



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“EVALUACIÓN DEL PRECURSOR CATALÍTICO
DE Ni(I) [(dippe)Ni(μ -H)]₂ EN REACCIONES DE
HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILO”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A,
ESTELA PAULINA ZERECERO SILVA



MÉXICO, D.F

2008



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
1 ^{er} . Suplente	Profa. Ana Adela Sánchez Mendoza
2 ^{do} . Suplente	Prof. David Morales 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: Estela Paulina Zerecero Silva

A mis padres Luis Zerecero Palacios y Estela Silva Fernández, a quienes les debo lo que soy y por ser el faro en la oscuridad que guía mi transitar por la vida.

A mi hermana Mónica Janet por su apoyo incondicional, cariño, amistad, su tolerancia hacia mi persona y por hacerme aterrizar en todo momento.

A la memoria de mi abuelito Salvador Silva por los hermosos momentos que hoy son gratos recuerdos y que siguen tocando mi vida y a mi abuelita Ma. del Refugio Fernández por sus bendiciones y por ser el más grande motivo de mi alegría.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), quien me brindó la oportunidad de poder ser parte de ella y por el alto nivel de educación que he recibido durante estos años.

A la Facultad de Química por impregnarme de la maravillosa ciencia científica y por fomentar en mi, el deseo de saber y conocer lo novedoso, así como de abrirme las puertas al mundo ante mi curiosidad insaciable.

Mi más amplio agradecimiento para el Dr. Juventino García Alejandre por brindarme la oportunidad de formar parte del grupo de trabajo y a quien aprecio por su generoso apoyo, tiempo e interés durante este proceso, a mis compañeros del laboratorio 304 por su compañía y alientos durante este tiempo: Marco, Ana, Francisco, Joy, Areli, Betochi, Carmela, Isai, Beto, Alma y Sebastián. A ti Paul por estar al pendiente de mi.

A los integrantes del jurado, Profa. Graciela Edith Müller Carrera y Prof. José Manuel Méndez Stivalet por el tiempo dedicado, críticas y sugerencias que contribuyeron a enriquecer este trabajo.

A los profesores de la Facultad que enriquecieron mis conocimientos, especialmente a la Dra. Ma del Pilar Ortega Bernal, a quien le agradezco el empuje que siempre ha querido contagiarme para hacerme un poco más llevaderas las dificultades que encontraba en el camino y por enseñarme que no hay límites, que lo que me proponga lo puedo lograr.

Con mucho cariño principalmente a mis padres, que han estado conmigo en todo momento, siempre me animaron a realizar mis sueños y se implicaron en mi historia. Gracias mamá y papá por darme una carrera para mi futuro y por creer en mi, este trabajo es para ustedes. A ti hermana, porque espero que muy pronto disfrutes de este logro como yo.

A mis dos grandes tesoros, mis abuelitos por creer en mi, por estar al tanto de mi y por su gran amor, a mis tíos y primos por el apoyo incondicional, en especial a mis tías Ma. del Refugio y Graciela por estar al pendiente de mi y por tenderme la mano cuando más lo necesite, gracias son muy importantes en mi vida. Mi querido primo Héctor por enseñarme a enfrentar la vida con una gran sonrisa y por tu agradable compañía, a Abigail e Itzel por contagiarme de su gran humor y por estar conmigo. A ti Felipe por tu bondad y porque espero que continúes con perseverancia y dedicación tus estudios.

A Fernando Ramos por el apoyo extremo, por estar siempre a mi lado en las buenas y en las malas, por compartir tantas cosas y por soportar mis crisis de estrés, gracias Fer te quiero mucho.

Mis amigas de toda la vida. Ariadne y Claudia por estar en mi camino, por su gran amistad y motivación.

A mis amigas de la Facultad de Química: Alejandra, Mariana, Jessica y Karla, con quienes he compartido mañanas, tardes y noches de estudio, momentos de nerviosismo en parciales y finales, por las alegrías y tristezas, gracias por esa estupenda amistad y también quiero agradecer a Alan por ser como es y por estar en mi camino.

Agradezco muchísimo a la banda química por su gran amistad y por todo lo que hemos pasado, han sido experiencias muy agradables. Gracias: Paola, Gerardo, Edgar, Daniel, Poncho, Ariel, Georgina, Daniel Inge, Adriana (Güera), Jorge, Elisa, Moisés, Rebeca, Esteban, Carrillo, Uriel, Hilda, Ángel, Alejandro, Selene, Elizabeth, Karen, Adriana Licona, Alex, Víctor, Tania, Rubén, Rudy, Adriana Berenice, Otto (gracias por ese gran detalle), Mabel, Eric y a todos aquellos que han quedado en los recintos más escondidos de mi memoria, pero no por eso son menos importantes.

Índice

Abreviaturas

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	
2.1 Hidrogenación de nitrilos.....	4
2.2 Tipos de coordinación de nitrilos.....	10
2.3 Hidrogenación catalítica de nitrilos a aminas primarias.....	12
2.4 Modelo de transferencia de hidrógeno.....	13
2.5 Hidrogenación catalítica homogénea y heterogénea.....	15
2.6 Factores que afectan la hidrogenación catalítica de nitrilos	
2.6.1 Efecto de la naturaleza del nitrilo.....	18
2.6.2 Efecto de la adición de disoluciones ácidas y básicas.....	20
2.6.3 Efecto del complejo metálico.....	21
2.6.4 Efecto del metal.....	23
2.7 Cinética de la hidrogenación de benzonitrilo	26
2.8 Activación del enlace C-CN con [(dippe)Ni(μ -H)] ₂	28
2.9 Hidrogenación catalítica homogénea de benzonitrilo	31
2.10 Hidrogenación catalítica heterogénea de benzonitrilo.....	33

2.11 Imidazoles	
2.11.1 Síntesis de imidazoles.....	34
2.11.2 Síntesis de imidazoles utilizando complejos.....	36
3. Objetivos e hipótesis.....	40
4. Parte experimental	
4.1 Metodología e instrumentación.....	42
4.2 Síntesis del compuesto (dippe).....	44
4.3 Síntesis de [(dippe)NiCl ₂].....	45
4.4 Síntesis del complejo dimérico Ni (I), [(dippe)Ni _μ -H] ₂	46
4.5 Evaluación del precursor catalítico de Ni (I), [(dippe)Ni _μ -H] ₂ en la hidrogenación de benzonitrilo.....	47
5. Resultados y discusión	
5.1 Hidrogenación de benzonitrilo usando como precursor catalítico [(dippe)Ni _μ -H] ₂	49
5.1.1 Hidrogenación de benzonitrilo en condiciones estequiométricas.....	50

5.1.1 Hidrogenación de benzonitrilo en condiciones catalíticas.....	51
5.2 Síntesis de imidazol mediante la hidrogenación de benzonitrilo.....	56
6. Conclusiones.....	70
7. Bibliografía.....	72
Apéndice.....	75

ABREVIATURAS

dippe	1,2- <i>bis</i> (diisopropilfosfino)etano
[(dippe)NiCl ₂]	dicloro-1,2- <i>bis</i> (diisopropilfosfino)etanoníquel (II)
[(dippe)Ni _μ -H] ₂	bis[1,2- <i>bis</i> (diisopropilfosfino)etano]- μ -dihidruoníquel(I)
Cp	ciclopentadienilo, η^5 -C ₅ H ₅
η	hapticidad, número de átomos de carbono unidos al metal
dmpe	1,2- <i>bis</i> (dimetilfosfino)etano
Cp*	pentametilciclopentadienilo, η^5 -C ₅ Me ₅
Me	metilo
i-Pr	isopropilo
n-Pr	n-propilo
c-Pr	ciclopropilo
c-Bu	ciclobutilo
t-Bu	terbutilo
THF -d ₈	Tetrahidrofurano deuterado
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
Cy	ciclohexilo
TosMIC	isocianato de toluensulfonilmetilo

Dy	disprosio
Nd	neodimio
Tm	tulio
Et	etilo
Ph	fenilo
Tol	p-toluensulfonilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
COSY	Experimento de RMN para observar correlaciones a 3 enlaces de distancia ^1H - ^1H (Correlated Spectroscopy)
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
Ms	Espectroscopía de masas
ppm	partes por millón
IE	Ionización por Impacto Electrónico
psi	Libras por pulgada cuadrada
h	horas
p.f	punto de fusión

1.- INTRODUCCIÓN

La hidrogenación catalítica de nitrilos es una reacción considerablemente importante en síntesis orgánica; desde el punto de vista económico, los productos de mayor interés son las aminas primarias, mismos que se encuentran entre los intermediarios importantes en la industria farmacéutica, plástico y agroquímica^{1,2}

La hidrogenación catalítica de nitrilos es ampliamente estudiada, debido a que frecuentemente se dificulta la obtención de aminas primarias en buenos rendimientos. Aparentemente, dicha dificultad se debe a los procesos de reducción a través de la imina que podría condensarse con aminas primarias para formar aminas secundarias^{3,4}. La separación de los productos de la reacción usualmente es difícil por la poca diferencia en sus puntos de ebullición. La sola obtención de aminas desde el punto estricto de la purificación, es uno de los mayores problemas en la hidrogenación de nitrilos, ya que usualmente se tiene un bajo control de selectividad⁵.

El uso de catalizadores con metales de transición para la hidrogenación en sistemas homogéneos y heterogéneos, se basa en su alta actividad y selectividad catalítica bajo las condiciones en que se lleva cabo el proceso.

En general la naturaleza del producto de reacción dependerá del catalizador utilizado, de las condiciones de reacción y de las propiedades del nitrilo de partida. Es decir, el catalizador es un factor determinante en la selectividad de la reacción de hidrogenación de nitrilos⁶.

Las condiciones de la hidrogenación por catálisis homogénea con complejos de metales de transición de segundo y tercer período típicamente se realizan a una temperatura entre 25°C y 130°C, a una presión entre 1bar y 115bar. Para los complejos de primer periodo se requieren mayores temperaturas (50°C a 200°C) y presiones (1bar a 300bar)^{3,7}. Sin embargo, se ha observado que para tener una alta selectividad a aminas primarias, se requiere en algunos casos de la presencia de NH₃ como medio de reacción (figura 1.1)⁷.

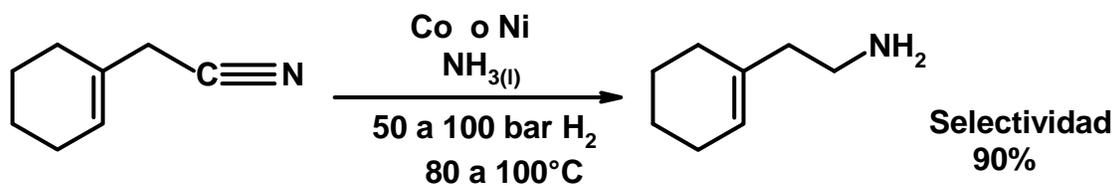


Figura 1.1 Hidrogenación catalítica del grupo nitrilo en presencia de NH₃ líquido⁷

Durante décadas, en el área de organometálica se han realizado diversos estudios sobre la activación y funcionalización de enlaces fuertes y poco reactivos, con el fin de facilitar la obtención de productos de interés, particularmente mediante la activación con metales de transición⁸. En el caso de los nitrilos, los cuales contienen el fragmento C-CN, las reacciones de activación del enlace C-C son relativamente escasas. En este sentido, se encuentran informados muy pocos ejemplos en los que se ha logrado la ruptura del enlace C-CN de nitrilos.

En el presente trabajo se pretende realizar la evaluación del precursor catalítico de níquel (I), $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ en reacciones de hidrogenación de benzonitrilo, basándose en los conocimientos previos sobre la activación del enlace C-CN del grupo de investigación.

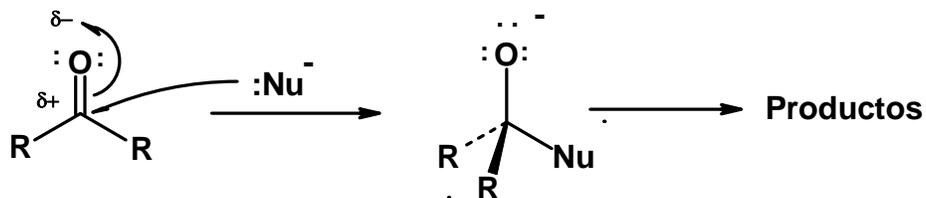
Durante el transcurso del proyecto, se encontró que la hidrogenación de benzonitrilo en condiciones catalíticas procede a la formación de las aminas correspondientes y en el caso donde el substrato actúa como disolvente y reactivo, da a lugar un compuesto heterocíclico en forma cuantitativa, de gran interés en síntesis orgánica^{9,10}.

2.- ANTECEDENTES

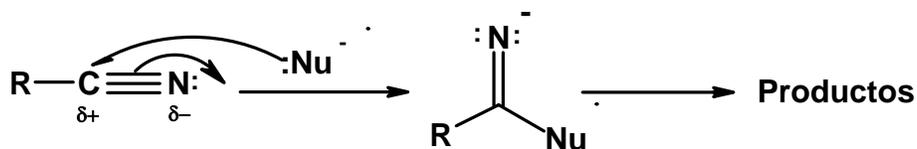
2.1. HIDROGENACIÓN DE NITRILOS

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 al carbono de los nitrilos, con lo que aparecen aniones imina con hibridación sp^2 , en una reacción análoga a la formación de unión alcóxido con hibridación sp^3 a partir de la adición nucleofílica a un grupo carbonilo¹¹.

Compuesto carbonilo



Nitrilo



La reducción de nitrilos es uno de los métodos industriales más utilizados para la síntesis de una gran variedad de aminas; para lo cual se pueden utilizar diferentes agentes reductores, como hidrógeno molecular, alcóxidos e hidruros¹²; siendo el H₂ el agente reductor más limpio para el proceso de síntesis de aminas⁶.

El mecanismo de reacción ha sido estudiado por numerosos autores, comenzando por Sabatier y Senderens, quienes propusieron en 1905, que la formación de la amina primaria se lleva a cabo en dos pasos, de acuerdo a la figura 2.1.1

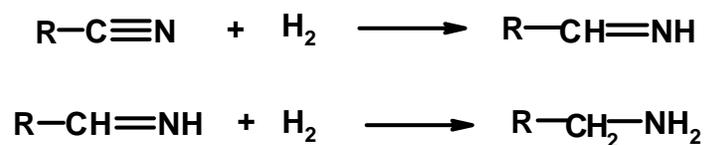
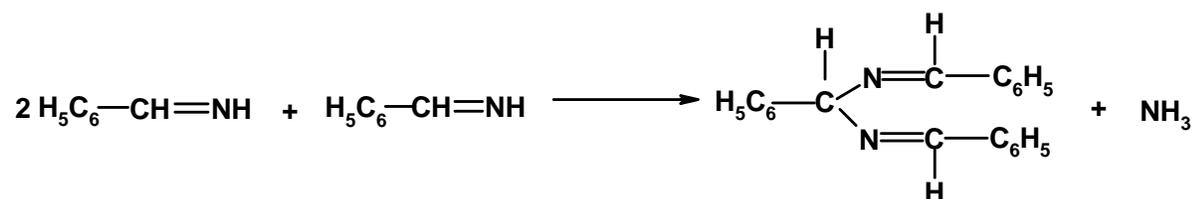
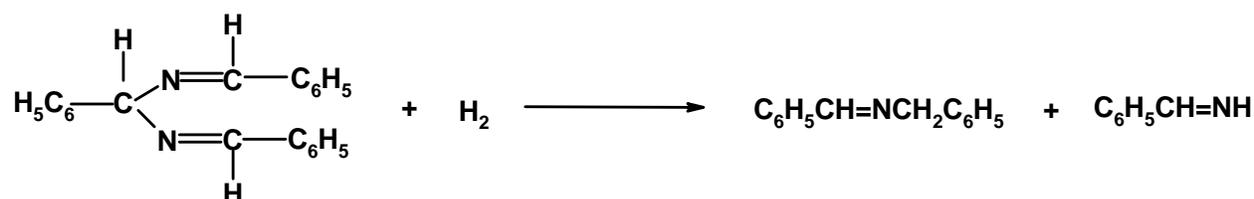


Figura 2.1.1. Hidrogenación de nitrilo a amina primaria¹³

Mignonac¹⁴, utilizó diversos nitrilos aromáticos, identificando la presencia de bases de Schiff RCH=NCH₂R en la mezcla de reacción y propuso en 1920 que las mismas son intermediarios de reacción en la síntesis de aminas secundarias y son formados por la condensación de tres moléculas de benzalimina seguido por la hidrogenólisis de la hidrobenzamida, como fue previamente propuesto por Busch¹⁵ (figura 2.1.2).



Condensación de la benzalimina



Hidrogenólisis de la hidrobenzamida

Figura 2.1.2. Formación de la base de Schiff, de acuerdo a Busch¹⁵

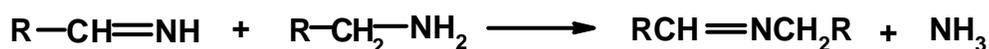
En 1923, von Braun determinó que la formación de las aminas secundarias se lleva a cabo por la interacción de la imina con la amina primaria, dando lugar al 1-amino-dialquilamina o una base de Schiff, seguido de la hidrogenólisis de 1-amino-dialquilamina o de la hidrogenación de la base de Schiff, permite la formación de la amina secundaria, de acuerdo a la figura 2.1.3



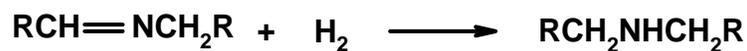
Formación de 1-amino-dialquilamina



Hidrogenólisis de 1-amino-dialquilamina



Formación de la base de Schiff



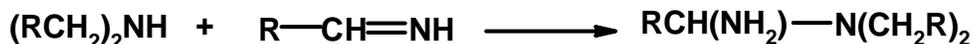
Hidrogenación de la base de Schiff

Figura 2.1.3. Proceso de síntesis de aminas secundarias

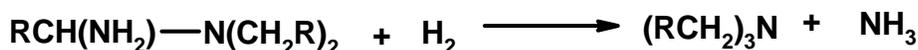
propuesto por von Braun¹⁶

En 1955, Juday y Adkins¹⁷ estudiaron la hidrogenación de los nitrilos alifáticos y aromáticos; con lo que concluyeron que el mecanismo de reacción es consistente con el propuesto por von Braun en el caso de los nitrilos alifáticos en la obtención de aminas secundarias, mientras que la hidrogenación de nitrilos aromáticos se basa a través de la formación del intermediario imino seguido de la hidrogenólisis.

Kindler y Hesse en 1933 determinaron que la formación de las aminas terciarias se realiza mediante la adición de la amina secundaria a la aldimina. La hidrogenólisis de la 1-amino-trialquilamina da como producto la amina terciaria (ver figura 2.1.4)



Condensación de la aldimina y la amina secundaria



Hidrogenólisis de 1-amino-trialquilamina

Figura 2.1.4. Formación de aminas terciarias, de acuerdo a Kindler y Hesse¹⁸

La pérdida de NH_3 en la hidrogenólisis de 1-amino-trialquilamina puede dar como resultado una cetoamina o una enamina. Greenfield propuso en 1967 que dicha enamina es hidrogenada a la amina terciaria, como se ilustra en la figura 2.1.5



Figura 2.1.5. Síntesis de aminas terciarias, a partir de la hidrogenación de la enamina¹⁹

En el caso de la hidrogenación de benzonitrilo, es imposible que se lleve a cabo la formación de la enamina, debido a que el átomo de hidrógeno debe de estar en posición β con respecto al átomo de nitrógeno.

Los compuestos insaturados y aldiminas postulados en los anteriores mecanismos de reacción no han sido confirmados, mientras que las bases de Schiff fueron identificadas en la hidrogenación de nitrilos aromáticos y alifáticos⁴.

