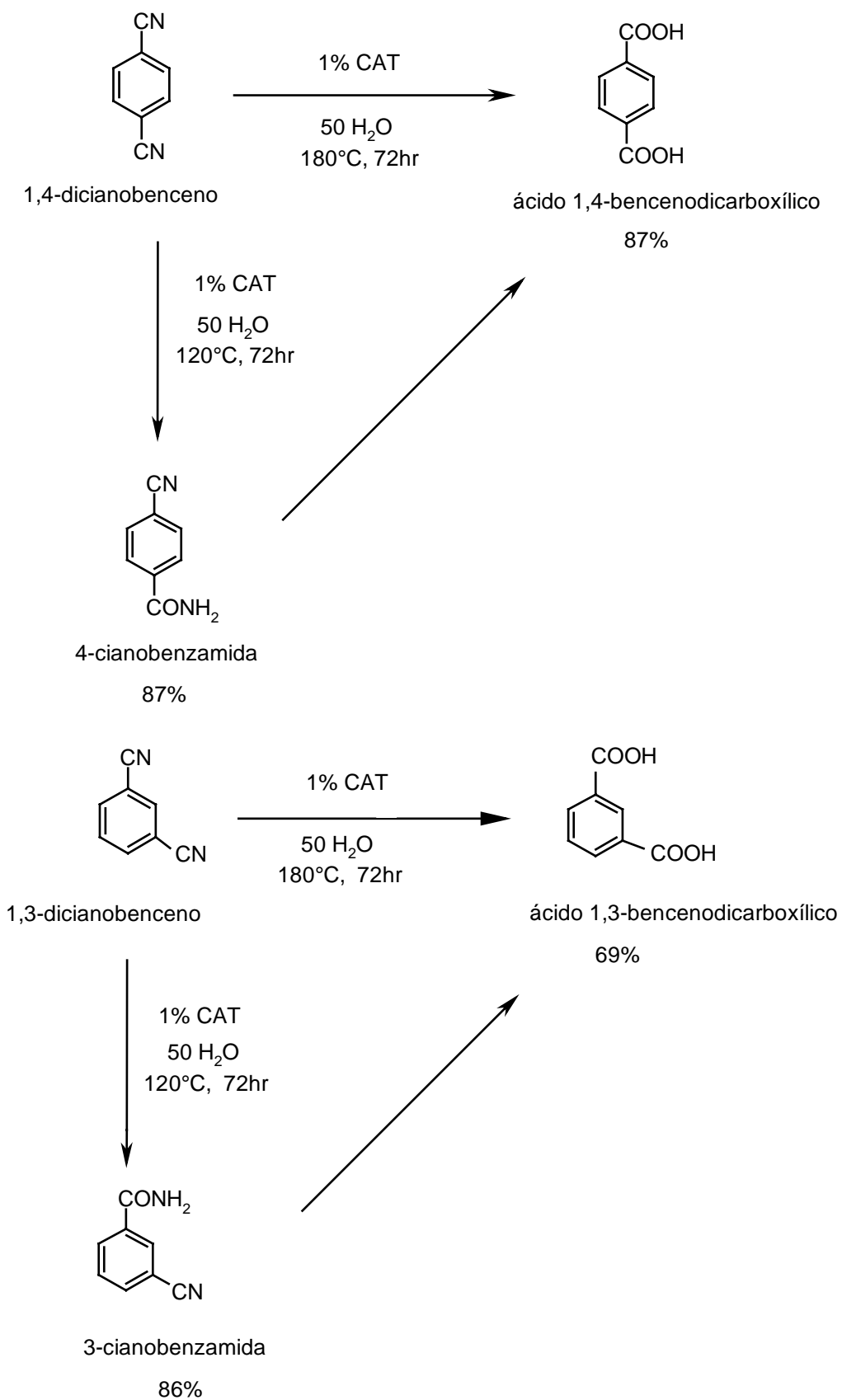


Figura 4.5.5.- Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d_6 del ácido 1,2-benzenodicarboxílico.

4.6.-COMPARACIÓN DE REACTIVIDAD DE DINITRILOS 1,2-;1,3- Y 1,4-DICIANOBENCENO EN REACCIONES DE HIDRATACIÓN.

Con base en los resultados, se tiene que los isómeros 1,4-dicianobenceno y 1,3-dicianobenceno presentan reactividad semejante ya que en ambos isómeros se obtienen productos similares, a las mismas condiciones. En los dos isómeros se obtienen los ácidos 1,4 y 1,3-dicarboxílicos a 180°C y a 120°C se obtiene la 3- y 4-cianobenzamida (ver figura 4.6).



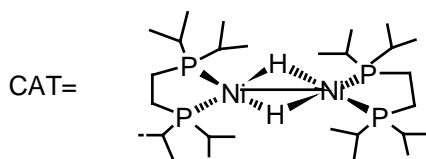
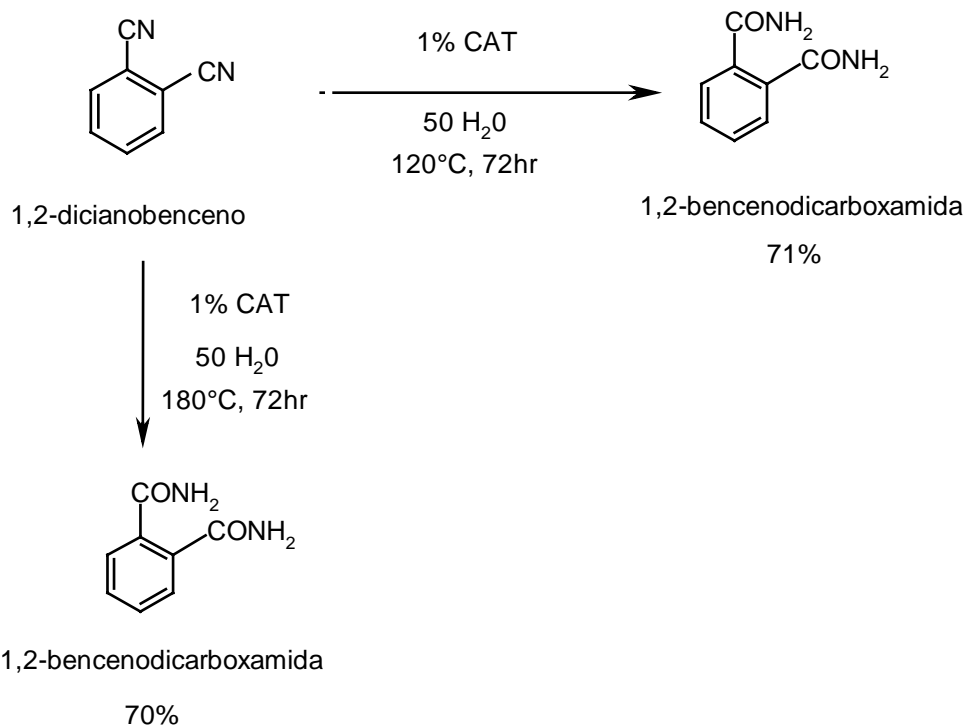


Figura 4.6.- Comparación de reactividad de 1,2-; 1,3- y 1,4-dicianobenceno en reacciones de hidratación.

En el caso de estos isómeros 1,3- y 1,4-dicianobenceno se propone como mecanismo una migración por pasos (ver figura 4.6.1) en la cual el fragmento de níquel (0) “[dippe)Ni]” que proviene del complejo [(dippe)Ni(μ- H)]₂ se coordina η² a un grupo CN del 1,3- y 1,4-dicianobenceno formando la especie de 16e⁻ [(dippe)Ni](η²-C,N-1,4-(CN)₂-benceno), posteriormente se da un ataque nucleofílico de OH⁻ al átomo de carbono del grupo ciano, pasando por la imina para formar 3 y 4-cianobenzamida a 120°C.

En cambio a 180°C el fragmento “[dippe)Ni]” migra para coordinarse η^2 -benceno, y posteriormente se coordina η^4 -benceno (ver figura 4.6.1) hasta coordinarse al otro grupo ciano y formar el complejo [(dippe)Ni]₂(η^2, η^2 -C,N-1,4-(CN)₂-benceno), posteriormente este complejo es atacado por un OH⁻ en cada átomo de carbono de cada ciano y se lleva a cabo la reacción de hidratación de ambos enlaces CN para formar el ácido dicarboxílico correspondiente.