2.2. TIPOS DE COORDINACIÓN DE NITRILOS

Los nitrilos, $R-C\equiv N$, los cuales son isoelectrónicos con otros ligantes insaturados como dinitrógeno, monóxido de carbono, isocianuros 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 aceptores¹².

En particular los nitrilos pueden interactuar con centros metálicos de tres formas:

- 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).

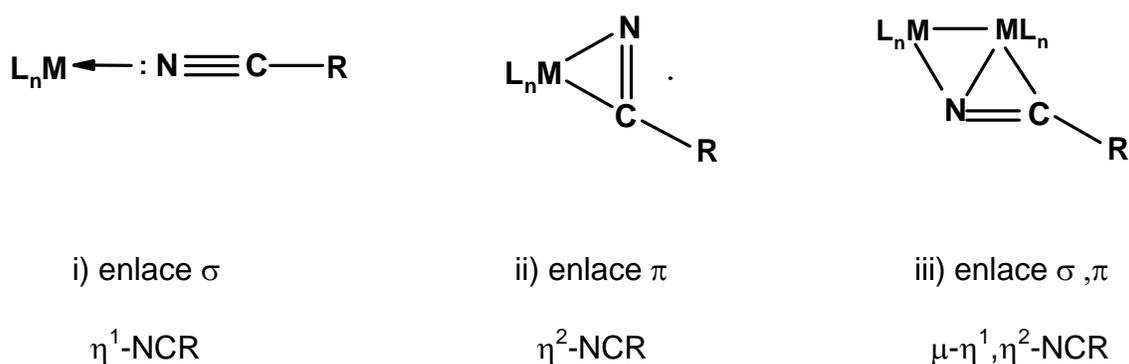


Figura 2.2.1. Tipos de coordinación de nitrilos.¹²

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, la coordinación η^1 de nitrilos es frecuentemente acompañada por un incremento en la frecuencia de estiramiento ν (CN), se ha encontrado que cuando los nitrilos se coordinan con diferentes metales de transición los valores de ν (CN) permanecen casi inalterados a los observados en los nitrilos libres o incluso hay un cambio alrededor de $20-100\text{cm}^{-1}$, esto se ha explicado por la retrodonación que hay entre los orbitales d del metal y los orbitales π^* de los nitrilos¹².

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 $M = \text{Mo}, \text{W}$. Otros donde se usan fosfinas como ligantes, $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-NCMe})(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$, lo cual se presenta con nitrilos alifáticos o aromáticos.

El tipo de coordinación (iii) es aún menos común y se presenta en interacciones de nitrilos con sistemas di- o polinucleares, se ha reportado en complejos del tipo cúmulo y en algunos complejos de níquel (0), $[\text{Ni}(\text{NCPh})(\text{PPh}_3)]_4$.¹²

2.3. HIDROGENACIÓN CATALITICA DE NITRILOS A AMINAS PRIMARIAS

Como antes se mencionó la química de reacciones de los organonitrilos (R-CN) con metales de transición es amplia, debido a los diferentes modos de coordinación que estos presentan, lo cual provoca un cambio en la nucleofilia o electrofília del nitrilo coordinado¹².

La hidrogenación de nitrilos se puede llevar a cabo mediada por un metal y catalizada por un metal. La hidrogenación mediada por metal, es aquella que se realiza en condiciones estequiométricas y no hay regeneración del metal; la hidrogenación catalizada por metal se realiza en proporciones catalíticas y con regeneración de las especies intermediarias⁶.

La hidrogenación catalítica de nitrilos a aminas primarias es uno de los métodos industriales mas utilizados para la síntesis de una gran variedad de productos importantes; en el cual, generalmente se forma una mezcla de aminas, esta mezcla de aminas es debida a la formación de intermediarios de reacción de tipo imina, las cuales además de hidrogenarse a aminas, pueden originar aminas mas substituidas mediante reacciones de condensación. Lo anterior hace de la hidrogenación de nitrilos un proceso relativamente complejo e interesante; dichas reacciones se dan en algunos

casos sobre la superficie de la fase metálica del catalizador ó en un complejo organometálico soluble de forma que serán sus respectivas velocidades las que determinaran la relación de productos obtenidos; así mismo, la composición de los productos dependerá de las propiedades del nitrilo de partida y de las condiciones de reacción⁶.

2.4. MODELO DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

La activación de nitrilos mediante la coordinación con metales de transición se realiza por diversas reacciones, entre las que se destacan la reducción por transferencia de hidruro, reacciones de ataque nucleofílico al carbono del CN, la hidratación catalítica de nitrilos y reacciones de acoplamiento carbono-carbono³.

En el caso de las reacciones de reducción por transferencia de hidrógeno han sido estudiadas por De Bellefon y Fouilloux³; quienes han reportado el modelo de transferencia de hidrógeno correspondiente a la hidrogenación de nitrilos, donde el grupo CN reacciona con el complejo metálico [M] para formar $[M(\eta^2\text{-NCR})]$ el cual esta en equilibrio con $[M(\eta^1\text{-NCR})]$, de acuerdo a la figura 2.4.1.

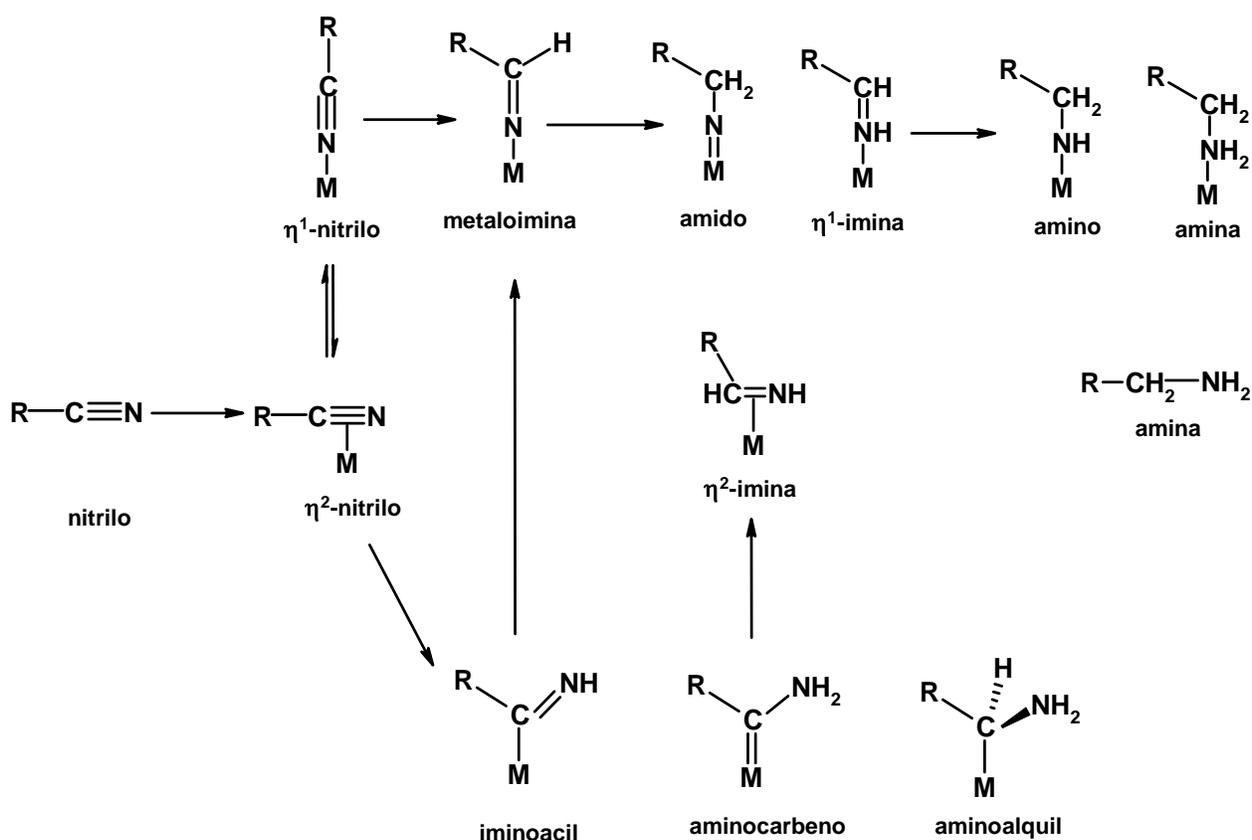


Figura 2.4.1. Modelo de transferencia de hidrógeno del grupo nitrilo³

En algunos complejos metálicos donde el nitrilo está enlazado η^2 -NC al metal, tal como $[Cp^*_2W_2Cl_4(\mu_2, \eta^2-NCMe)]$ y $[MoCl(\eta^2-NCMe)(dmpe)_2]$ la transferencia de hidrógeno se lleva a cabo exclusivamente hacia el nitrógeno formándose un rendimiento moderado del fragmento iminoacil²⁰. En el caso del complejo $[Cr(dmpe)_2(\eta^1-NCMe)_2]^{2+}$, el ataque nucleofílico de hidruro ocurre primero hacia el metal y posteriormente al carbono del CN obteniéndose dos metaloiminas $[Cr(dmpe)_2(N=CHMe)_2]^{2+}$ ²¹.

La reacción de transferencia de hidrógeno también se puede llevar a cabo empleando cúmulos metálicos de Mn, Re, Fe y Os del tipo $[M_3(\mu_2-H(CO)_9(\mu_3-NCH_2R))]$, en los cuales el ataque nucleofílico de hidruro ocurre hacia el nitrógeno y el carbono, lo que permite la formación de dos isómeros, el iminoacil que es el producto cinético y la metaloimina el producto termodinámico. La transferencia de hidruro al nitrógeno del iminoacil da a lugar al aminocarbeno, mientras que al ocurrir hacia el átomo de carbono y nitrógeno se obtiene la imina correspondiente y con respecto a la metaloimina, el ataque nucleofílico de H^- se lleva a cabo hacia el carbono formándose el imido²².

2.5. HIDROGENACIÓN CATALITICA HOMOGENEA Y HETEROGENEA

En catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de otros reactivos. Para el caso de la catálisis homogénea, tanto los reactivos como el catalizador se encuentran presentes en la misma fase⁷.

Los catalizadores clásicos heterogéneos para hidrogenación son soportados con metales de transición, por ejemplo níquel-Raney y mezclas de níquel o cobre en diversos soportes como silica ó alúmina (ver figura 2.5.1)²³; los cuales son capaces de activar al hidrogeno bajo ciertas condiciones moderadas; debido a que solamente la superficie de los átomos son activados, donde el metal esta presente en pequeñas partículas para dar una mayor superficie.

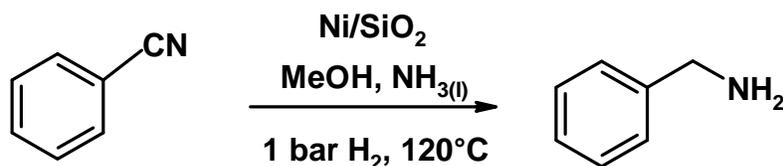


Figura 2.5.1. Hidrogenación catalítica heterogénea²³

Una de las principales ventajas que presenta la catálisis heterogénea respecto a la homogénea es la facilidad de separar reactivos y productos del medio de reacción y el constante reciclado del catalizador⁷.

No obstante, en la catálisis homogénea hay una mejor interacción sustrato-catalizador por encontrarse en la misma fase, lo que genera una mayor reactividad, es decir, se da un mejor aprovechamiento del metal, pues se encuentra igualmente disponible para los reactivos en toda la fase lo que se traduce en una menor cantidad de catalizador necesario para llevar a cabo la reacción. También se pueden aprovechar los diferentes estados de oxidación del metal, así como los diferentes ligantes unidos al mismo, lo que ofrece una amplia gama de potencial selectividad⁷. Los metales más frecuentemente utilizados en los catalizadores de la hidrogenación son el rutenio^{3,7,12,24,25}, níquel^{3,7,26}, cobalto^{3,7}, paladio^{3,7,26} y platino^{3,7}.

En catálisis homogénea se tiene un acceso relativamente más fácil al mecanismo de reacción y en consecuencia se puede conocer mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja, no menos despreciable de este tipo de catálisis, es la menor incidencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de catálisis heterogénea, lo que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas.

La hidrogenación catalítica homogénea con complejos mononucleares de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 20 años debido a que al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza (figura 2.5.2).

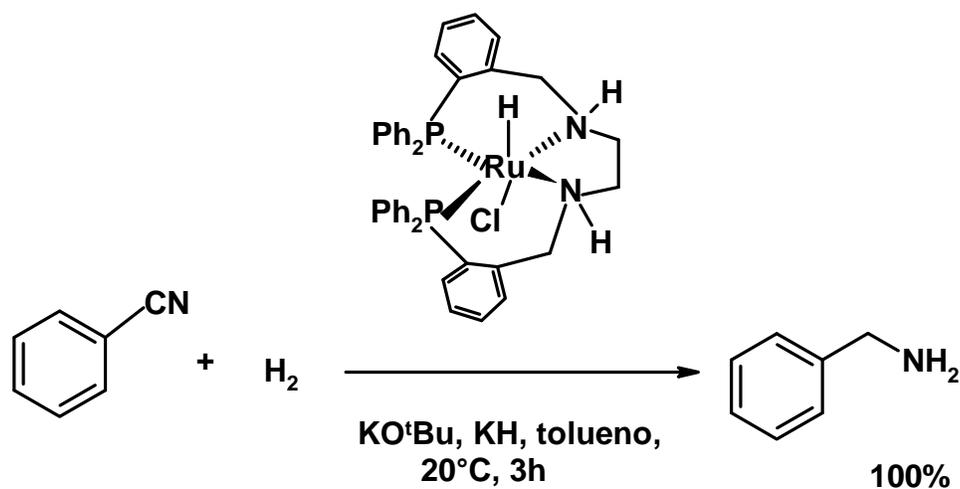


Figura 2.5.2. Hidrogenación catalítica homogénea con complejos mononucleares^{7,24}

Tanto en el estudio como en la aplicación de un sistema de catálisis homogénea no se debe perder de vista que la velocidad no depende directamente de sus concentraciones sino de sus actividades, ya que la presencia de especies ajenas al sistema catalítico puede afectar dichas actividades. Así por ejemplo, se observa a menudo que al cambiar el disolvente la velocidad de reacción se ve afectada, esto se explica por un efecto de solvatación o interacciones electroestáticas.

Con todo esto, se puede afirmar que en general un catalizador homogéneo presenta una mayor actividad, por lo que se tienen mayores conversiones y selectividad⁷.

2.6. FACTORES QUE AFECTAN LA HIDROGENACIÓN CATALITICA DE NITRILOS.

2.6.1.EFECTO DE LA NATURALEZA DEL NITRILO

La hidrogenación de nitrilos aromáticos como el benzonitrilo da como resultado la mezcla de aminas primarias y secundarias. La ausencia de aminas terciarias en los productos de reacción, se debe a que el grupo ciano carece de hidrogeno- α , el cual genera la formación de la enamina; intermediario de la formación de aminas terciarias.

La proporción y la selectividad de los productos de reacción dependen fuertemente del impedimento estérico del sustrato, en general entre mas impedimento estérico presente el compuesto de partida mayor es la selectividad a aminas primarias⁵.

El efecto inductivo del sustituyente R en los nitrilos R-CN es un factor determinante en la selectividad y actividad del catalizador en la hidrogenación. La selectividad a aminas primarias decrece de forma paralela con la constante de Taft (σ^*) de los diversos grupos de la forma siguiente: fenilo>>metilo>etilo >n-butilo³. El débil efecto inductivo disminuye el carácter nucleofílico de la amina primaria, haciendo mas lento el ataque nucleofílico hacia el intermediario imino dando como resultado un baja producción de amina secundaria, por ejemplo la bencilamina tiene una baja densidad electrónica en el átomo de nitrógeno y por consiguiente es menos reactivo con respecto a la bencilimina, por lo tanto hay una mayor producción de amina primaria (ver figura 2.6.1.1).

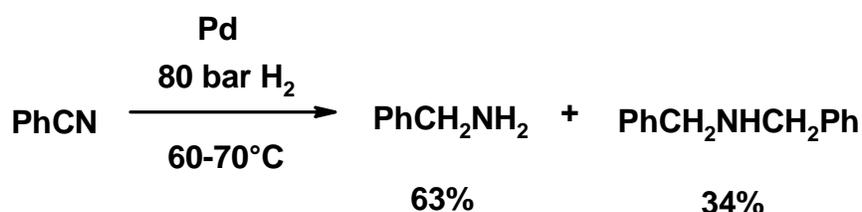


Figura 2.6.1.1 Síntesis de aminas, a partir de la reducción del benzonitrilo ⁵

En el caso de los nitrilos alifáticos, se ha reportado que la composición en la mezcla de productos de reacción disminuye con la longitud de la cadena hidrocarbonada, en conexión con la densidad electrónica del átomo de nitrógeno³.

2.6.2. EFECTO EN LA ADICIÓN DE DISOLUCIONES ÁCIDAS Y BÁSICAS

En 1928 Hartug²⁷ encontró que es posible la obtención de aminas primarias sin la contaminación de aminas secundarias mediante el uso de una disolución alcohólica de HCl y aislando la amina primaria como una sal de amonio. Bajo estas mismas condiciones, la hidrogenación de benzonitrilo a bencilamina se realiza utilizando un catalizador de paladio sobre carbono, de acuerdo a la figura 2.6.2.1

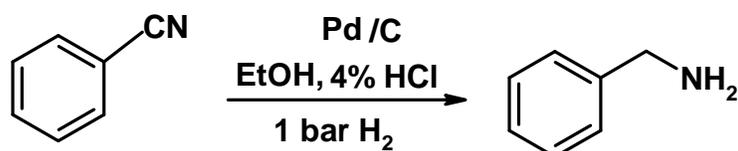


Figura 2.6.2.1. Hidrogenación catalítica de benzonitrilo en presencia de ácido clorhídrico⁵

La adición de amoníaco se usa ampliamente para mejorar la selectividad de aminas primarias, pero se ha informado que las bases fuertes, menos tóxicas como NaOH y LiOH también son eficaces para el caso de Ni-Raney y catalizadores de cobalto (figura 2.6.2.2).

Los iones OH^- no sólo prevén la desactivación del catalizador inhibiendo la polimerización de la amina en la superficie de este, sino que también parece bloquear los sitios activos responsables para la formación del producto⁵.

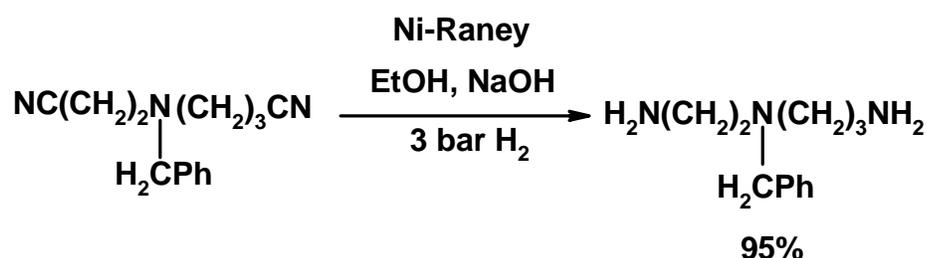


Figura 2.6.2.2. Hidrogenación de nitrilos en presencia de NaOH ⁵

2.6.3. EFECTO DEL COMPLEJO METÁLICO

La hidrogenación catalítica homogénea es más eficaz empleando complejos metálicos que constan de un ión metálico central, uno o mas tipos ligantes y aniones que son capaces de activar el hidrógeno molecular y adicionar dos átomos de hidrógeno al sustrato aceptor. La naturaleza del ligante, el anión y las propiedades catalíticas del metal son particularmente específicas para obtener los productos deseados⁷.