En el caso del isómero 1,2-dicianobenceno se obtuvo la 1,2-bencenodicarboxamida (ver figura 4.6), con base a esto se propone que el mecanismo es una migración concertada (ver figura 4.6.2), ya que ambos grupos CN se coordinan simultáneamente formándose inmediatamente el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}]_2(\eta^2, \eta^2\text{-C,N-1,2-(CN)}_2\text{-benceno})$, el cual posteriormente se hidrata y forma la diamida correspondiente.

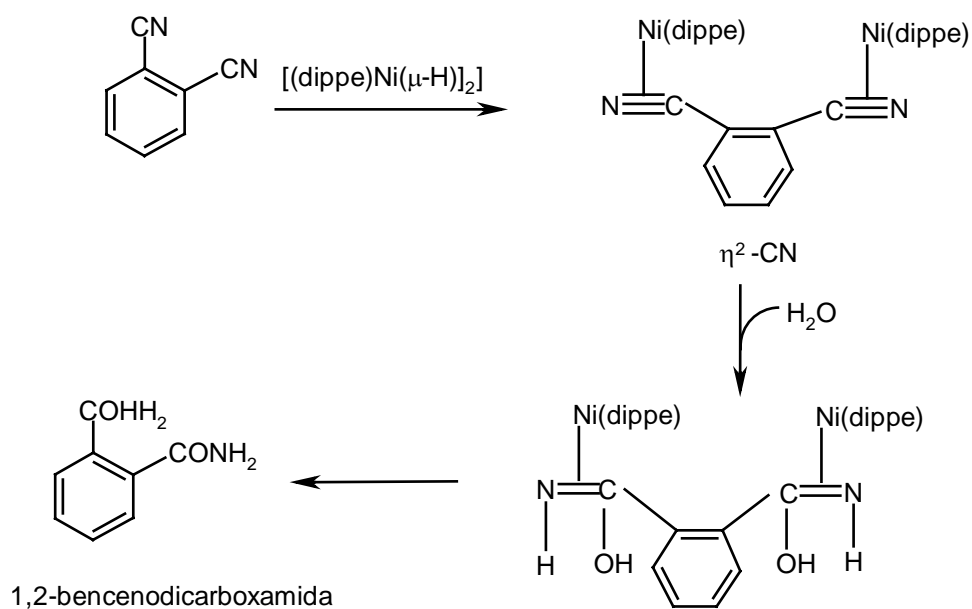


Figura 4.6.2- Coordinación del fragmento “[$(\text{dippe})\text{Ni}$]” a 1,2-dicianobenceno en el mecanismo propuesto de migración concertada

5.- PARTE EXPERIMENTAL

5.1.- MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis del dímero de níquel se realiza en una caja de guantes con atmósfera de argón. Los disolventes utilizados son THF seco y destilado (benzofenona y sodio), acetato de etilo, acetona (Aldrich) y agua destilada la cual se desoxigena con argón en la línea de vacío y los dinitrilos 1,2-dicianobenceno, 1,3-dicianobenceno, y 1,4-dicianobenceno, NaOH y HCl (Aldrich). Las reacciones de hidratación se realizan en un mini reactor Parr[®] de 300ml de acero inoxidable.

Los espectros de IR se realizaron en un equipo FT-IR Perkin Elmer 1600, los análisis de RMN se hicieron en un equipo Varian INNOVA 300, utilizando THF-d₈ y DMSO-d₆, los análisis de masas se realizaron en un equipo Jeol SX-102 A, con la técnica IE⁺ y los análisis elementales se realizaron en un Analizador Elemental EA 1108 FISON Instruments.

Las separaciones de los productos se realizaron en cromatoplasmas y columnas de alúmina neutra y sílica gel (60).

La síntesis del dímero [(dippe)Ni(μ-H)]₂ se lleva cabo como se reporta en la literatura ^{18a}. El complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂ se caracterizó por RMN ¹H y ³¹P {¹H}, en la figura 5.1.1 de RMN ¹H; se asignan las señales: δ (ppm); 1-1.12 (m, 12H, CH₃), 1.5-1.65 (m, 4H, CH₂), 2-2.15 (m, 4H, CH), 10.01 (q, 2H, hidruro); en la figura 5.1.2 se observa un singulete, ³¹P {¹H}, δ 80.07.

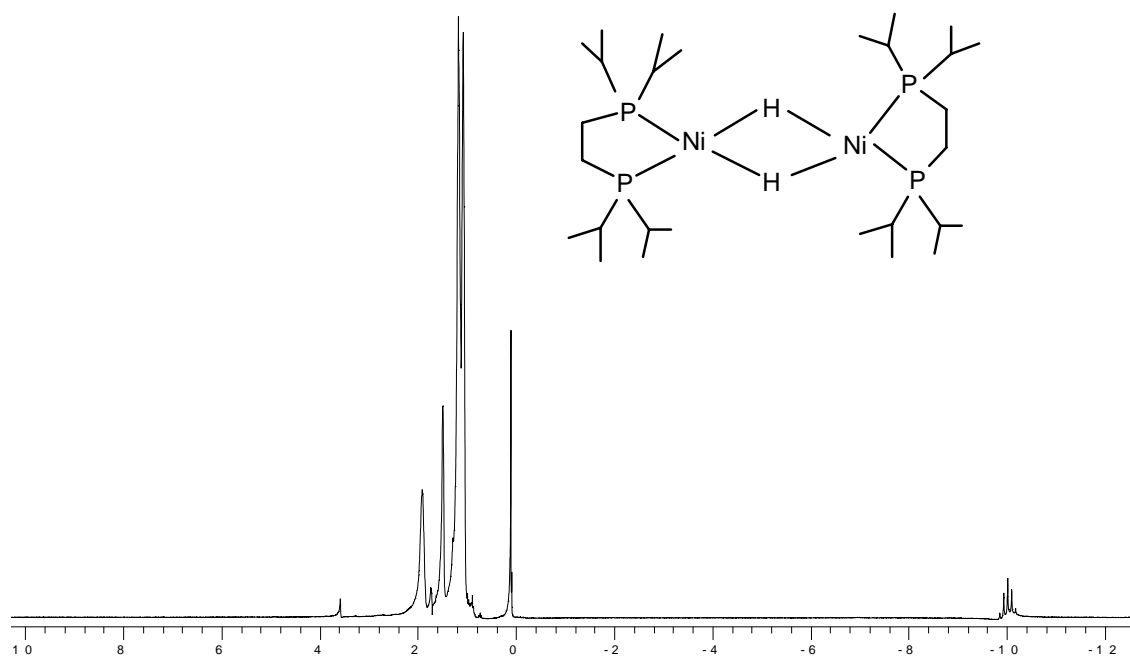


Figura 5.1.1- Espectro de RMN ^1H en THF-d_8 de 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano- μ -hidruroníquel(I) $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.