La naturaleza y estructura del ligante influye sobre el centro metálico, haciéndolo reaccionar con el hidrógeno molecular y el sustrato en los diversos pasos de la reacción, tales como la adición oxidativa, inserción y eliminación reductiva. Durante estas transformaciones los ligantes contribuyen a la estabilización de varios estados de oxidación y geometrías de coordinación, por ejemplo el complejo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ mejor conocido como catalizador de Wilkinson es el mas utilizado en química sintética⁷.

La experiencia ha mostrado que los bajos estados de oxidación de complejos de Ir, Ru y Rh estabilizados por ligantes quirales terciarios de fósforo son los muy activos en catálisis. Los complejos de fosfina con rutenio y rodio a temperaturas menores de 100°C y bajas presiones presentan una alta selectividad a la obtención de aminas primarias³. Los complejos de metales de transición temprana como Ti o Zr con metallocenos muestran una mayor selectividad y buena estabilidad en fosfinas secundarias^{28a} y carbenos^{28b}.

Una de las razones por la cual se ha observado que los ligantes de fósforo son frecuentemente utilizados, es por su capacidad para estabilizar compuestos metálicos con bajo estado de oxidación, dado a sus efectos estéricos y electrónicos (σ/π), ambos vinculados con el tipo de sustituyentes que presente el fósforo, ya sea donador o aceptor⁷.

2.6.4. EFECTO DEL METAL

Uno de los factores mas importantes en la selectividad de la reacción de hidrogenación de nitrilos es el centro metálico. De acuerdo a la literatura, se ha reportado la clasificación de catalizadores metálicos dependiendo de su selectividad respecto a la obtención de aminas primarias, secundarias y terciarias. Los catalizadores metálicos basados en cobalto, níquel y rutenio son los más eficaces para obtener aminas primarias. Cobre y rodio se emplean para obtener aminas secundarias y con paladio y platino se suelen conseguir elevadas selectividades en aminas terciarias. La diferencia más importante entre catalizadores de níquel y cobalto respecto a los catalizadores de paladio y platino, radica en la diferente relación de las velocidades de hidrogenación y condensación^{3,5,29}.

Las velocidades de hidrogenación y condensación son comparables para los catalizadores de níquel y cobalto, mientras que para los catalizadores de paladio y platino las velocidades de las reacciones de condensación son mayores que las velocidades de las reacciones de hidrogenación. Por ello, prácticamente solo se obtienen aminas terciarias con estos catalizadores. Los catalizadores de cobre, en comparación con los de níquel, cobalto, paladio y platino, generalmente exhiben una baja actividad de hidrogenación y mayor tendencia a la condensación. La combinación

de estos dos comportamientos lleva a que con estos catalizadores se obtenga principalmente aminas secundarias^{3,5}. Algunos autores reportan que ciertos soportes pueden aumentar la selectividad de aminas secundarias y terciarias, encontrando que es posible prolongar la vida del catalizador aumentando la presión de hidrogeno (figura2.6.4.1).

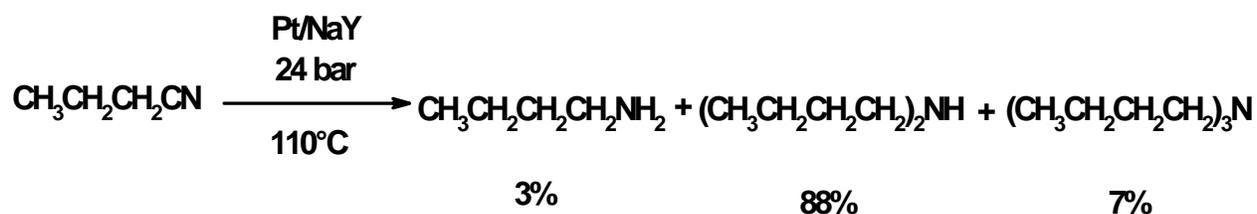


Figura 2.6.4.1. Hidrogenación de butironitrilo usando Pt/NaY²⁹

Se ha reportado la 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, de acuerdo con la figura 2.6.4.2¹²

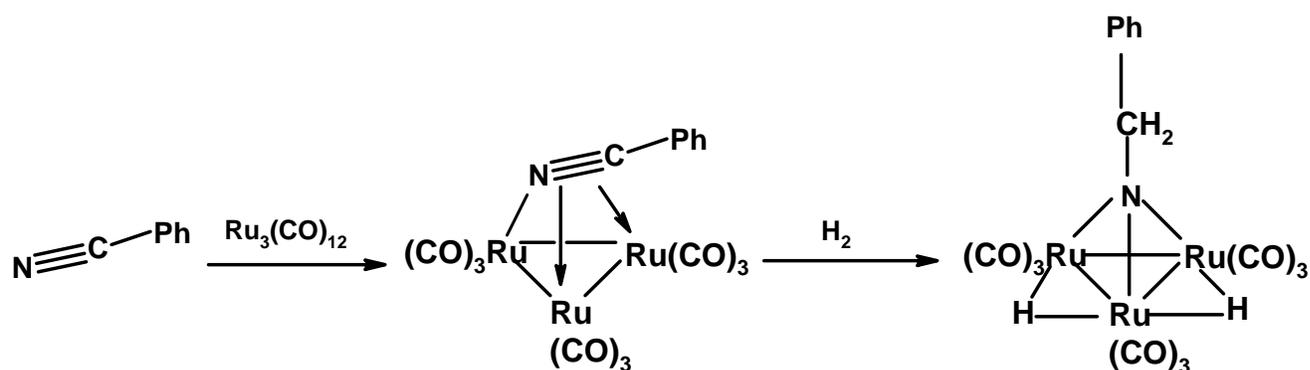


Figura 2.6.4.2. Coordinación de PhCN con el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$.¹²

La conversión de acetonitrilo a etilamina ocurre cuando el complejo $[\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{triars})]^{2+}$ (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, después la adición repetitiva de un hidruro al carbono β y posteriormente un protón al átomo de nitrógeno para dar el complejo con etilamina^{3,12} (figura 2.6.4.3).

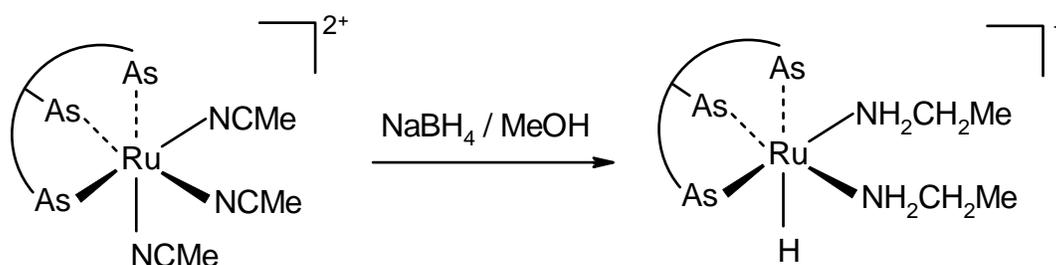
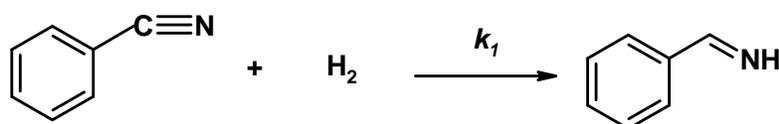


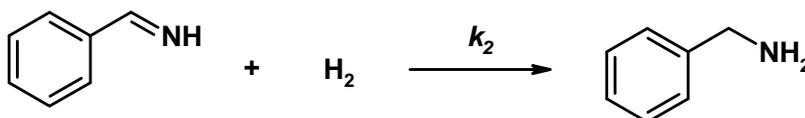
Figura 2.6.4.3. Reducción de nitrilos a aminas, con $[\text{Ru}(\text{NCMe})(\text{triars})]^{2+}$.¹²

2.7. CINÉTICA DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE BENZONITRILLO

El grupo de James³⁰ estudió la cinética de la hidrogenación de benzonitrilo catalizada por el complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{dppb})_3]$. A una menor concentración de sustrato y de presión de hidrógeno, determinaron que la velocidad de la reacción se hace prácticamente constante e independiente de la concentración de sustrato, es decir, la cinética es de orden cero y a una menor concentración de catalizador y de presión de hidrógeno, la cinética se considera de primer orden debido a que la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración del sustrato. El paso que determina la reacción es el que involucra la adición de H_2 al complejo de rutenio, dando lugar a la formación de la imina. La hidrogenación de la imina a la amina ocurre con rapidez dentro de la esfera de coordinación del complejo de rutenio (figura 2.7.1).



Hidrogenación de benzonitrilo a la bencilimina



Formación de la bencilamina, a partir de la hidrogenación de bencilimina

Figura 2.7.1. Cinética de hidrogenación de benzonitrilo en presencia del catalizador



Durante el proceso de hidrogenación de la bencilimina podría llevarse a cabo la condensación de la imina con la bencilamina obteniéndose como producto mayoritario $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{CHPh}$ (ver figura 2.7.2), de tal forma que se puede proponer: $k_3 \geq k_2 \gg k_1$. No se ha determinado cual es el sitio activo donde se lleva a cabo la reacción de condensación de la imina con la amina primaria, la cual no requiere de catalizador³⁰.

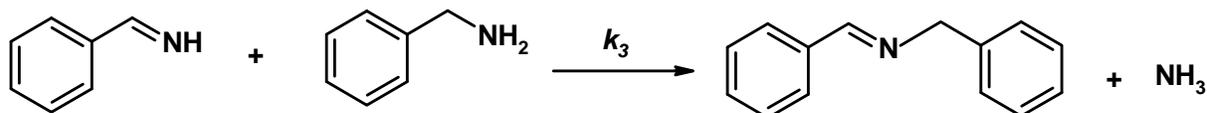


Figura 2.7.2. Reacción de condensación de la bencilimina con la bencilamina³⁰

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

La ruptura o activación de enlaces pocos reactivos con compuestos solubles con metales del bloque de transición se ha convertido en un tema de gran relevancia en el área de química organometálica, puesto que esto permite facilitar la obtención de productos de importancia en síntesis orgánica, que por métodos tradicionales presentan alguna dificultad en su preparación.

Se ha reportado que el dímero de níquel [(dippe)Ni(μ -H)]₂, permite activar enlaces presentes en moléculas típicamente poco reactivas, tales como la familia de los tiofenos (C-S)³¹, bifenilos³², acetilenos³³ (C-C) y nitrilos (C-C \equiv N)³⁴ mediante una reacción de adición oxidativa al metal de transición, es decir, la inserción del níquel en los enlaces mencionados anteriormente.

Con respecto a la activación del enlace C-C \equiv N, nuestro grupo de trabajo^{34a} informó que este dímero de níquel sirve como una fuente del fragmento de níquel (0), “[dippe)Ni]”, el cual reacciona con una variedad de arilnitrilos^{34a}, alquilnitrilos^{34b} y nitrilos heterocíclicos^{34c}, mediante la coordinación π del enlace del C=C y C \equiv N; posteriormente bajo condiciones fotoquímicas, térmicas o a temperatura ambiente, se forman los complejos de adición oxidativa correspondientes a Ni(II), es importante mencionar que el proceso de adición oxidativa en el caso particular de arilnitrilos, puede ser reversible. Las reacciones antes mencionadas se ilustran en la figura 2.8.1

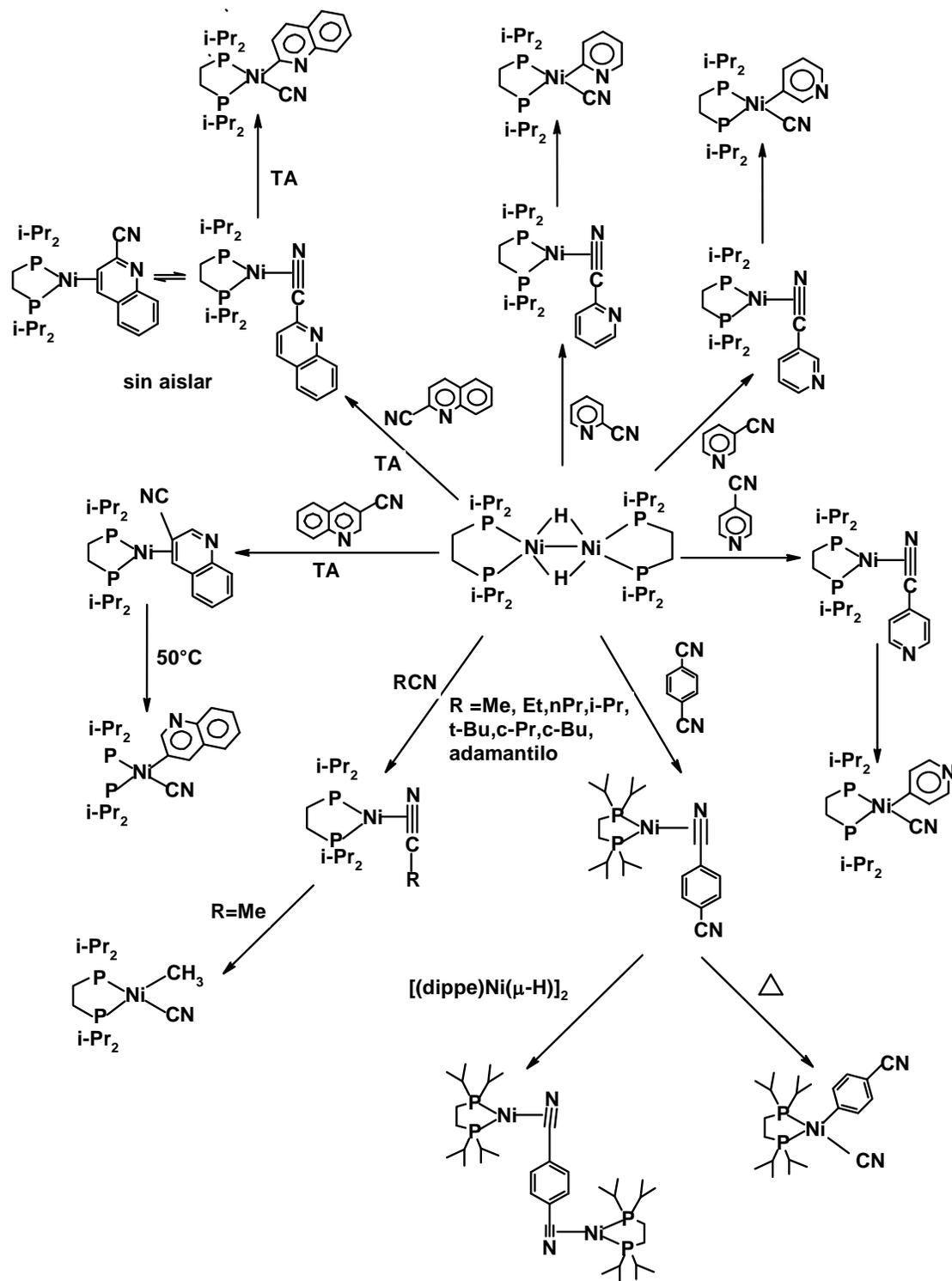


Figura 2.8.1 Activación del enlace C-C≡N en arilnitrilos, alquilnitrilos y nitrilos heterocíclicos utilizando el dímero de níquel $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ ³⁴

En el caso específico del benzonitrilo, al reaccionar con $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ en THF-d_8 da a lugar el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCPh})]$, el cual lentamente es convertido al complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(\text{Ph})]$ a temperatura ambiente, sin embargo, estos complejos están en equilibrio, la constante de equilibrio es cercana a 1 a 91°C y la proporción relativa de ambos complejos es dependiente de la temperatura. (figura 2.8.2).

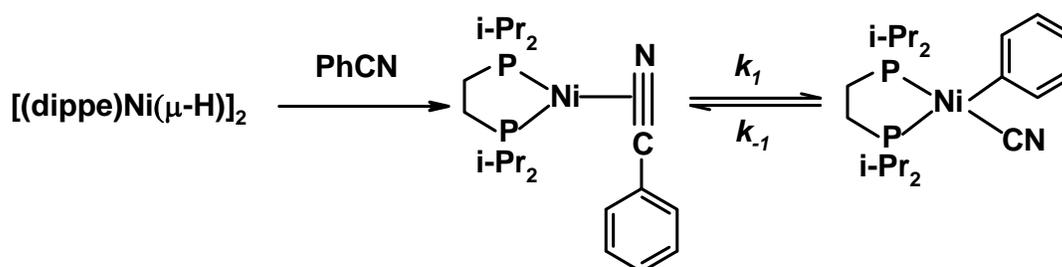


Figura 2.8.2. Formación de los complejos $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-NCPh})]$ y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\text{CN})(\text{Ph})]$ en benzonitrilo usando $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.^{34a}

2.9. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA DE BENZONITRILO

Recientemente, se reportó la hidrogenación de benzonitrilo en fase homogénea, con un complejo de rutenio $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\text{Xy}_2\text{-NSN}]]$, donde el nitrilo se coordina mediante el enlace terminal σ al metal a través del nitrógeno, es decir, η^1 al rutenio (figura 2.9.1)²⁵

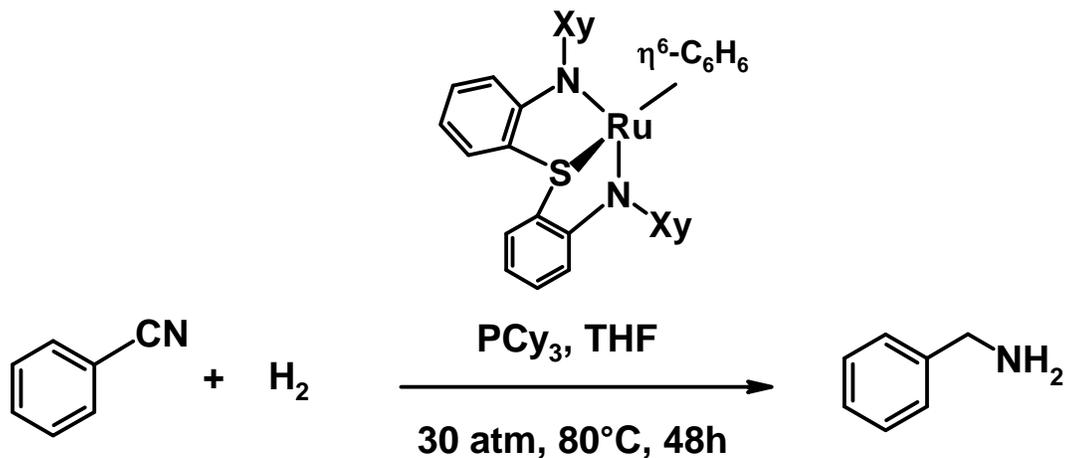


Figura 2.9.1. Hidrogenación de benzonitrilo con $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\text{Xy}_2\text{-NSN}]]$ ²⁵

El precursor catalítico $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\text{Xy}_2\text{-NSN}]]$ en presencia de benzonitrilo y PCy₃, genera la formación del complejo de rutenio $\eta^1\text{-NC-benzonitrilo}$, posteriormente ocurre la activación heterolítica del hidrógeno molecular²⁵ en el enlace Ru-N y la subsecuente hidrogenación del nitrilo coordinado, de acuerdo a la figura 2.9.2:

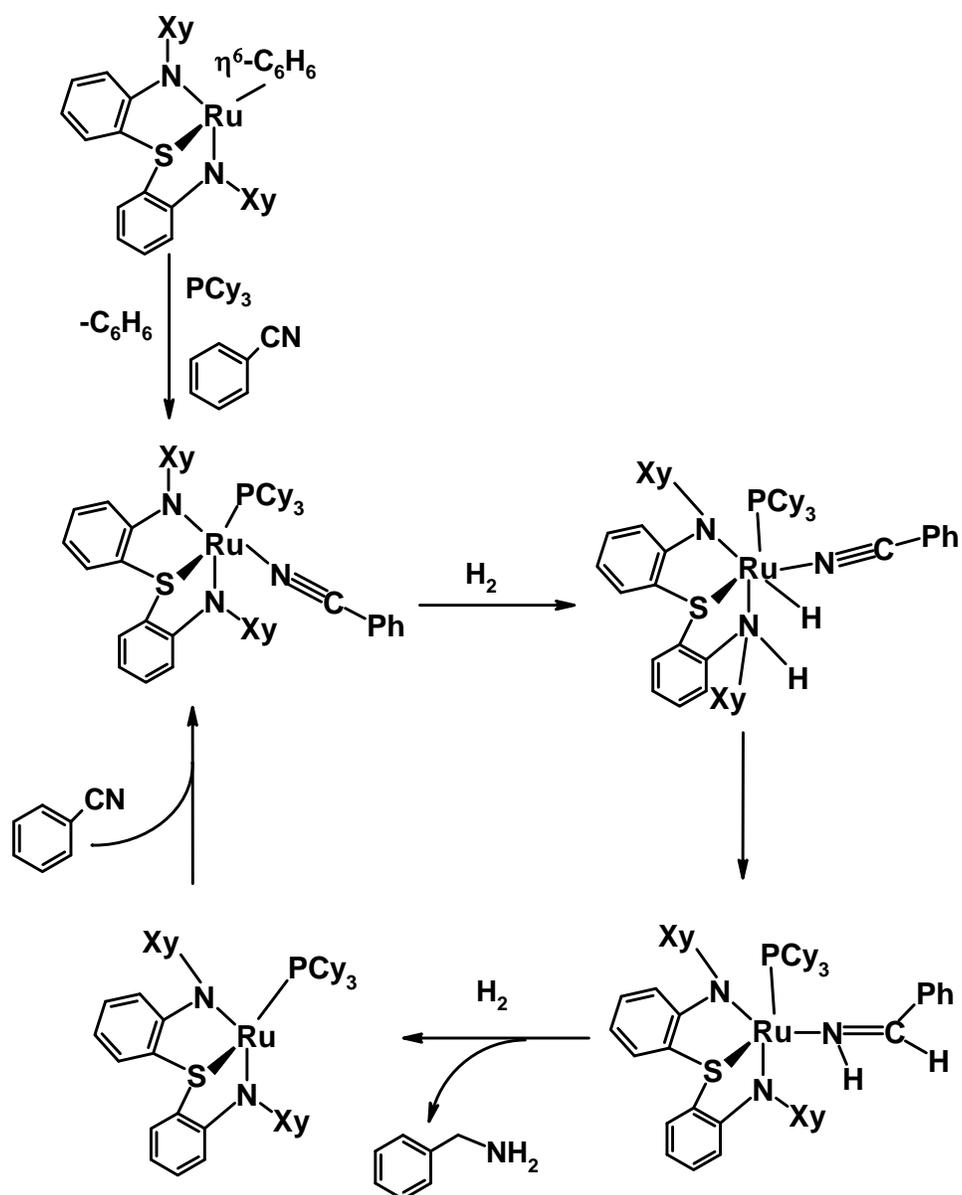


Figura 2.9.2. Propuesta mecanística de hidrogenación de benzonitrilo

con $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}[\text{Xy}_2\text{-NSN}]]^{25}$

2.10. HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE BENZONITRILLO

Se han reportado diferentes métodos para la obtención de bencilamina mediante la hidrogenación de benzonitrilo en fase heterogénea con una alta selectividad (>90%), usando como catalizador Ni-Raney, paladio soportado en carbono (Pd/C) o platino soportado en alúmina (Pt/Al₂O₃); sin embargo, estos procesos presentan algunas desventajas, dado a que se requiere la presencia de amoníaco líquido, presión de hidrógeno (40 bar) y temperatura (150°C), ambas relativamente altas para completar la reducción del nitrilo, así como el uso de ácido clorhídrico o acético anhidro¹.

Uno de los catalizadores más utilizados es el de paladio soportado en óxido de silicio (Pd/SiO₂), puesto que no es necesario el amoníaco o de algún medio ácido para la obtención de la amina, sin embargo en este caso solo se tiene una conversión de 46%¹.

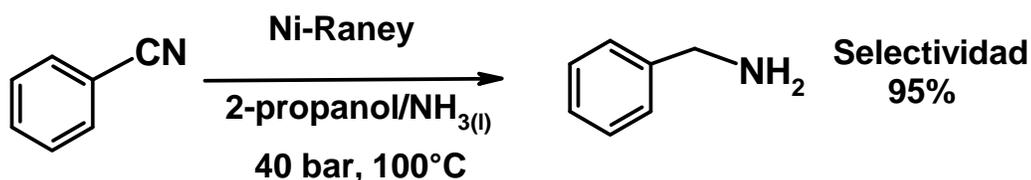


Figura 2.10.1. Hidrogenación de benzonitrilo usando Ni-Raney¹.

2.11.- IMIDAZOLES

2.11.1 SÍNTESIS DE IMIDAZOLES

Como se presentará mas adelante, durante el desarrollo del presente trabajo al llevar a cabo la reacción de hidrogenación de benzonitrilo, donde el mismo substrato actúa como reactivo y disolvente, se observó la formación del compuesto heterocíclico 2,4,5-trifenilimidazol, por tal motivo se presenta a continuación algunos aspectos relacionados al tema.

Los arilnitrilos y alquilynitrilos son ampliamente utilizados para la preparación de compuestos heterocíclicos nitrogenados de gran importancia industrial (ver figura 2.11.1). La mayoría de estas síntesis, se basan en la adición nucleofílica o electrofílica de C-O, C-N, N-H, S-H y a la reactividad del triple enlace del nitrilo $C\equiv N$ coordinado a un metal de transición³⁵.

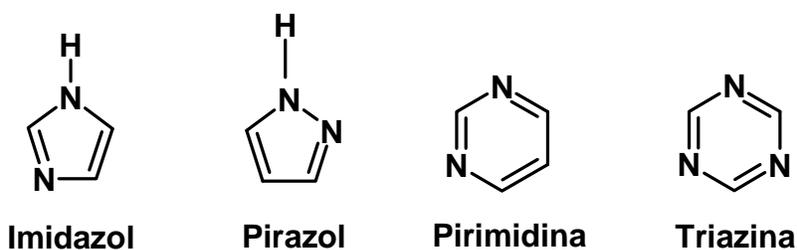


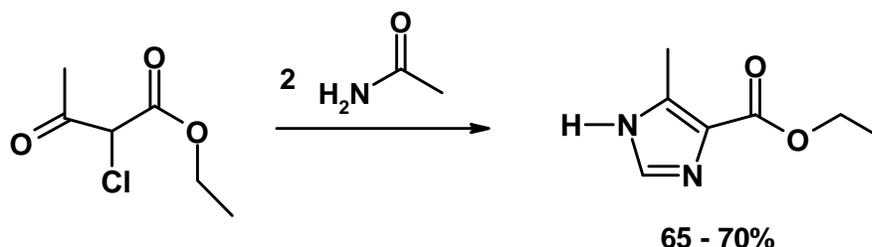
Figura 2.11.1. Compuestos heterocíclicos nitrogenados¹⁰

Entre los compuestos cíclicos mas importantes que contienen nitrógeno, se encuentra el imidazol, el cual esta constituido por un ciclo de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en posición 1 y 3. Se ha encontrado que este tipo de heterociclo tiene un amplio uso en el ámbito farmacéutico e industrial, puesto que los anillos del imidazol son el centro activo de una gran diversidad de drogas; tales como agentes anticancerígenos, anti-inflamatorios e inhibidores, así como también son precursores para la preparación de diferentes productos naturales^{10,35,36}.

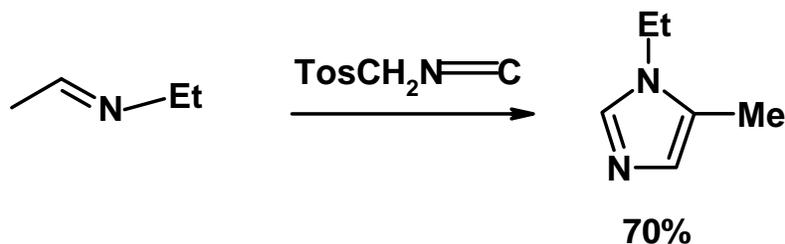
Los imidazoles son conocidos por su facilidad a coordinarse con metales de transición y metaloides, dado a que son ligantes heterocíclicos N-donadores, como por ejemplo en las metaloenzimas. Así como también, se ha informado que las sales de imidazol pueden servir como precursores de ligantes carbeno en varios complejos metálicos y como disolventes iónicos poco agresivos para el medio ambiente³⁶.

Convencionalmente los métodos para la síntesis de los imidazoles consisten en reacciones de ciclocondensación. Los métodos mas utilizados son:

- I) Síntesis de Bredereck: reacción de α -dicetonas y α -halocetonas en presencia de formamida.



- II) Síntesis de van Lausen: consiste en la cicloadición del homólogo de TosMIC con iminas o cloruros de imidol.



Estos procedimientos son muy eficientes, adicionalmente se han encontrado ciertas limitantes en términos generales del sustrato y en la regioselectividad de productos imidazol bajo condiciones extremas de reacción³⁶.

2.11.2. SÍNTESIS DE IMIDAZOLES UTILIZANDO COMPLEJOS

Investigaciones recientes^{37,38} revelan que el uso de catalizadores metálicos mejora significativamente la preparación de imidazoles. Estos procesos pueden ser catalogados en dos tipos:

- I) Derivación catalítica de anillos de imidazol. La formación de este método se basa en la funcionalización paso a paso del anillo del imidazol, tales como la activación C-H, N-arilaciones vía catalizador-metal y reacciones de acoplamiento

cruzado. El mayor inconveniente en este tipo de metodologías existe en usar el imidazol correspondiente como un compuesto de partida³⁷.

II) Síntesis catalítica de centros de imidazol. Este proceso se basa en las transformaciones recientemente desarrolladas que permiten usar una variedad de materias primas, estas reacciones son especialmente efectivas para la preparación de imidazoles tri y tetra sustituidos³⁸.

Los metales alcalinos como el sodio, reaccionan fácilmente con los nitrilos provocando una serie de transformaciones que conducen después del proceso de la hidrólisis en la formación de iminonitrilos³⁹. Basándose en ello, el grupo de trabajo de Balashova reportó que el uso de agentes reductores de di-ioduros del tipo LnI_2 ($Ln = Dy, Nd, y Tm$) con benzonitrilo a temperatura ambiente da a lugar la mezcla de compuestos heterocíclicos nitrogenados, tales como la 2,4,6-trifeniltriazina, 2,3,5,6-tetrafenilpirazina y el 2,4,5-trifenilimidazol, sin embargo no se ha logrado aislar este último (figura 2.11.2.1). El rendimiento del compuesto imidazol decrece considerablemente con el complejo Nd (39%), Dy (15%) Tm (6%)⁴⁰

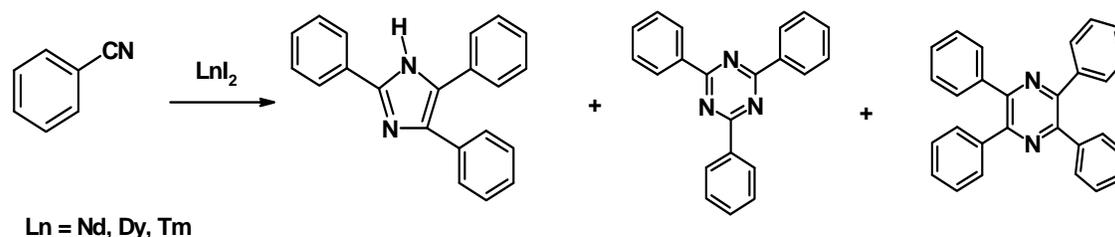


Figura 2.11.2.1. Formación de compuestos heterocíclicos
a partir del benzonitrilo⁴⁰

Recientemente, Siamaki y Arndtsen⁴¹ desarrollaron la síntesis directa de imidazoles tetrasustituidos, a través de una reacción de acoplamiento mediante dos iminas y un cloruro de ácido (R-C=O-Cl), bajo atmósfera de monóxido de carbono utilizando como catalizador un complejo de paladio (ver figura 2.11.2.2), sin embargo, observaron que se obtenían bajos rendimientos de imidazol deseado debido a la formación del α -sulfonilamida y de la amida disustituida. Posteriormente, encontraron que al adicionar cloruro de litio inhibe la formación de los subproductos, favoreciéndose de esta forma la obtención del compuesto heterocíclico. En la tabla 1, se presentan los resultados obtenidos con los diferentes sustituyentes utilizado. El método es compatible con una diversidad de grupos funcionales y proporciona una buena selectividad en la formación del anillo de imidazol⁴¹.

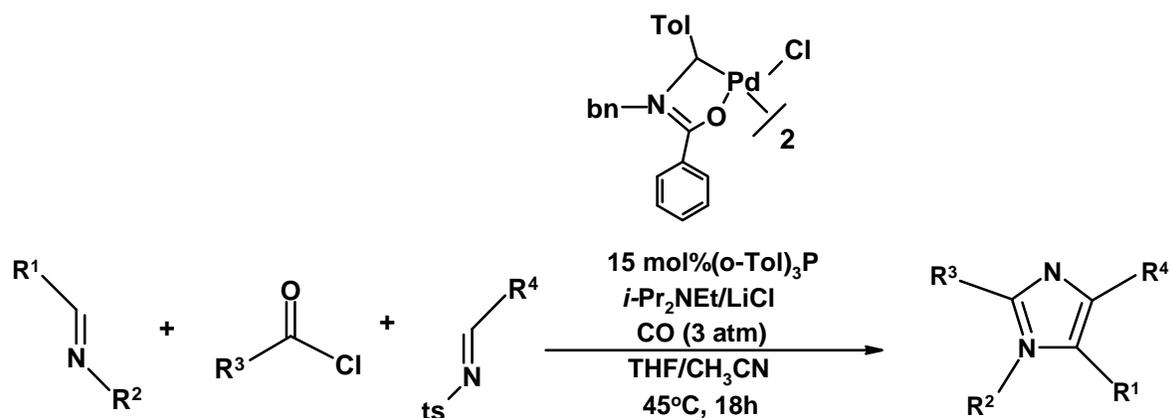


Figura 2.11.2.2. Reacción de acoplamiento de iminas y cloruro de ácido usando complejo de paladio⁴¹

$\text{R}^1\text{-CH=NR}^2$	$\text{R}^3\text{-COCl}$	ts-CH=NR^4	%Rendimiento
			76
			74
			70
			60

Tabla 2.11.2.1. Imidazoles con diversos sustituyentes⁴¹

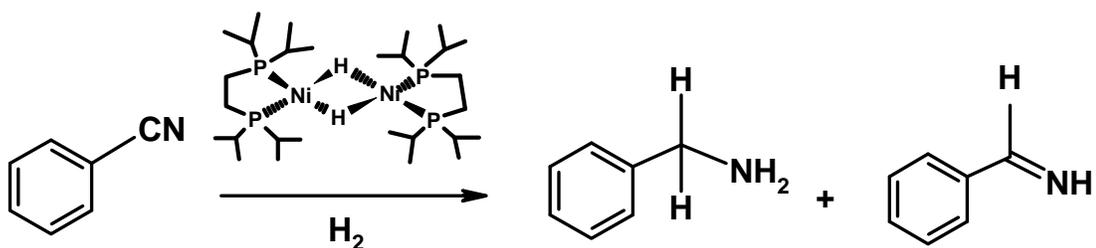
3.- OBJETIVOS E HIPÓTESIS

OBJETIVOS

En el presente trabajo de tesis, se pretende lograr la hidrogenación de los enlaces $C\equiv N$ presentes en el benzonitrilo, mediante el uso del precursor catalítico [(dippe)Ni(η^2 -CN-benzonitrilo)] con el propósito de favorecer la reducción del nitrilo a través de la hidrogenación catalítica bajo condiciones de reacción moderadas. Para dicha hidrogenación catalítica se pretende establecer las condiciones óptimas de reacción, considerando principalmente el uso del níquel como centro metálico y del ligante auxiliar donador por fósforo. Así mismo, se espera también la identificación de intermediarios involucrados en dichas reacciones.

HIPÓTESIS

Si es posible la activación de enlace C-C≡N a través del complejo dimérico de níquel (I), formando insitu el complejo [(dippe)Ni(η²-CN-benzonitrilo)], con lo cual se llevará a cabo la hidrogenación del grupo nitrilo presente en el benzonitrilo, obteniéndose así los productos correspondientes a la reducción.



4.-PARTE EXPERIMENTAL

4.1. METODOLOGÍA E INSTRUMENTACIÓN

La síntesis de la difosfina (dippe)⁴², el complejo [(dippe)NiCl₂]⁴³ y el dímero de níquel (I) [(dippe)Ni₂-H]₂⁴⁴, se realizó de acuerdo a las metodologías informadas, bajo atmósfera inerte empleando una caja seca o de guantes Mbraun[®], la cual se encuentra en condiciones controladas de oxígeno y humedad (en promedio <1 ppm).

Los disolventes grado reactivo tetrahidrofurano y tolueno (Baker[®] y Merck[®]) fueron secados (benzofenona/sodio) y destilados bajo flujo de argón. El benzonitrilo, adquirido en Aldrich[®] fue desoxigenado con argón en la línea de vacío antes de su uso. Los gases de argón e hidrógeno molecular fueron provistos por PRAXAIR[®], de acuerdo con las especificaciones de alta pureza.

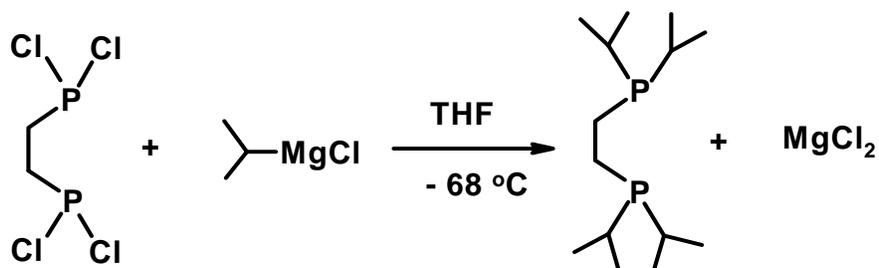
La evaluación del precursor catalítico de níquel (I) en las reacciones de hidrogenación de benzonitrilo se realizaron en un mini reactor Parr[®] de 300mL de acero inoxidable.

Las determinaciones de RMN: ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$, $\text{P}\{^1\text{H}\}$ y COSY se llevo a cabo en un equipo Variann INNOVA 300, utilizando los disolventes deuterados CDCl_3 y DMSO-d_6 (Aldrich[®]); los cuales fueron secados sobre malla molecular, la determinación en IR se realizó en el equipo FT-IR Perkin Elmer 1600, el análisis elemental se efectuó en un Analizador Elemental EA 1108 FISIONS Instruments y el análisis de masas en el equipo Jeol SX-102 A, con la técnica IE^+ .

Se realizaron cromatoplasmas y columnas de sílica gel (60) utilizando como eluyente hexano: acetato de etilo (60:40) con el fin de separar los productos orgánicos de reacción.