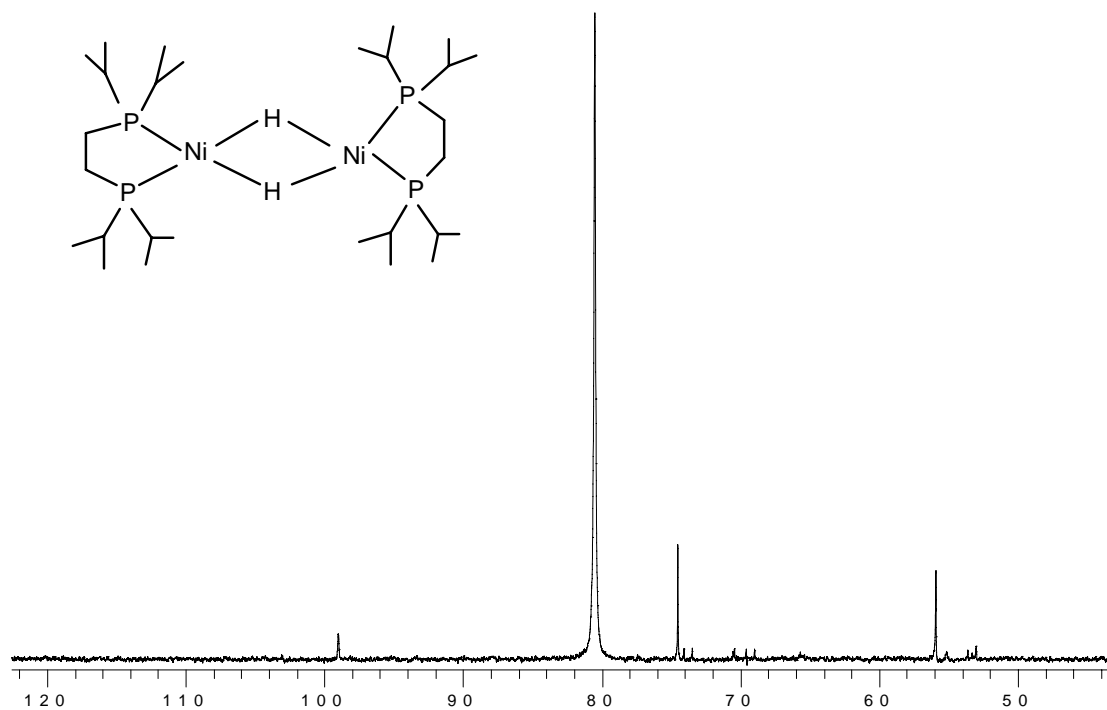


Figura 5.1.2.- Espectro de RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ en THF-d_8 de 1,2-bis(diisopropilfosfino)etano- μ -hidruroníquel(I) $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.

5.2.- PREPARACIÓN DEL LOS COMPLEJOS [(dippe)Ni₂(η²-C,N-1,4-(CN)₂-benceno)] y [(dippe)Ni]₂(η²,η² -C,N-1,4-(CN)₂-benceno).

Para la preparación de los complejos (1) [(dippe)Ni₂(η²-C,N-1,4-(CN)₂-benceno)] y (2) [(dippe)Ni]₂(η²,η² -C,N-1,4-(CN)₂-benceno), se colocan en un tubo de resonancia a temperatura ambiente bajo atmósfera de argón, a una disolución de [(dippe)Ni(μ-H)]₂ (0.020gr, 3.1X10⁻⁵ moles) en 1ml de THF-d₈ se le adicionó 1,4-dicianobenceno (0.0039gr, 3.04X10⁻⁵ moles). Se agitó por 15 minutos manualmente y se obtuvo una disolución de color vino que se caracterizó por RMN ¹H y ³¹P {¹H}. Las señales de protones alifáticos son las siguientes: ¹H,δ (ppm); 1-1.12 (m, 12H, CH₃), 1.5-1.65 (m, 4H, CH₂), 2-2.15 (m, 4H, CH), las otras señales principales se muestran en la sección de resultados.

Posteriormente se realizó la reacción de hidratación de dicianobenceno en condiciones de pseudorden, en un baño de aceite a 160°C por una hora, monitoreándose a diferentes tiempos y conforme aumento el tiempo los complejos monocoordinado y dicoordinado se descomponen a níquel metálico.

5.3.- SÍNTESIS DEL ÁCIDO 1,4-BENCENODICARBOXÍLICO

Se hacen reaccionar 3g (0.023mol) de 1,4-dicianobenceno con 0.0801g (1.24×10^{-4} mol) de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ en 21 ml (1.17mol) de agua, bajo atmósfera de argón, se calienta a una temperatura de 180°C sin presión a 72 hr. La reacción se realiza inicialmente a presión atmosférica, conforme aumenta la temperatura la presión se estabiliza en 150 psi y al pasar 72 hr la presión es de 150 psi.

El producto que es el ácido 1,4-benzenodicarboxílico es un sólido blanco que se purifica por una cristalización ácido-base, disolviendo en NaOH acuosa y posteriormente se precipita con HCl concentrado, se obtuvo 3.3574 g (0.020mol) para después caracterizar por p.f pero no funde ya que sublima a > 300 °C, por IR y RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$.

La RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las siguientes señales: ^1H , δ (ppm); 8.0 (s,4H,aromático), 13.3 (H ácido); RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 indica tres señales: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ δ (ppm); 166.7 (C=O), 134.5 (ipso a C=O) , 129.5 (orto a C=O); En IR se observan las siguientes señales características: ν (cm^{-1}); 3111.2 (OH), 1715 (C=O), 1428-1570 (aromático) , 700 (aromático).

5.4. - SÍNTESIS DE 4-CIANOENZAMIDA

Se hacen reaccionar 3g (0.023mol) de 1,4-dicianobenceno con 0.0801g (1.24×10^{-4} mol) de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$, 21 ml (1.17mol) de agua, en 50ml de THF, bajo atmósfera de argón, se calienta a una temperatura de 120°C sin presión a 72 hr. La reacción se realiza inicialmente a presión atmosférica, conforme aumenta la temperatura la presión se estabiliza en 60 psi y al pasar 72 hr la presión es de 60

psi. El producto que es la 4-cianobenzamida se obtiene puro si se separa de las impurezas o el poco 1,4-dicianobenceno que no reacciona mediante una cromatografía en columna de alúmina neutra, eluyendo primero con acetato de etilo para separar el 1,4-dicianobenceno y posteriormente con una mezcla de acetato de etilo:acetona (1:1) para obtener la 4-cianobenzamida pura la cual es un sólido blanco cristalino que se obtuvo 2.9911 g (0.020mol) para después caracterizar por p.f 225-228°C, por IR, RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, Ms y Analisis Elemental. RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las siguientes señales: ^1H , δ (ppm); 7.9-8.0 (dd,aromático), 7.6-8.2 (2H,amida); RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 indica seis señales: δ (ppm); 166.5 (C=O), 138.3.(ipso a C=O) , 132.4(orto a C=O), 128.3 (meta a C=O), 118.4 (CN), 113.7 (ipso a CN); En IR se observan y asignan las siguientes señales: ν (cm^{-1}); 3448-3176 (NH_2), 2226 (CN), 1702 (C=O), 1428-1570, 700 (aromático); masas por IE $^+$ muestra una $m/z = 146$ (ión molecular), perdidas de NH_2 , CONH_2 , C_7NH_4 , 130 ($-\text{NH}_2$), 102 ($-\text{CONH}_2$) y ($-\text{C}_7\text{NH}_4$), análisis elemental teórico : C 65.7%, H 4.1% y N 19.1% y análisis elemental experimental : C 65.0%, H 3.9% y N 18.9%.

5.5.- SÍNTESIS DE 3-CIANOENZAMIDA

Se hacen reaccionar 1.42g (0.011mol) de 1,3-dicianobenceno con 0.0375g (5.82×10^{-5} mol) de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$, 10 ml (0.55mol) de agua, bajo atmósfera de argón, se calienta a una temperatura de 120°C sin presión a 72 hr. La reacción se realiza inicialmente a presión atmosférica, conforme aumenta la temperatura la presión se estabiliza en 40 psi y al pasar 72 hr la presión es de 40 psi. El producto

que es la 3-cianobenzamida se obtiene puro, mediante una cromatografía en columna de alúmina neutra, eluyendo con acetato de etilo para obtener la 3-cianobenzamida pura, la cual es un sólido blanco cristalino, que se obtuvo 1.3991 g (0.0095mol) para después caracterizar por p.f 225-228°C, por IR, RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ y análisis elemental. RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las siguientes señales: ^1H , δ (ppm); 8.2 ($^{\text{d}}\text{H}$), 8.1-8.1 ($^{\text{a}}\text{H}$), 8-7.9 ($^{\text{b}}\text{H}$), 7.7-7.6 ($^{\text{c}}\text{H}$), no se observan los protones de la amida porque estos protones son intercambiables con los del agua y en el espectro hay demasiada agua en 3.5ppm; RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 muestra ocho señales: δ (ppm); 166.4 (C1), 135.3 (C5), 134.8.(C2), 132.3 (C3), 131.1 (C7), 129.8 (C4), 118.4 (C8), 111.5 (C6); en IR se observan las siguientes señales relevantes: ν (cm^{-1}); 3417-3153 (NH_2), 2230 (CN), 1703 (C=O), 1394 (aromático) y 786 (aromático); el análisis elemental teórico es: C 65.1%, H 4.1% y N 19.1%, el análisis elemental experimental : C 65.1%, H 3.9% y N 19.1%.

5.6.- SÍNTESIS DE ÁCIDO 1,3-BENCENODICARBOXÍLICO

Se hacen reaccionar 1.42g (0.011mol) de 1,3-dicianobenceno con 0.0375g (5.82×10^{-5} mol) de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ en 10 ml (0.55mol) de agua, bajo atmósfera de argón. Se calienta a una temperatura de 180°C sin presión a 72 hr. La reacción se realiza inicialmente a presión atmosférica, conforme aumenta la temperatura la presión se estabiliza en 150 psi y al pasar 72 hr la presión es de 150 psi. En la mezcla de reacción se obtiene el ácido 1,3-bencenodicarboxílico, como la mezcla de reacción da un color café se disuelve la mezcla de reacción en acetona caliente para disolver el ácido, posteriormente se filtra y en el filtrado