4.2. SÍNTESIS DEL COMPUESTO (dippe)

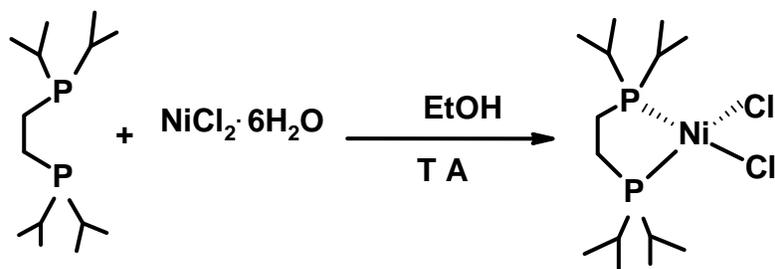
Reacción:



La síntesis se llevo a cabo mediante la técnica reportada en la literatura⁴², el cual se verificó la pureza y calidad mediante RMN ³¹P{¹H}; observándose las señales características de la muestra.

4.3. SÍNTESIS DE [(dippe)NiCl₂].

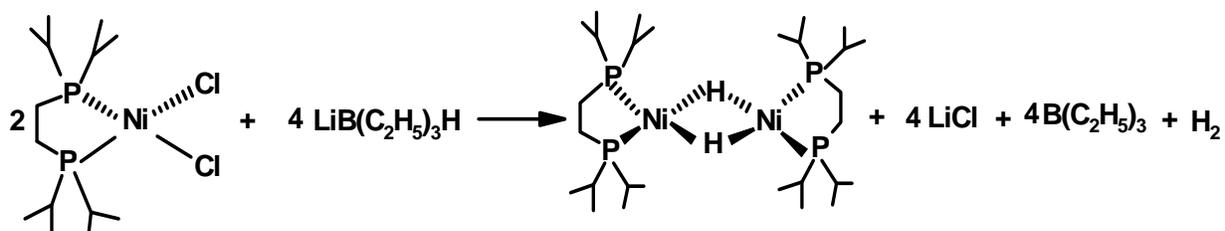
Reacción



La preparación del compuesto [(dippe)NiCl₂] se realizó utilizando el procedimiento informado en la literatura⁴³, se caracterizó por RMN presentándose las señales: RMN ³¹P{¹H} δ (ppm): 85.718(s), RMN ¹H δ (ppm): 1.279 (m,12H,CH₃), 1.604 (m,4H,CH₂), 2.461(m,4H,CH).

4.4. SÍNTESIS DEL COMPLEJO DIMÉRICO Ni (I) [(dippe)Ni μ -H]₂.

Reacción:

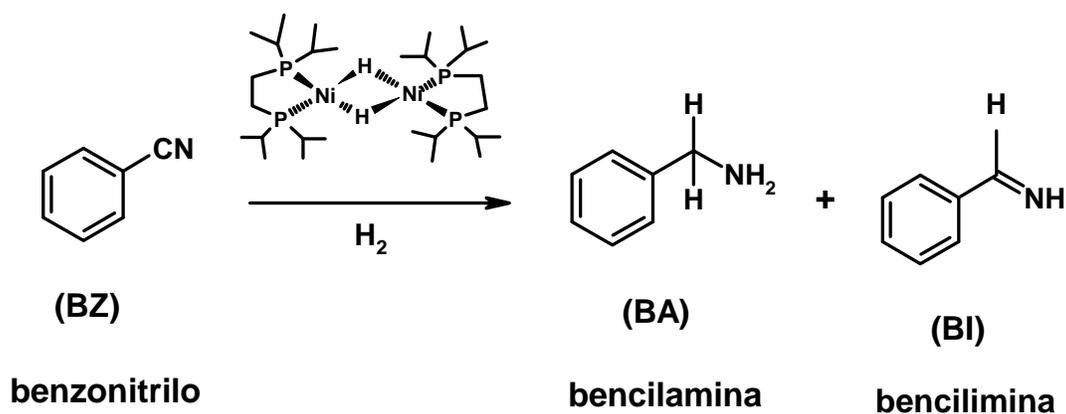


La técnica utilizada en la síntesis del dímero de níquel [(dippe)Ni μ -H]₂, se encuentra reportada en la literatura⁴⁴, se identificó mediante RMN, encontrándose los desplazamientos característicos de la muestra: RMN ³¹P{¹H} (δ ppm): 80.5(s), RMN ¹H δ (ppm): 1.2 (m,12H,CH₃), 1.65 (m,4H,CH₂), 2.15 (m,4H,CH), -10.015 (q, 2H).

4.5. EVALUACIÓN DEL PRECURSOR CATALÍTICO DE Ni (I)

[(dippe)Ni μ -H]₂ EN LA HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO.

Reacción general



La evaluación del precursor catalítico de níquel (I) [(dippe)Ni μ -H]₂ en reacciones de hidrogenación de benzonitrilo se realizó en un mini reactor de acero inoxidable en atmósfera inerte, el cual se presurizó a una presión moderada de hidrógeno molecular de 60psi y 120psi, según se especifique bajo las siguientes condiciones de reacción:

- i) **Condiciones estequiométricas:** se utilizaron 0.062 mmol (2 equivalentes) de benzonitrilo y 0.031 mmol (1 equivalente) de [(dippe)Ni μ -H]₂ a temperatura ambiente durante 72 horas, en presencia de THF como disolvente a una presión de hidrogeno de 60 psi.
- ii) **Condiciones catalíticas:** se colocaron diferentes equivalentes de benzonitrilo, 6.21 mmol (200 equivalentes), 205 mmol (6614 equivalentes) y 359 mmol (11582 equivalentes); en todos los casos se utilizo 0.031 mmol (1 equivalente) de [(dippe)Ni μ -H]₂; así mismo se evalúa la temperatura (60°C a 230°C), en presencia de THF y tolueno (20mL), según se indique. Así como también, se realizaron en condiciones “neat”, es decir, donde el sustrato actúa como reactivo y disolvente frente a una presión de H₂ de 60 psi y 120 psi según se especifique.

Una vez terminado el tiempo de reacción (24 horas a 72 horas), se suspende el calentamiento, se deja enfriar a temperatura ambiente, se despresuriza lentamente el mini reactor en la campana y posteriormente los compuestos obtenidos se analizan mediante métodos espectroscópicos después de ser purificados. En el caso de los compuestos sólidos, además de ser caracterizados por espectroscopía, se le realizaron pruebas de solubilidad y se determinó el punto de fusión.

5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO USANDO COMO PRECURSOR CATALÍTICO $[(\text{dippe})\text{Ni}\mu\text{-H}]_2$

El complejo dimérico $[(\text{dippe})\text{Ni}\mu\text{-H}]_2$ ha resultado ser útil en la activación de enlaces presentes en moléculas muy poco reactivas, como es el caso del enlace $\text{C-C}\equiv\text{N}$ del benzonitrilo, con el cual se forma el complejo organometálico $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-CNC}_6\text{H}_5)]^{34a}$. Debido al interés que se tiene en favorecer la formación de productos de importancia en síntesis orgánica mediante el uso del complejo dimérico de Ni (I), este fue evaluado como precursor catalítico en reacciones de hidrogenación de benzonitrilo frente a una presión de hidrógeno conocida.

La hidrogenación de benzonitrilo con el dímero antes mencionado, se realizó bajo condiciones estequiométricas y catalíticas con respecto al sustrato considerando el efecto de la temperatura, de acuerdo a la reacción general, ver figura 5.1.1

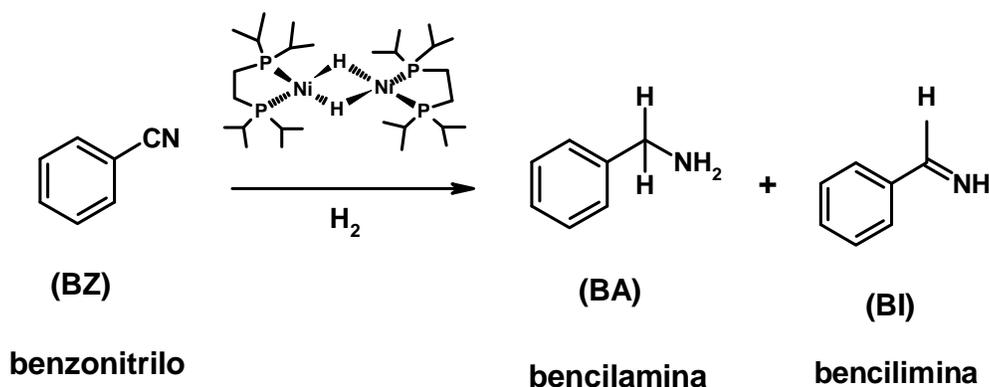


Figura 5.1.1 Hidrogenación de benzonitrilo usando $[(\text{dippe})\text{Ni}\mu\text{-H}]_2$

5.1.1. HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO EN CONDICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS

Los resultados correspondientes a la hidrogenación de benzonitrilo bajo condiciones estequiométricas se presentan en la Tabla 5.1.1.1, observándose que no se llevó a cabo la reducción de los enlaces $C\equiv N$, debido a que solo se favorece la formación del producto de adición oxidativa $[(dippe)Ni(CN)(Ph)]$ vía el complejo $[(dippe)Ni(\eta^2-NC-C_6H_5)]$.

Tabla 5.1.1.1 Hidrogenación de benzonitrilo en condiciones estequiométricas

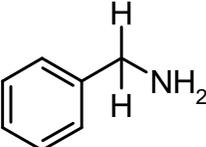
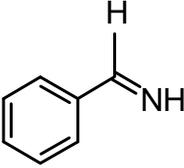
Tiempo de reacción (h)	T (°C)	% conversión
72	25	0
72	60	0

Benzonitrilo: $[(dippe)Ni_{\mu-H}]_2$ 2:1, disolvente THF, Presión H_2 60psi

5.1.2. HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILO EN CONDICIONES CATALÍTICAS

Una vez evaluado el precursor dimérico $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ en las reacciones de hidrogenación de benzonitrilo en condiciones estequiométricas, se llevo a cabo la evaluación en condiciones catalíticas frente a una presión de hidrógeno molecular de 60psi, teniéndose los resultados que se presentan en la Tabla 5.1.2.

Tabla 5.1.2.1. Hidrogenación de benzonitrilo en condiciones catalíticas

Reacción	Tiempo de reacción (h)	T (°C)	% conversión	%rendimiento	
					
1 ^a	72	140	99	83	16
2 ^a	48	180	50	40	10
3 ^a	72	180	100	75	25
4 ^b	24	180	100	30	70
5 ^b	72	180	98	29	69
6 ^b	72	230	99	23	76
7 ^c	72	230	92	20	72

^aBenzonitrilo: $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2] = 200:1$, disolvente THF

^bBenzonitrilo: $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2] = 6614:1$, disolvente THF

^cBenzonitrilo: $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2] = 6614:1$, disolvente tolueno

En condiciones catalíticas, el equilibrio de la reacción es desplazado hacia la formación de los productos correspondientes a la hidrogenación de benzonitrilo (bencilamina y bencilimina), de tal forma que conforme aumenta la temperatura de reacción disminuye la formación de la bencilamina y se favorece el rendimiento de la imina correspondiente; observándose que el mejor rendimiento de la bencilamina ocurre a 140°C, mientras que la formación de bencilimina se da preferentemente a 230°C.

En el caso de las reacciones 2 y 3, donde se realiza la hidrogenación de benzonitrilo a una temperatura de 180°C a 48 horas y 72 horas respectivamente, se observa que a un mayor tiempo de reacción aumenta la conversión de productos, de tal manera que se obtiene en la reacción 2 el 50% de conversión, con el 40% de bencilamina y 10% de bencilimina y en la reacción 3 el 100% de conversión, con el 75% de bencilamina y 25% de bencilimina. Al incrementar los equivalentes de substrato en condiciones de temperatura de 180°C, 24 horas y 72 horas de reacción, los rendimientos de los productos son prácticamente los mismos, las reacciones 6 y 7, se realizaron bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción, pero con un disolvente de diversa polaridad, observándose que esto no influye de forma considerable en los rendimientos de la bencilamina y bencilima.

La mezcla de los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de RMN ^1H y RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ y comparados con los reportados en la literatura². La figura 5.1.2.1

de RMN ^1H se observan las señales correspondientes a la bencilamina ^1H $\delta(\text{ppm})$: 4.032 (m 2H CH_2), 7.931-8.309 (m $\text{CH}_{\text{aromático}}$); bencilimina ^1H $\delta(\text{ppm})$: 5.372 (s H, NH), 8.76-8.405 (m $\text{CH}_{\text{aromático}}$), 9.088 (s H, CH); la figura 5.1.2.2 RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ se asignan las señales para la bencilamina $\delta(\text{ppm})$: 65.040 (C-NH_2), 126.016, 128.013, 128.317 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 139.348 (ipso a C-NH_2); bencilimina $\delta(\text{ppm})$: 130.786, 128.628, 128.528 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 136.196 (ipso a C=NH), 161.976 (C=NH).

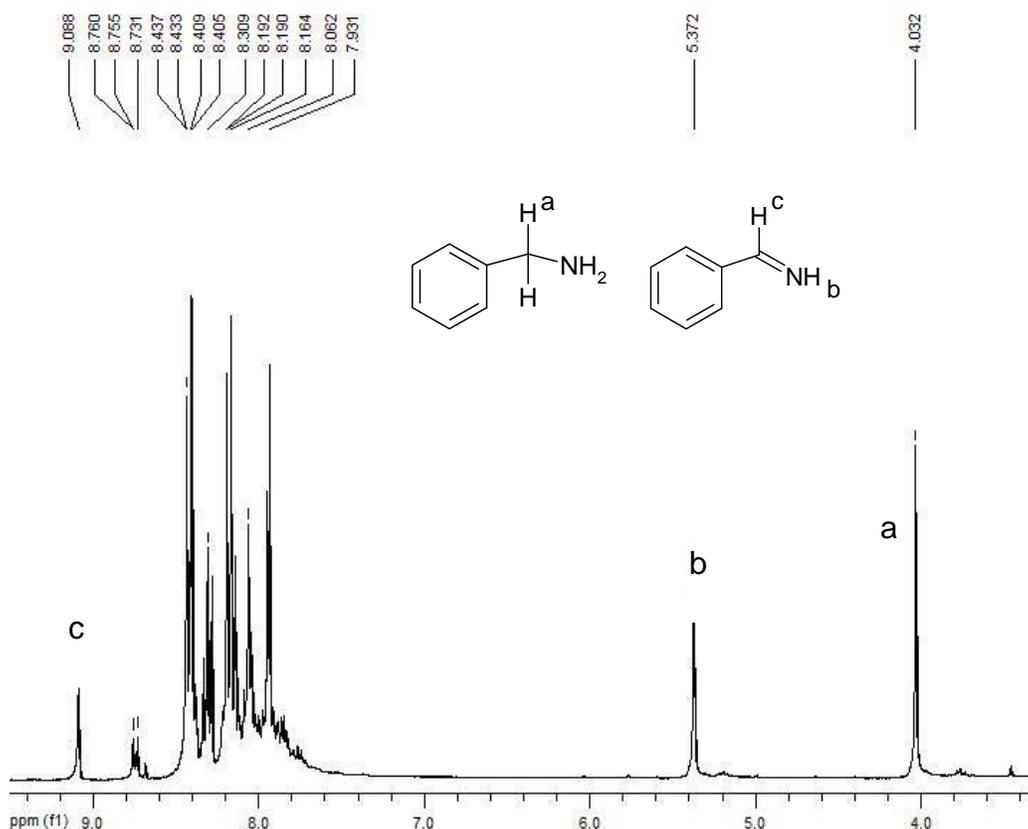


Figura 5.1.2.1 Espectro de RMN ^1H en CDCl_3 de la mezcla de bencilamina y bencilimina

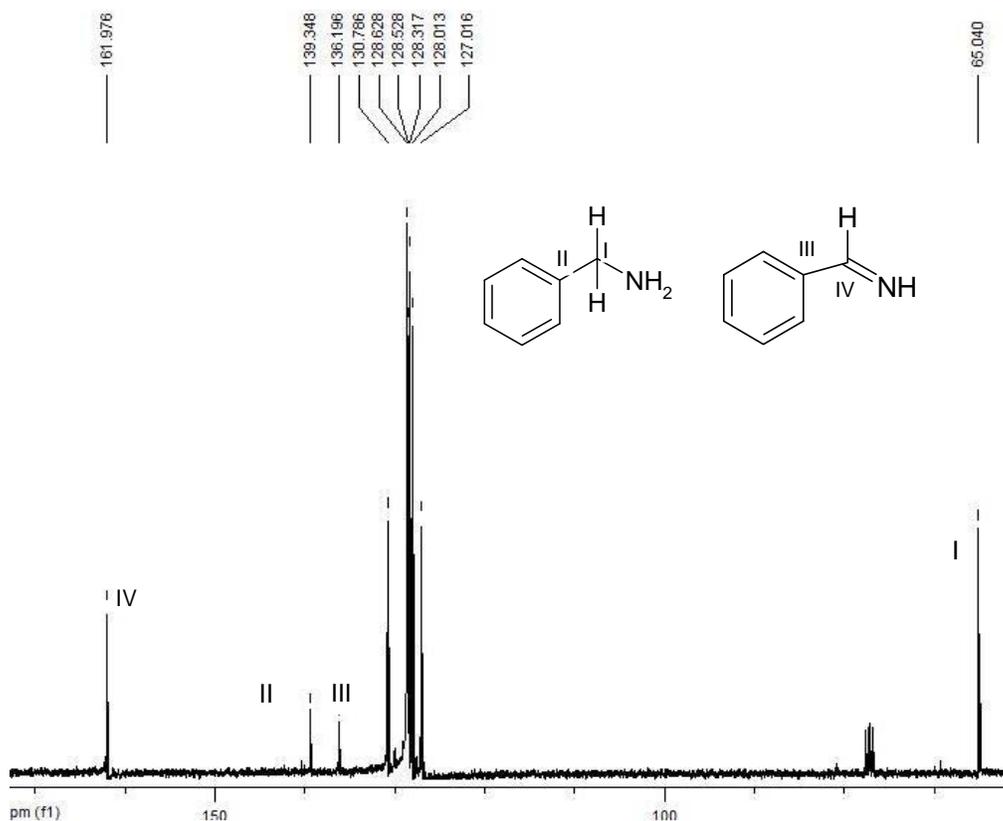


Figura 5.1.2.2 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de la mezcla de benzilamina y benzilimina

En base a los productos obtenidos, se propone el posible mecanismo de la hidrogenación catalítica de benzonitrilo que explique su formación (figura 5.1.2.3). Una vez formado el compuesto $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]$ **(A)**, ocurre una adición oxidativa de hidrógeno, formándose el complejo de Ni (II) $[(\text{dippe})(\text{H})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]$ **(B)**. Posteriormente se presenta una adición 1,2 dando lugar al compuesto de Ni (0) $[(\text{dippe})\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-bencilimina})]$ **(C)**. En este punto, puede ocurrir una reacción de eliminación, para liberar la imina, u ocurrir una segunda adición oxidativa de H_2 , formándose el compuesto de Ni (II) $[(\text{dippe})(\text{H})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-bencilimina})]$ **(D)**.

Una nueva reacción de adición de hidruro forma el complejo **(E)** de Ni(II), el cual finalmente reacciona con otra molécula de benzonitrilo, eliminando la amina y regenerando la especie **(A)**.

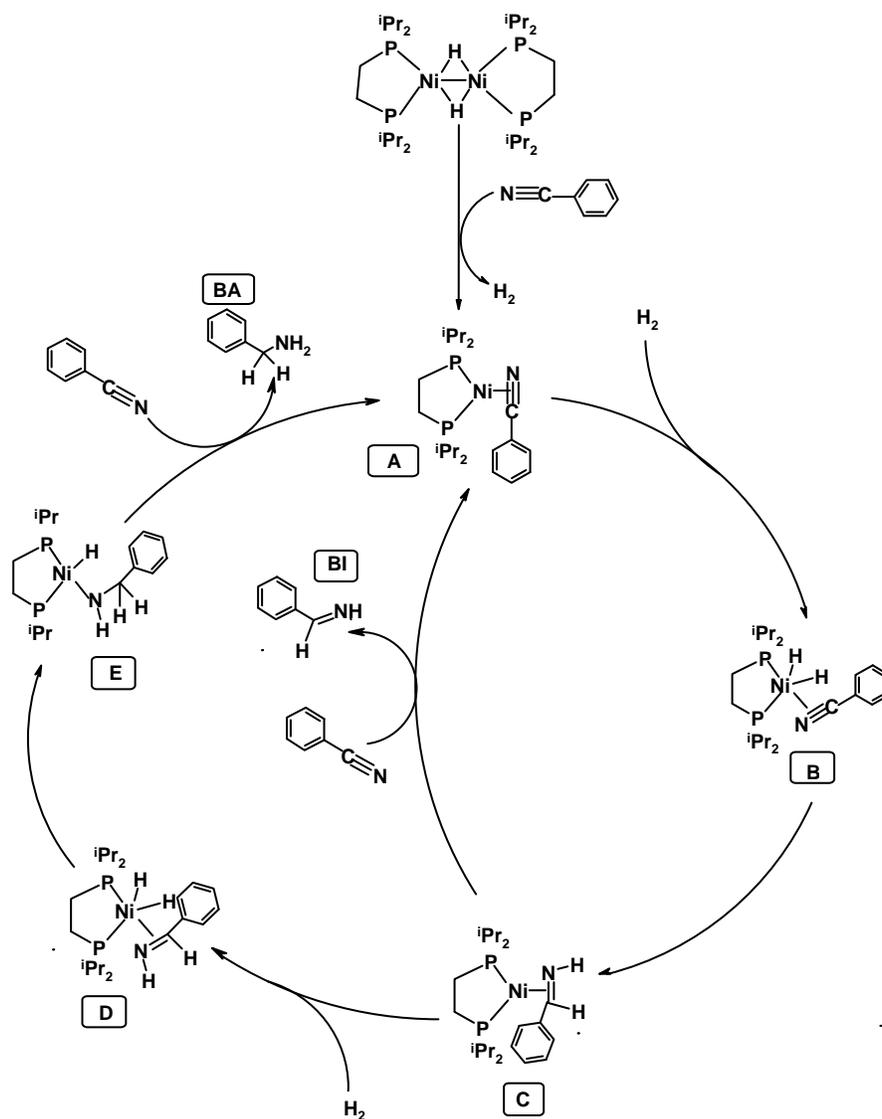


Figura 5.1.2.3. Mecanismo propuesto de la hidrogenación de benzonitrilo.

5.2. SÍNTESIS DE IMIDAZOL MEDIANTE LA HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO

Al llevar a cabo la evaluación del precursor catalítico $[(\text{dippe})\text{Ni}_2\text{-H}]_2$ en las reacciones catalíticas de hidrogenación de benzonitrilo en condiciones “neat”, es decir, donde el sustrato actúa como reactivo y disolvente, da a lugar a la formación de un sólido amarillo que corresponde al compuesto heterocíclico 2,4,5-trifenilimidazol (2,4,5-TFI), de acuerdo a la figura 5.2.1; así como también se libera amoníaco, detectado por su olor característico y pH final de la disolución de 8 a 9. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.2.1, mostrándose las diferentes condiciones de temperatura, tiempo de reacción y especificando la presión de H_2 con la que se presurizó. El rendimiento del imidazol sintetizado se obtuvo considerando el benzonitrilo sin reaccionar.

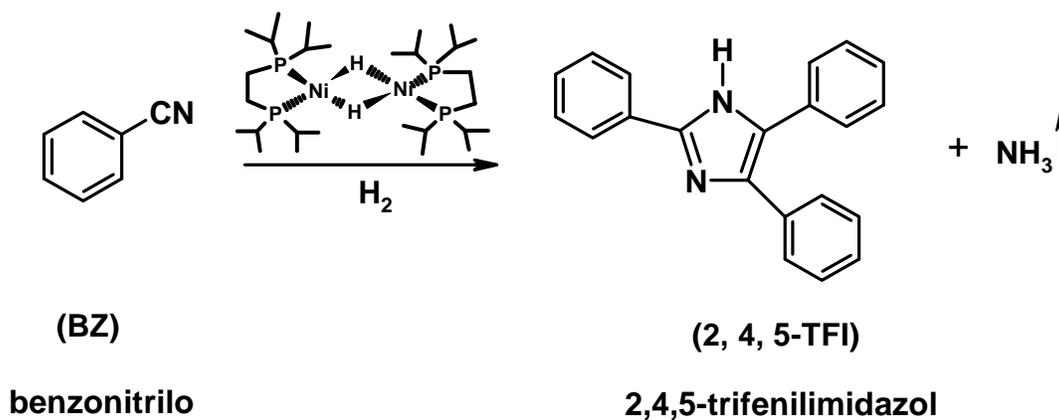


Figura 5.2.1 Formación de 2,4,5-TFI, mediante la hidrogenación catalítica de benzonitrilo

Tabla 5.2.1. Resultados de la síntesis de 2,4,5-trifenilimidazol

Reacción	Tiempo de reacción (h)	T (°C)	% rendimiento
8 ^d	24	180	10
9 ^d	72	180	30
10 ^d	72	230	85
11 ^d	144	230	28
12 ^e	72	230	42
13 ^f	72	230	85

^dBenzonitrilo: [(dippe)Ni(μ-H)]₂ = 6614:1 / presión de H₂ 60psi

^eBenzonitrilo: [(dippe)Ni(μ-H)]₂=11574:1/ presión de H₂ 60psi

^fBenzonitrilo: [(dippe)Ni(μ-H)]₂ = 6614:1 / presión de H₂ 120psi

La formación del imidazol depende de la temperatura, dado a que al aumentar la temperatura de 180°C a 230°C a 72 horas de reacción, incrementa el rendimiento considerablemente, de tal forma que se obtuvo el mayor rendimiento (85%) bajo estas condiciones; en el caso de la reacción 11 donde se realiza a mayor tiempo de reacción, disminuye la proporción del compuesto heterocíclico, así como al aumentar los equivalentes de benzonitrilo; así mismo se tiene que al presurizar a una mayor presión de hidrogeno se obtiene el mismo rendimiento de 2,4,5-trifenilimidazol que al tener una presión de 60 psi.

El 2,4,5-trifenilimidazol es soluble en disolventes polares, tales como DMSO, metanol, etanol, acetona, acetato de etilo y THF, poco soluble en cloruro de metileno, cloroformo y tolueno e insoluble en agua y hexano. El punto de fusión del producto obtenido fue de 275-277°C y el p.f de 2,4,5-trifenilimidazol comercial (Aldrich®) es de 276.2-276.6°C; se caracterizó espectroscópicamente mediante análisis elemental, RMN ^1H , RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, IR^{41,46}, Ms por IE⁺⁴⁵ y difracción de Rayos X de polvos⁴⁶, así como por comparación con lo reportado en la literatura y por comparación con una muestra del imidazol comercial (Aldrich®) que se muestran en el apéndice.

La figura 5.2.2 de RMN ^1H en DMSO- d_6 muestra las señales: ^1H δ (ppm): 7.222-7.574 (m 13H, CHaromático), 8.085, 8.111 (m 2H, CHaromático), 12.717 (s H, NH), la figura 5.2.3 corresponde al RMN COSY (DMSO- d_6); en la figura 5.2.4 de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 se observan las señales δ (ppm): 125.217, 126.547, 127.101, 127.812, 128.225, 128.281, 128.491, 128.718, 130.369 (orto-, meta-, para-Caromático, Cimidazol), 131.104, 135.192, 137.132 (ipso-Caromático), 145.536 (NCN); en la figura 5.2.5 de IR se asignan las señales mas características: ν (cm-1) 3431 (N-H), 3037 (CHaromático), 1600-1503 (C=N), 1488,146 (C=C), 1261-966 (ipso-C-Haromático) 840, 802 (H-C=C-H), 776, 765 (anillo de imidazol trisustituido); la figura 5.2.6 de Masas por IE⁺ muestra una $m/z = 296$ (ión molecular [M^+]), 295 ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2$), 193 ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$), 165(C_{13}H_9), 89 (C_7H_6) 77 (C_6H_5), 63 (C_5H_3); la figura 5.2.7 de difracción de Rayos X se observan las señales características del compuesto heterocíclico sintetizado y en la figura 5.2.8 se presenta la comparación de los difractogramas del imidazol obtenido con el comercial los cuales son semejantes, aunque

se observa una sola señal adicional (-9.025) en el difractograma del imidazol obtenido con respecto al compuesto comercial, sin embargo el análisis elemental no indica un alto % de impurezas, por lo que se determina que el compuesto heterocíclico obtenido puede contener una pequeña cantidad de un isomorfo cristalino del 2,4,5-trifenilimidazol, análisis elemental teórico: C 85.11%, H 5.44%, N 9.45% y análisis elemental experimental C 86.81%,H 5.31% y N 9.62%.

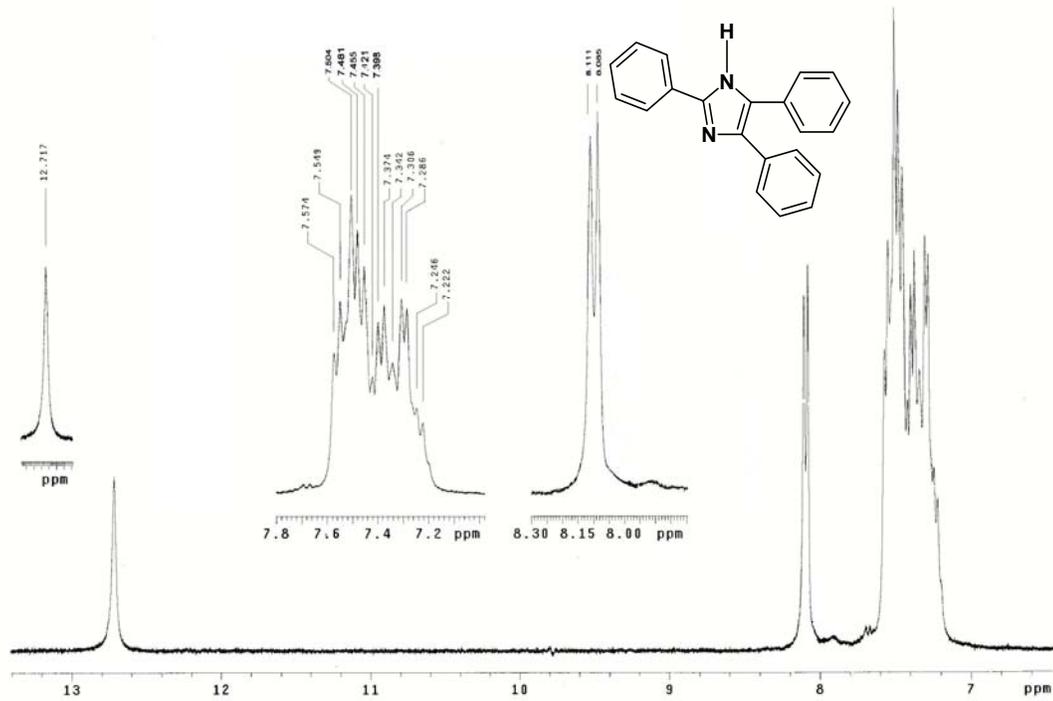


Figura 5.2.2 Espectro de RMN ^1H en DMSO-d_6 del 2,4,5-trifenilimidazol obtenido

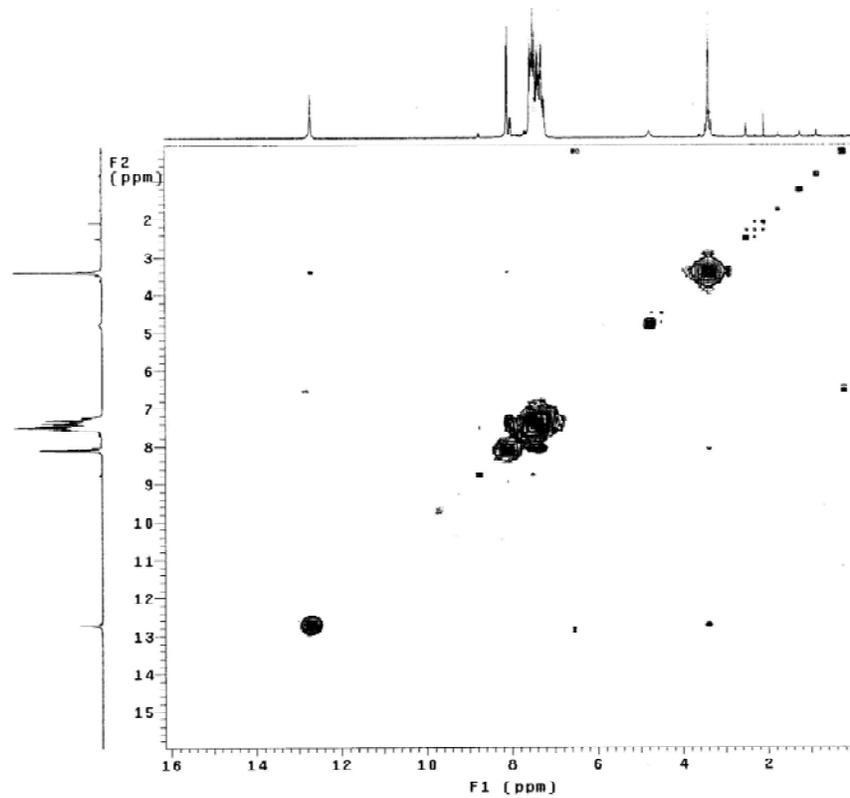


Figura 5.2.3 Espectro de RMN COSY (DMSO-d_6) del 2,4,5-trifenilimidazol obtenido

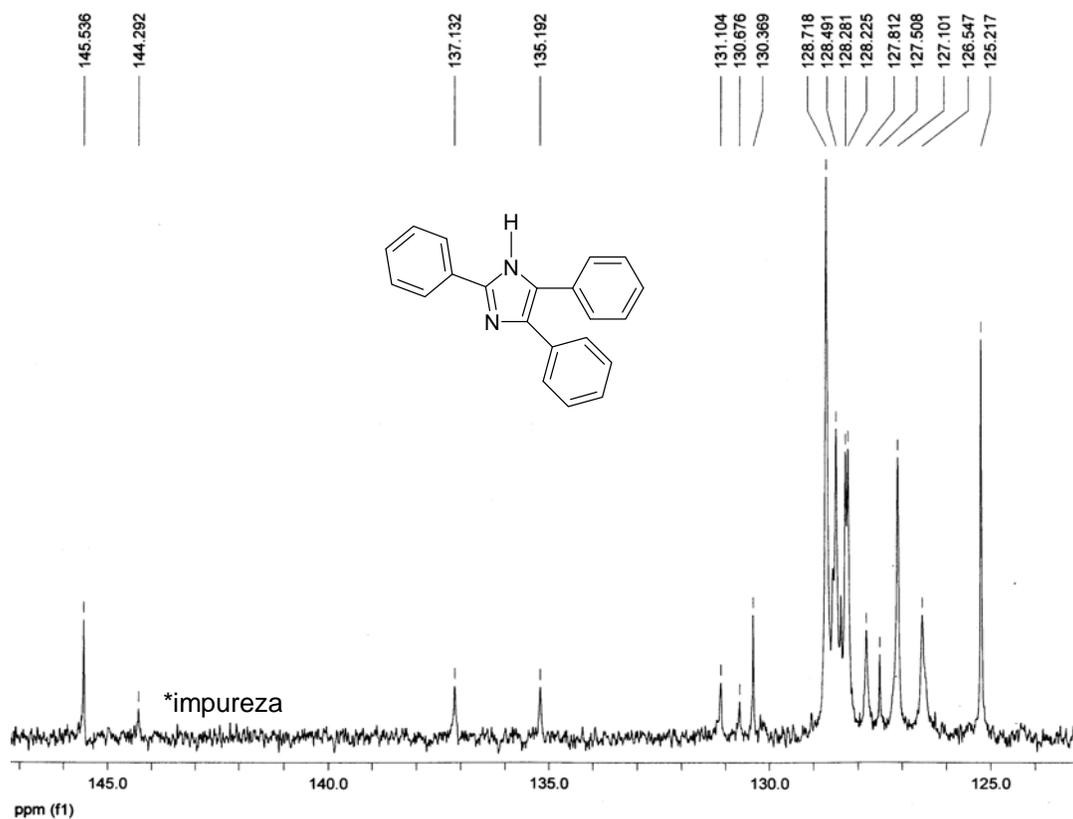


Figura 5.2.4 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en DMSO- d_6 del 2,4,5-trifenilimidazol obtenido