obtenemos el ácido 1,3- bencenodicarboxílico, el cual se puede purificar de dos formas, recristalizando con acetona o disolviendo en una disolución acuosa de NaOH y posteriormente precipitando con HCl, en ambas formas obtenemos el ácido 1,3-bencenodicarboxílico que es un sólido de color blanco con un rendimiento del 69% el cual se caracterizó por p.f pero sublima en el intervalo de 250-300°C, RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ y Masas. RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las señales: ^1H , δ (ppm); 13 (^aH , ácido), 8.4 (^bH), 8.1-8.3 (^cH), 7.6-7.5 (^dH); RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 muestra cinco señales: δ (ppm); 166.7 (C1), 133.5 (C4), 131.3 (C5), 130.1 (C3), 129.2 (C2), la espectrometría de masas por IE^+ muestra una m/z =166 (ion molecular), pérdidas de OH y un COOH, 149 (-OH) y 121 (-COOH). El análisis elemental teórico: C 57.8% y H 3.6%; y el Análisis elemental experimental: C 57.9% y H 3.8%.

5.7.- SÍNTESIS DE 1,2-BENCENODICARBOXAMIDA

Se hacen reaccionar 2.9525g (0.023mol) de 1,2-dicianobenceno con 0.0801g (1.24×10^{-4} mol) de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$, 21 ml (1.17mol) de agua, bajo atmósfera de argón, se calienta a una temperatura de 120°C sin presión a 72 hr. La reacción se realiza inicialmente a presión atmosférica, conforme aumenta la temperatura la presión se estabiliza en 40 psi y al pasar 72 hr la presión es de 40 psi. En las mismas condiciones se hace a 180°C.

El producto obtenido en ambas reacciones es 1,2-bencenodicarboxamida. La mezcla de reacción a 120°C al finalizar es de color verde, porque el dímero se descompone y a esto se debe el color de la mezcla, lo cual hace difícil la

purificación, pero como la 1,2-bencenodicarboxamida es muy soluble en agua se separa del dímero descompuesto por solubilidad y se filtra. Posteriormente se le evapora el agua y se recristaliza por par de disolventes, los cuales son metanol (soluble en caliente) y hexano (insoluble), obteniéndose un rendimiento de 71%. Se caracteriza por p.f =222-225°C, RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, además de una hidrólisis ácida para formar el ácido dicarboxílico que se caracterizó por RMN ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$. La RMN ^1H de 1,2-bencenodicarboxamida en DMSO- d_6 muestra las señales: δ (ppm); 8.0 (^aH), 7.5 (^bH), 7.14 (NH_2); en RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, en DMSO- d_6 indica cuatro señales: δ (ppm); 166.3 (C=O), 131.4 (ipso a C=O), 130.5 (orto a C=O) y 134.4 (meta a C=O).

Para el ácido derivado en RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las siguientes señales: δ (ppm); 7.6 (^aH), 7.6-7.5 (^bH), no se observa la señal del protón ácido porque hay demasiada agua en el disolvente y estos protones son intercambiables; RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, en DMSO- d_6 indica cuatro señales: δ (ppm); 168.8 (C=O), 130.9 (ipso a C=O), 128.4 (orto a C=O) y 132.9 (meta a C=O).