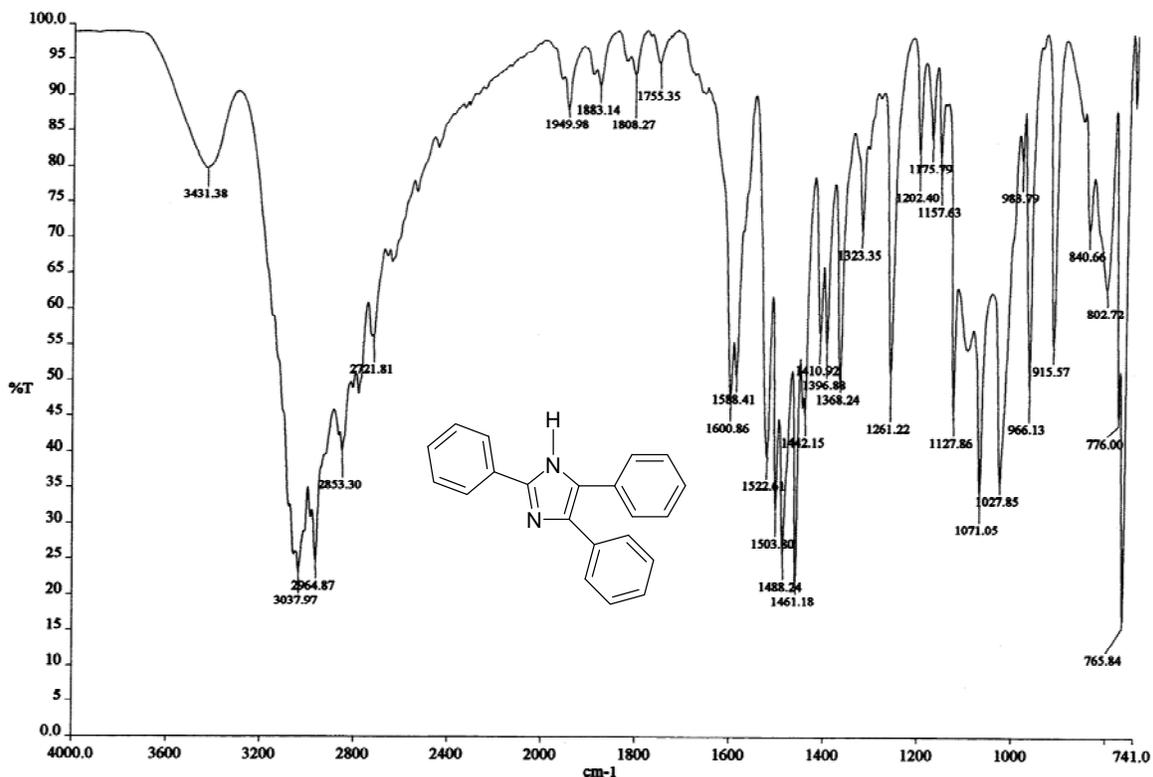


Figura 5.2.5 Espectro de IR del 2,4,5-trifenilimidazol obtenido

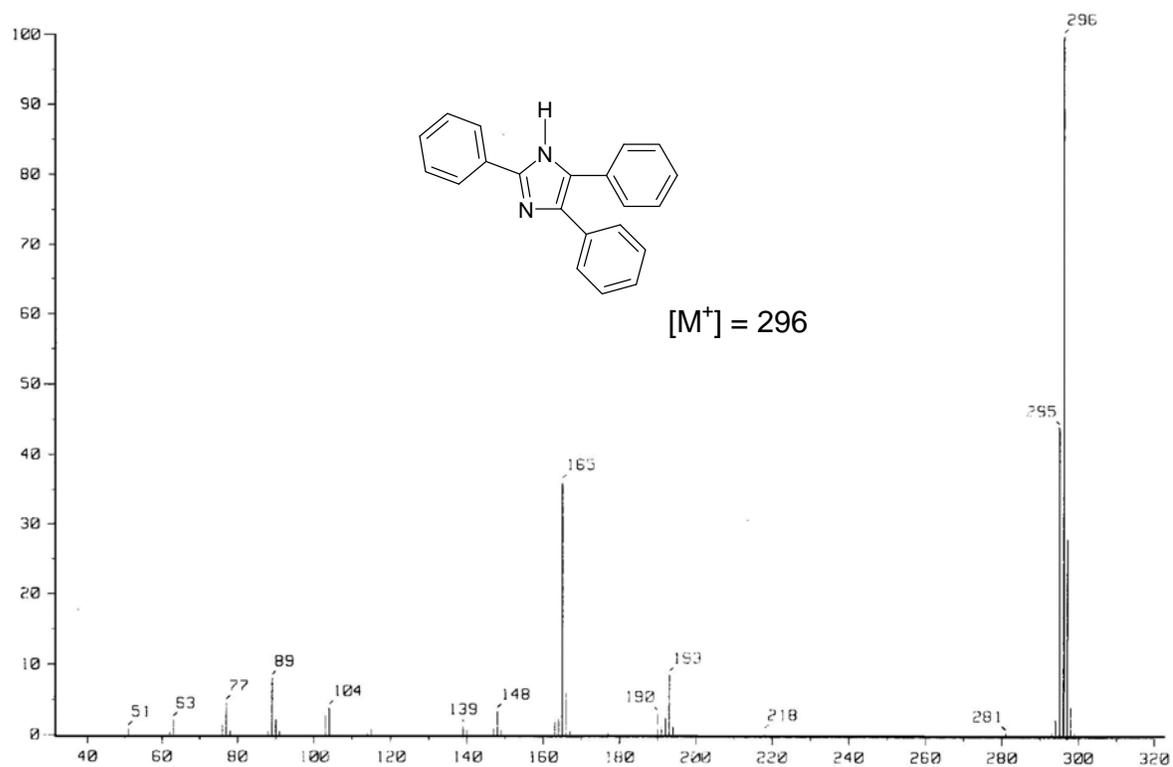


Figura 5.2.6 Espectro de IE-MS de 2,4,5-trifenilimidazol obtenido

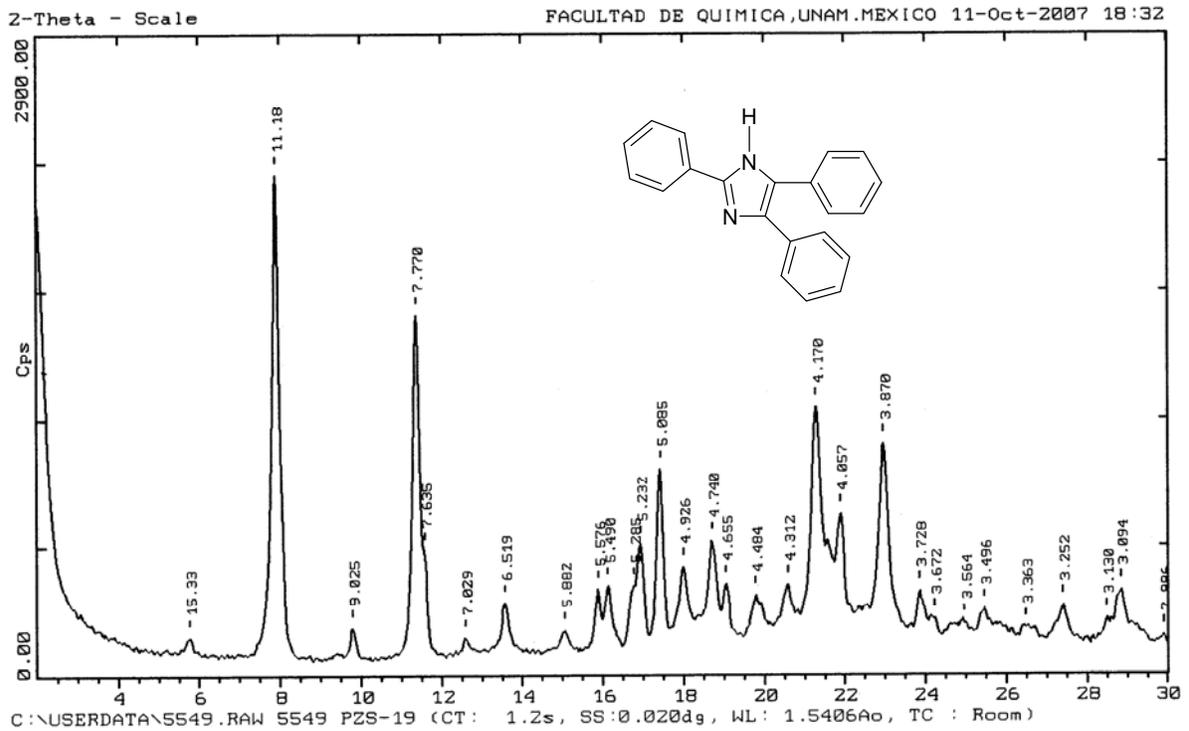


Figura 5.2.7 Difractograma de Rayos X de polvos del 2,4,5-trifenilimidazol obtenido

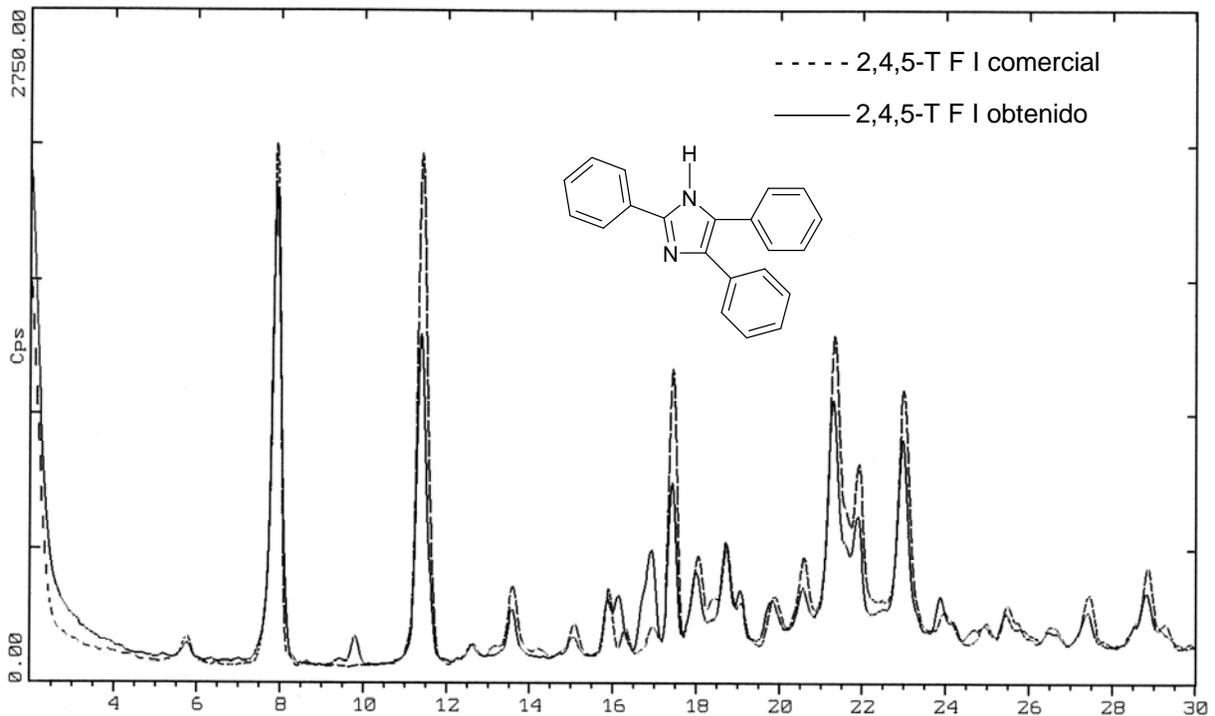


Figura 5.2.8. Comparación del difractograma de Rayos X de polvos del 2,4,5-trifenilimidazol obtenido con respecto al comercial.

En base a los resultados obtenidos, se proponen los mecanismos posibles para la formación del 2,4,5-trifenilimidazol mediante la hidrogenación de benzonitrilo utilizando el precursor catalítico $[(\text{dippe})\text{Ni}\mu\text{-H}]_2$. De acuerdo a la figura 5.2.9, el fragmento de Ni (0) “[LnNi]” (Ln= dippe) que proviene del complejo dimérico $[\text{LnNi}\mu\text{-H}]_2$ se coordina η^2 al grupo CN presente en el benzonitrilo formándose el complejo $[\text{LnNi}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]^{34a}$ **(a)**, posteriormente ocurre la adición oxidativa de hidrógeno dando a lugar el complejo de Ni (II) $[\text{Ln}(\text{H})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]$ **(b)**, el cual seguido de una adición 1,2 forma el compuesto de Ni (0) $[\text{LnNi}(\eta^2\text{-N,C-bencilimina})]$ **(c)**. Debido a que este compuesto es de 16 electrones es capaz de coordinar otra molécula de bencilimina, la cual es previamente formada mediante una reacción de eliminación reductiva, generando de esta manera el compuesto $[\text{LnNi}(\text{HN}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ **(d)**, el cual a través de una reacción de acoplamiento reductivo genera el complejo η^4 a las dos iminas **(e)**. A continuación, una nueva adición de hidrógeno sobre el centro metálico, seguido de la reducción de una de las iminas coordinadas al centro metálico, genera el intermediario con un grupo amino no coordinado y un grupo imino coordinado al metal **(f)**. Debido al exceso de benzonitrilo en el medio de reacción la coordinación de este sustrato al centro metálico se ve favorecida, sufriendo de esta manera un ataque nucleofílico de la amina no coordinada. Posteriormente, el nitrógeno del $\text{C}\equiv\text{N}$ ataca nucleofílicamente a la imina coordinada, mediante un mecanismo concertado, generándose de esta forma el ciclo correspondiente **(g)**. Finalmente, la liberación de amoniaco del anillo, genera un sistema aromático más estable, llevando a la formación del 2,4,5-trifenilimidazol **(h)**.

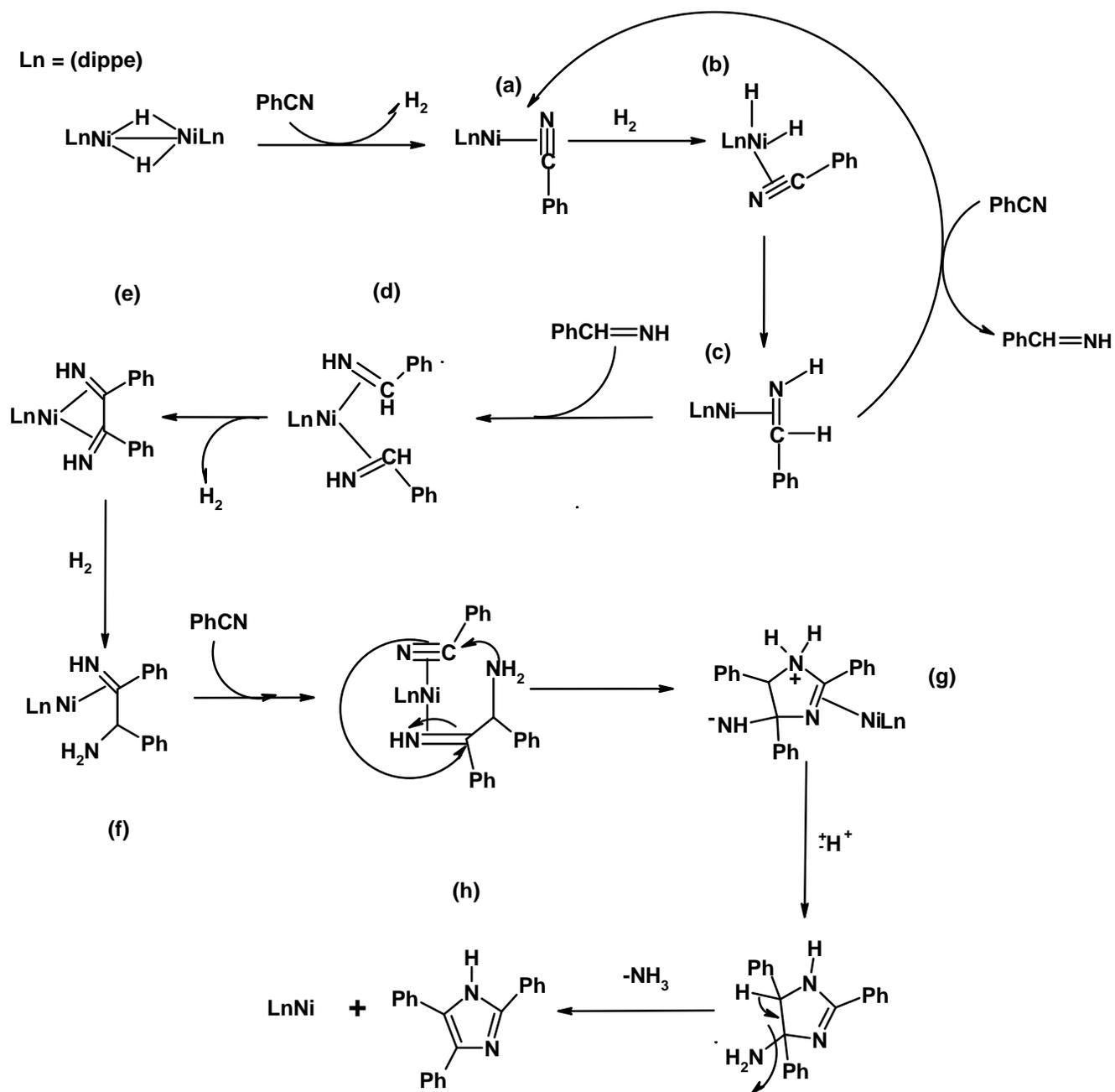


Figura 5.2.9. Mecanismo propuesto para la formación de 2,4,5-trifenilimidazol.

Otro de los mecanismos posibles para la formación del imidazol correspondiente, se ilustra en la figura 5.2.10. Se propone la formación de las mismas especies $[\text{LnNi}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]$ **(a)**, $[\text{Ln}(\text{H})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-N,C-PhCN})]$ **(b)** y $[\text{LnNi}(\eta^2\text{-N,C-bencilimina})]$ **(c)** del mecanismo anterior (figura 5.2.9) mediante los mismos pasos. Una vez formado el compuesto de Ni (0) **(c)**; dado al exceso de bencilimina en el medio de reacción se lleva a cabo la condensación de tres moléculas de iminas, por lo que ocurre una adición nucleofílica de una de las iminas al carbono imino de otra molécula de bencilimina, dando lugar al compuesto **(i)**. Posteriormente, el nitrógeno de una nueva molécula de PhCH=NH ataca nucleofílicamente al carbono α del grupo amina de la especie **(i)**, seguido de la liberación de amoníaco, se forma la hidrobencamida **(ii)**, la cual está coordinada al centro metálico a través de las dos iminas. A continuación, ocurre una adición oxidativa dando a lugar al complejo η^2 **(iii)**, seguido de una eliminación reductiva se genera el ciclo correspondiente **(iiii)** y finalmente el par de electrones de uno de los nitrógenos abstrae al hidrogeno α llevándose a cabo un rearrreglo intramolecular, generándose de esta manera un sistema aromático mas estable, dando a lugar al 2,4,5-trifenilimidazol **(h)**.

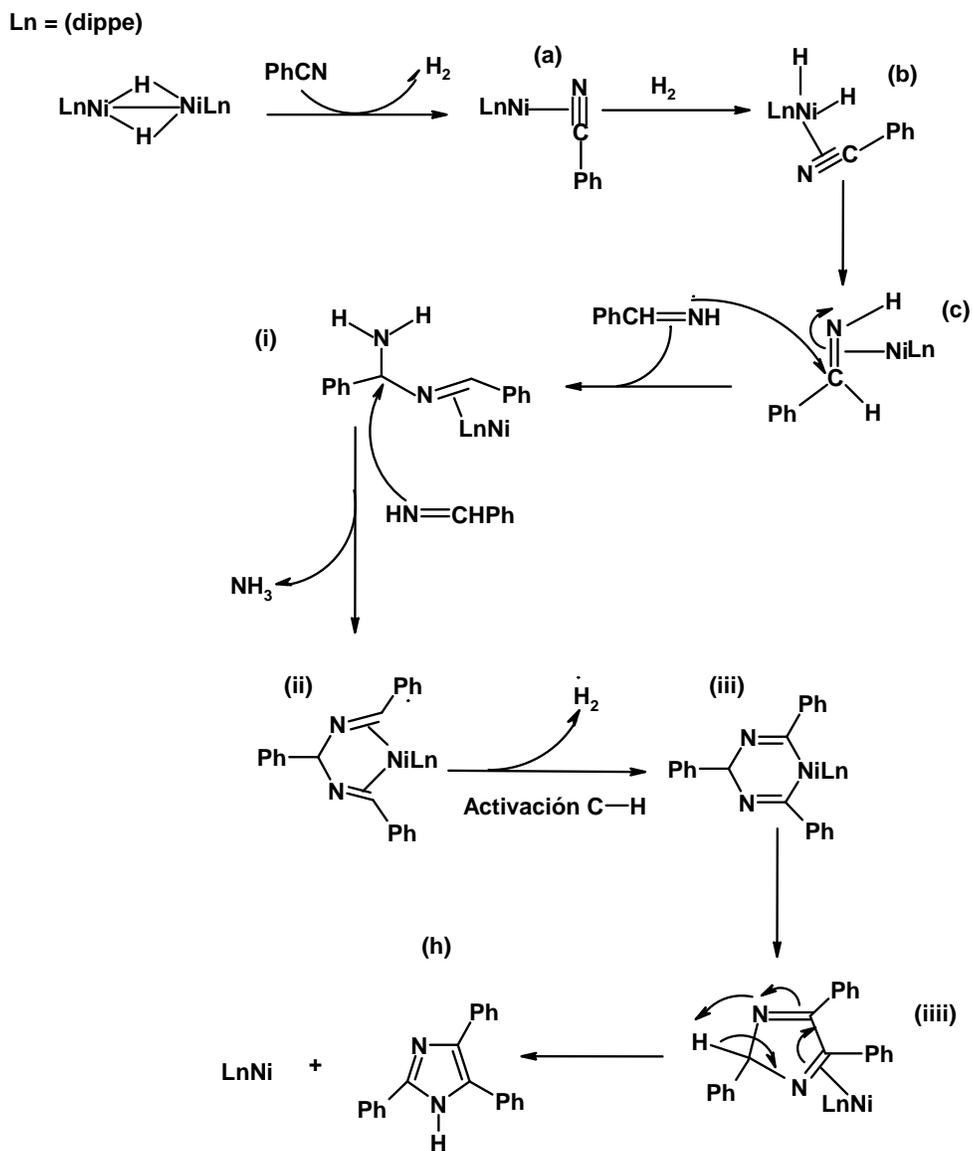


Figura 5.2.10. Mecanismo propuesto para la formación de 2,4,5-trifenilimidazol.