6.- CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la activación de los enlaces C-CN presentes en el 1,4-dicianobenceno, mediante el uso del dímero de níquel $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$, lográndose caracterizar in situ los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}](\eta^2\text{-C,N-1,4-(CN)}_2\text{-benceno})$ y $[(\text{dippe})\text{Ni}_2(\eta^2, \eta^2\text{-C,N-1,4-(CN)}_2\text{-benceno})]$.
- Se logró la hidratación de los enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ presentes en los tres isómeros, 1,2-, 1,3- y 1,4-dicianobenceno, en condiciones catalíticas, mediante el uso del dímero de níquel $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$. Con base a la reactividad de los tres isómeros, el 1,3- y 1,4-dicianobenceno tienen reactividad semejante ya que a las mismas condiciones de reacción forman la 4-cianobenzamida, 3-cianobenzanida y los ácidos 1,3- y 1,4-bencenodicarboxílicos. A diferencia de los otros isómeros, el 1,2-dicianobenceno presenta diferente reactividad, ya que en la reacción de hidratación de éste se obtiene 1,2-bencenodicarboxamida.
- Se propone un mecanismo de migración por pasos del fragmento “[$(\text{dippe})\text{Ni}$]” para llevar a cabo las reacciones de hidratación de 1,3- y 1,4-dicianobenceno. En el caso de 1,2-dicianobenceno se propone un mecanismo de doble hidratación concertada para la reacción de hidratación.
- Se concluye que este método es viable para la obtención con buenos rendimientos de derivados funcionalizados del grupo CN, como amidas y ácidos carboxílicos, los cuales son útiles en síntesis orgánica.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Yamaguchi, K., Matsuchita, M., Mizuno, N., *Angew. Chemi.*, **2004**, 43, 1576.
- ² Kukushkin, V. Y., Pombeiro, A. J. L., *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, 358,1.
- ³ Ghaffar, T., Parkins, A.W., *J.Mol.Catal.A:Chem.*, **2000**, 160, 249.
- ⁴ Kim, J.H. J., Britten, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3618.
- ⁵ Breslow, R.R., Fairweather, J. K., *J.Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 2135.
- ⁶ Breno, K.L., Pluth, M. D. , Tyler, D. R., *Organometallics*, **2003**, 22, 1203.
- ⁷ Murahashi, S.I., Sasao, S., Saito, E.; Naota, T., *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 2521.
- ⁸ Dojoman, M. C. K.-B., Ajjou, A. N. , *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4845.
- ⁹ Villain, G., Gasket, A., Kalck, P.H., *J. Mol. Catal.*, **1981**, 12, 103.
- ¹⁰ Kaminskaia, N.V., Kostic, N.M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 3677.
- ¹¹ Ghaffar, T., Parkins, A.W., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 8657.
- ¹² Eglin, L.J., *Comments Inorg. Chem.*, **2002**, 23, 23.
- ¹³ McMurry J., *Organic Chemistry*, 5th Ed., International Thomson Editores, **2000**, p.871-876.
- ¹⁴ Michelin, R.A., Mozzon, M., Bertani, R., *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 147, 299.
- ¹⁵ a) Abba, M., Yamamoto, T., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 532, 267. b) Gordon, A.J., Ford, R.A, *The Chemist's Companion A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, John Wiley & Sons, Inc., **1972**, pp. 113.
- ¹⁶ a) Miller, J.A., *Tetrahedron Letters.*, **2002**. 42. 6991. b) Miller, J.A., Dankwardt, J.W., *Tetrahedron Letters.*, **2003**, 44, 1907.
- ¹⁷ Yamamoto, T., Yamaguchi, I., Aba, M., *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 671, 179.

- ¹⁸ a) Vivic, D.A., Jones, W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10855. b) Vivic, D.A., Jones, W.D., *Organometallics*, **1998**, 17, 3411. c) Edelbach, B.L., Vivic, D.A., Lachicotte, R.J., Jones, W.D., *Organometallics*, **1998**, 17, 4784.
- ¹⁹ García, J.J., Brunkan, N.M., Jones, W.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9547.
- ²⁰ García, J.J., Arévalo, A., Brunkan, N.M., Jones, W.D., *Organometallics*, **2004**, 23, 3997.
- ²¹ Crestani, M.G., Arevalo, A., Garcia, J.J., *Adv.Synth & Catal.*, **2006**, en prensa.
- ²² Solhy, A., Smahi, A., Elaabar, B., Amoukal, A., Tikad, A., Sebti, S., Macquarrie, W.D., *Tetrahedron Letters.*, **2003**, 44, 4031.
- ²³ Tfouni, E., Macedo, A.M., Nunes, C.L., Queiroz, F.K., De oliveira, E.C., Novais, R.Z., *Inorg. Chim. Acta.*, **2005**, 359, 2909.
- ²⁴ Sanchez, A.L.F., Tesis de licenciatura "Tecnología para la producción de ácido Tereftálico", Facultad de Química, **1990**, UNAM, pp 9-10.
- ²⁵ Espectro de RMN H y C, Library of RMN espectra, Aldrich.
- ²⁶ *CRC, Handbook of data on organic compounds, VII, Handbook Consultants company, Inc, 1987*, pp.110, 321, 796.