En la figura 5.2.11, se muestra el siguiente mecanismo para obtener el 2,4,5-trifenilimidazol. De igual forma, se lleva a cabo la formación de los complejos **(a)**, **(b)** y **(c)**. Después de haberse formado el compuesto de Ni (0) [$\text{LnNi}(\eta^2\text{-N,C-bencilimina})$] **(c)**, en presencia de una molécula de amina ocurre una condensación entre la bencilamina y bencilimina, dado a que el nitrógeno de la amina ataca nucleofílicamente al grupo imina. A continuación, la adición y pérdida de protones, seguido de la liberación de amoníaco genera la formación del producto de condensación correspondiente **(I)**. Posteriormente, ocurre una adición oxidativa (enlace carbono-hidrogeno) sobre el centro metálico, dando a lugar al complejo η^1 . Debido al exceso de benzonitrilo en el medio de reacción, el nitrógeno del $\text{C}\equiv\text{N}$ ataca nucleofílicamente al grupo imina mediante un mecanismo concertado, formándose el ciclo correspondiente **(II)**. Posteriormente se lleva a cabo una β -eliminación, dando a lugar el complejo [$\text{Ln(H)Ni}(\eta^1\text{-N=C-C=NCH(Ph)}_3)$] **(III)**, seguido de una tautomerización se forma el sistema aromático mas estable, llevando a la formación del 2,4,5-trifenilimidazol **(h)**.

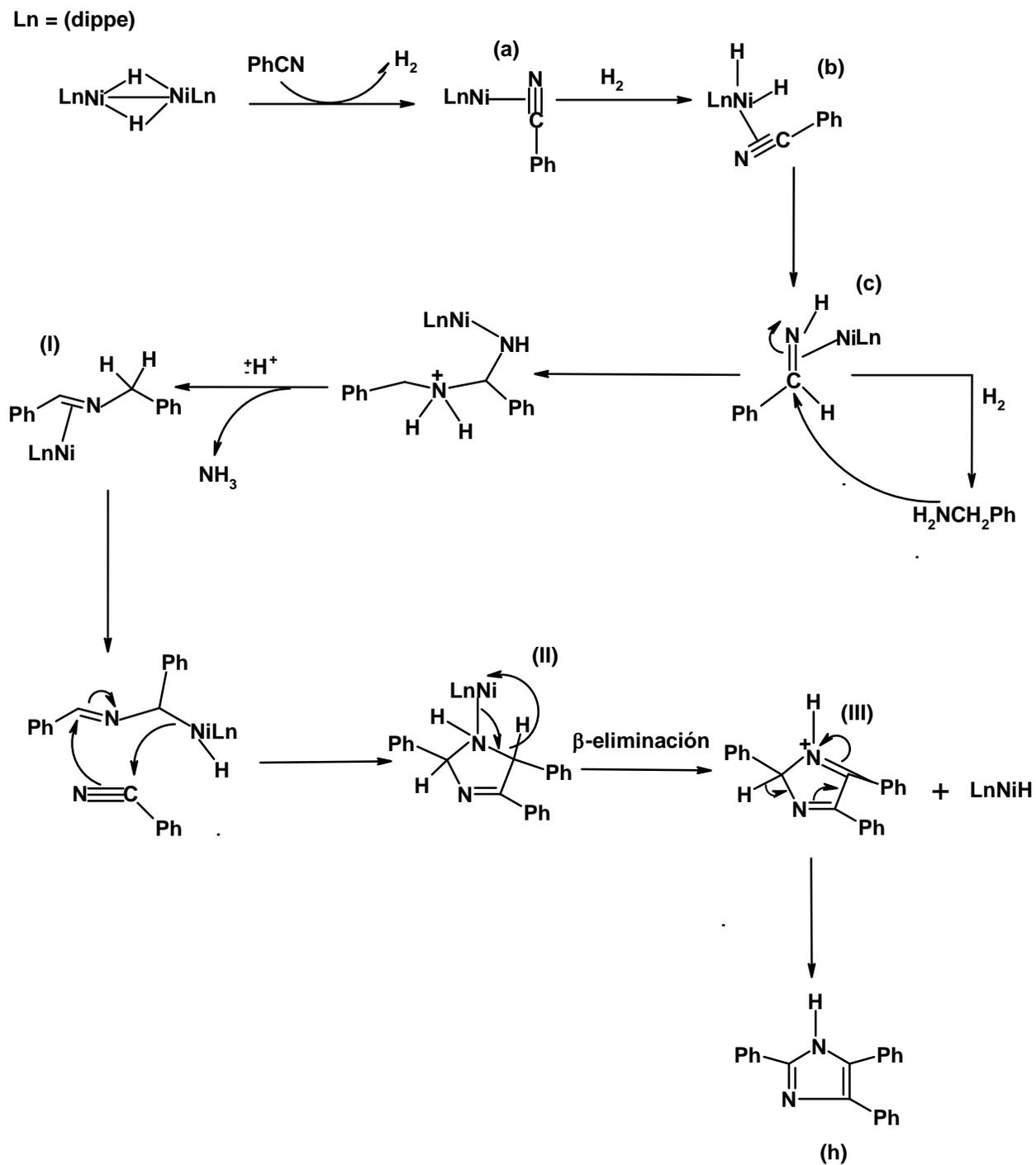


Figura 5.2.11. Mecanismo propuesto para la formación de 2,4,5-trifenilimidazol.

6.-CONCLUSIONES

Se logró la hidrogenación de los enlaces $C\equiv N$ presentes en el benzonitrilo, en condiciones catalíticas mediante el uso del precursor catalítico de Ni (I) $[(dippe)Ni(\mu-H)]_2$; habiéndose encontrado las condiciones óptimas de reacción.

Se propone un mecanismo para la formación de la bencilamina y bencilimina que consiste en la adición oxidativa de hidrógeno molecular, adición 1,2 al nitrilo y eliminación reductiva. La formación de los intermediarios organometálicos dependen de la temperatura, de tal forma que los intermediarios correspondientes a la bencilamina se encuentran favorecidos a la temperatura de $140^{\circ}C$ y con respecto a los intermediarios de reacción de la bencilimina a temperaturas mayores de $140^{\circ}C$.

Al realizar la hidrogenación catalítica de benzonitrilo, donde el nitrilo actúa como sustrato y disolvente bajo condiciones de temperatura de $230^{\circ}C$ da lugar a la formación del compuesto heterocíclico 2,4,5-trifenilimidazol con un buen rendimiento y pureza. Las rutas sintéticas establecidas se llevan a cabo mediante la condensación de los productos correspondientes a la hidrogenación de benzonitrilo, así como de un acoplamiento reductivo, por lo que estos procesos son prácticos y novedosos para la obtención de imidazoles.

El uso del complejo dimérico como precursor catalítico es viable para la obtención de altos rendimientos de derivados funcionarizados del grupo nitrilo $C\equiv N$, tales como aminas primarias, iminas e imidazoles; los cuales son de gran importancia a nivel académico e industrial.

7.- BIBLIOGRAFÍA

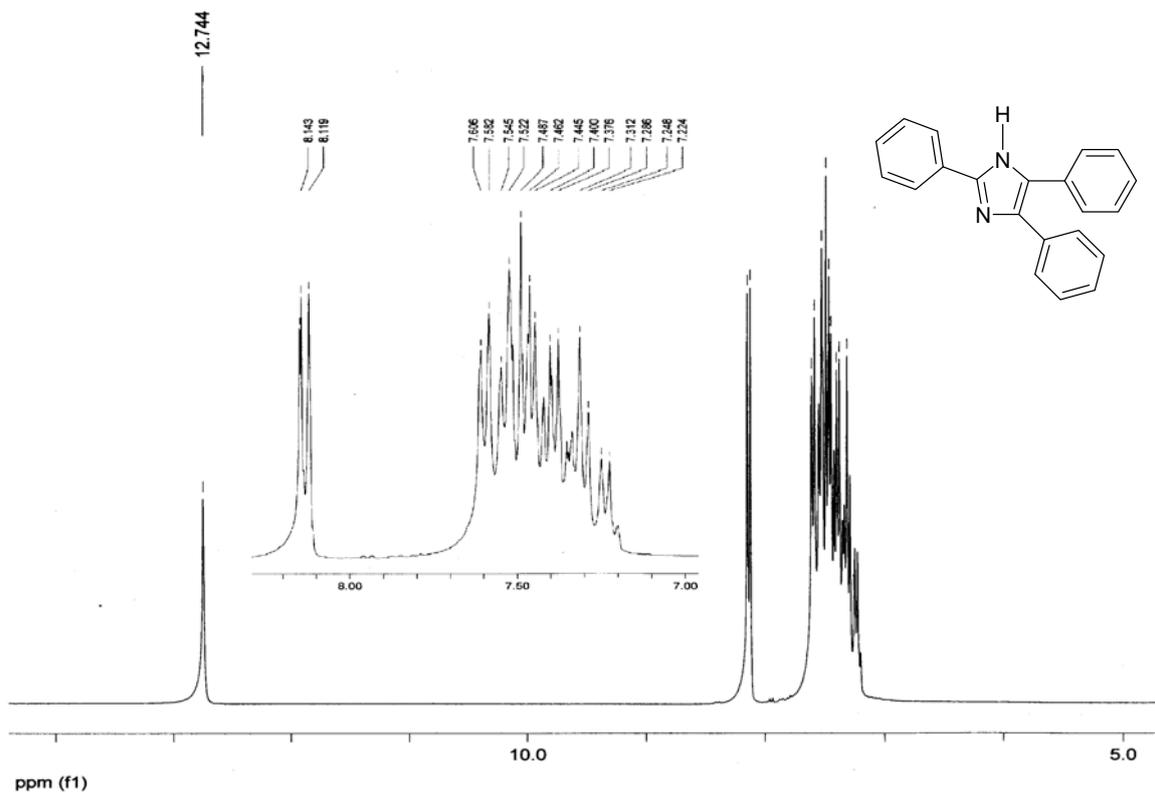
- ¹Lászlo, H; Máthé, T; *App. Catalysis A: General*; **2005**, 296, 209.
- ²Rode, C.V; Arai, M; Shirai, M; Nishiyama, Y; *App. Catalysis A: General*; **1997**, 148, 405
- ³De Bellefon, C; Fouilloux, P; *Catal. Rev.-SCI. ENG*; **1994**, 36, 459.
- ⁴Huang, Y; Sachtler, W.M.H; *App. Catalysis A: General*; **1999**, 182, 365.
- ⁵Gómez, S; Peters, J.P; Maschmeyer, T; *Adv. Synth. Catal*; **2002**, 344, 1037.
- ⁶Mo, W..M; Wan, B.S; Liao, S.J; *Chinese Chemical Letters*; **2001**, 12, 817.
- ⁷Blaser, H.U; Malan, C; Pugin, B; Spindler, F; Steiner, H; Studer, M; *Adv. Synth. Catal*, **2003**, 345, 103.
- ⁸Jun, Ch.H; Hee J; *Pure Appl. Chem.*, **2004**, 76, 577.
- ⁹Kamijo, S; Yamamoto, Y; *Chem. Asian J*; **2007**, 2, 568.
- ¹⁰Wade, L.G; *Organic Chemistry*, 5th Ed; Prentice Hall, **2004**, pp 699,700,836-838.
- ¹¹McMurry J; *Organic Chemistry*, 5th Ed; International Thomson Editores, **2001**, pp 874-877.
- ¹²Michellin, J.A.; Mozzon, M; Bertani, R; *Coord. Chem. Rev*, **1996**, 147, 299.
- ¹³Sabatier, P; Senderens, J.B; *Comptes Rendus*, **1905**,140, 482.
- ¹⁴Mignonac, G; *Comptes Rendus*, **1920**, 171, 114.
- ¹⁵Busch, M; *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1896**,29, 2143.
- ¹⁶von Braun, J; Blessing, G; Zobel, F; *Ber*, **1923**,36,1988.
- ¹⁷Juday, R; Adkins, H; *J. Am. Chem. Soc*; **1955**, 77, 4559.
- ¹⁸Kindler, K; Hesse, F; *Arch. Pharm*, **1933**, 27, 439.

- ¹⁹Greenfield, H; *I&EC Prod. Res. Dev*, **1967**, 6, 142.
- ²⁰Feng, Q; Ferrer, M.L; Green, P.C; McGovan, P; *J. Chem. Commun*; **1991**, 552.
- ²¹Barron, A.R; Salt, J.E; Wilkinson, G; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1993**, 1737.
- ²²Sawamura, M; Ito, Y; *J. Chem. Commun*; **1992**, 92, 857.
- ²³Takumasa, F; Santoshi, T; Noriko, W; *Int. Appl*; **2000**, 133, 12013.
- ²⁴Li, T; Bergner, F; Haque, F.N; Iuliis, M.Z; *Organometallics*; **2007**,
- ²⁵Takemoto, S; Kawamura, H; Yamada, Y; Okada, T; *Organometallics*; **2002**, 21, 3897.
- ²⁶Bawane, S.P; Sawant, S.B; *Chemical Engineering Journal*; **2004**, 103, 13.
- ²⁷Hartung, W.H; *J. Am. Chem. Soc*; **1928**, 50, 3370.
- ²⁸a) Ostermeier, M; Prieb, J; Helmchen, G; *Angew. Chem. Int*; **2002**, 41, 612.
b) Powell, M.T; Hou, D.R; Perry, M.C; Burgess, K; *J. Am. Chem. Soc*; 2001, 123, 8878.
- ³⁰Huang, Y; Adeeva, V; Sachtler, W; *App. Catalysis A: General*; **2000**, 196, 73.
- ³¹James, B.R; Joshi, A.M; MacFarlane, Freadiani, P; *Progress in Catalysis*; **1992**, 143.
- ³²a) Vicic, D.A; Jones, W.D; *J. Am. Chem. Soc*; **1997**, 119, 10855.
b) Vicic, D.A; Jones, W.D; *Organometallics*; **1998**, 17, 3411.
c) Edelbach, B.L; Vicic, D.A; Lachiotte, R.J; Jones, W.D; *Organometallics*; **1998**, 17, 4784.
- ³³a) Edelbach, B.L; Vicic, D.A; Lachiotte, R.J; Jones, W.D; *Organometallics*; **1998**, 17, 4784.
b) Edelbach, B.L; Vicic, D.A; Lachiotte, R.J; Jones, W.D; *Organometallics*; **1999**, 18, 4040.
- ³⁴Muller, C; Iverson, C; Lachiotte, R.J; Jones, W.D; *J. Am. Chem. Soc*; **2001**, 123, 9718.

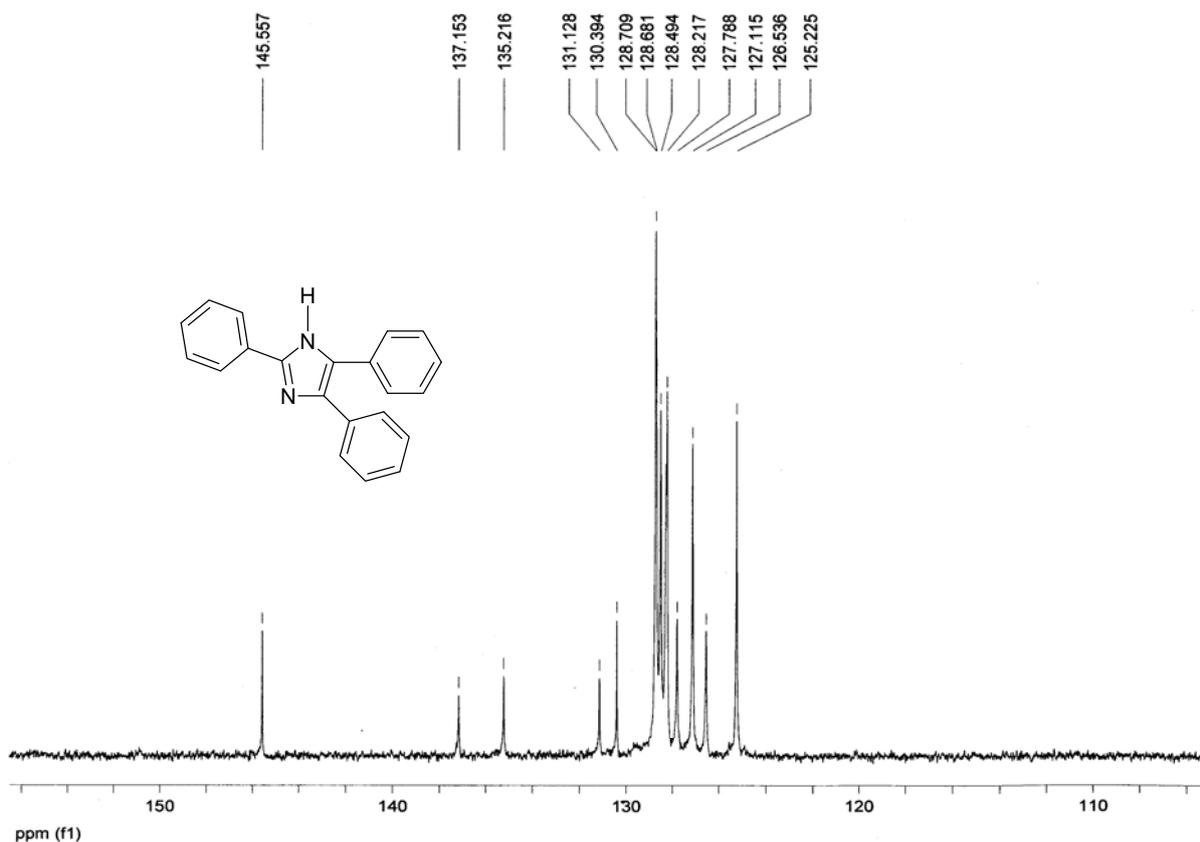
- ³⁵a)García, J.J; Jones, W.D; *Organometallics*; **2000**, 19, 5544..
b)García, J.J; Arévalo, A; Brunkan, N.M; Jones, W.D; *Organometallics*; **2004**, 23, 3997.
c)García, J.J; Brunkan, N.M; Jones, W.D; *J. Am.Chem. Soc*; **2002**, 124, 9547.
- ³⁶Anatoly, A; Fagin, S.V; Salmova, G.K; Fukin, E.V; Baranov, M.N; *Inorganica Chimica Acta*, **2007**,360, 2923.
- ³⁷Kamijo, S; Yamamoto, Y; *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 568.
- ³⁸Altman, R.A; Buchwald, S.L; *Org. Lett*; **2006**, 8, 2779.
- ³⁹Zaman, S; Kitamura, M; Abell, A.D; *Org. Lett*; **2005**, 7, 609.
- ⁴⁰Zilberman, E.N; *Reactions of Nitriles*; **1972**, 415.
- ⁴¹Balashova, T.V; Khoroshenkov, G.V; Kusyaev, D.M; *Russian Chemical Bulletin*, **2004**, 53, 825.
- ⁴²Siamaki, A.R; Arndtsen, B.A; *J. Am. Chem. Soc*; **2006**, 128, 6050.
- ⁴³Cloke, G.N; Gibson, V.C; Green, M; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*; **1988**, 2227.
- ⁴⁴McAuliffe, C.A; Meek, D.W; *Inorganic Chemistry*, **1969**,8,4, 904.
- ⁴⁵Vicic, D.A; Jones, W. D; *J. Am. Chem. Soc*; **1997**, 119,10855.
- ⁴⁶Habersaat, N; Frohlich, R; Wurthwein, E.U; *Eur.J Org. Chem.*; **2004**, 2567.
- ⁴⁷Zhao, Y.S; Yang, W; Xiao, D; Sheng, X; *Chem. Mater*; **2005**, 17, 6430.

APENDICE

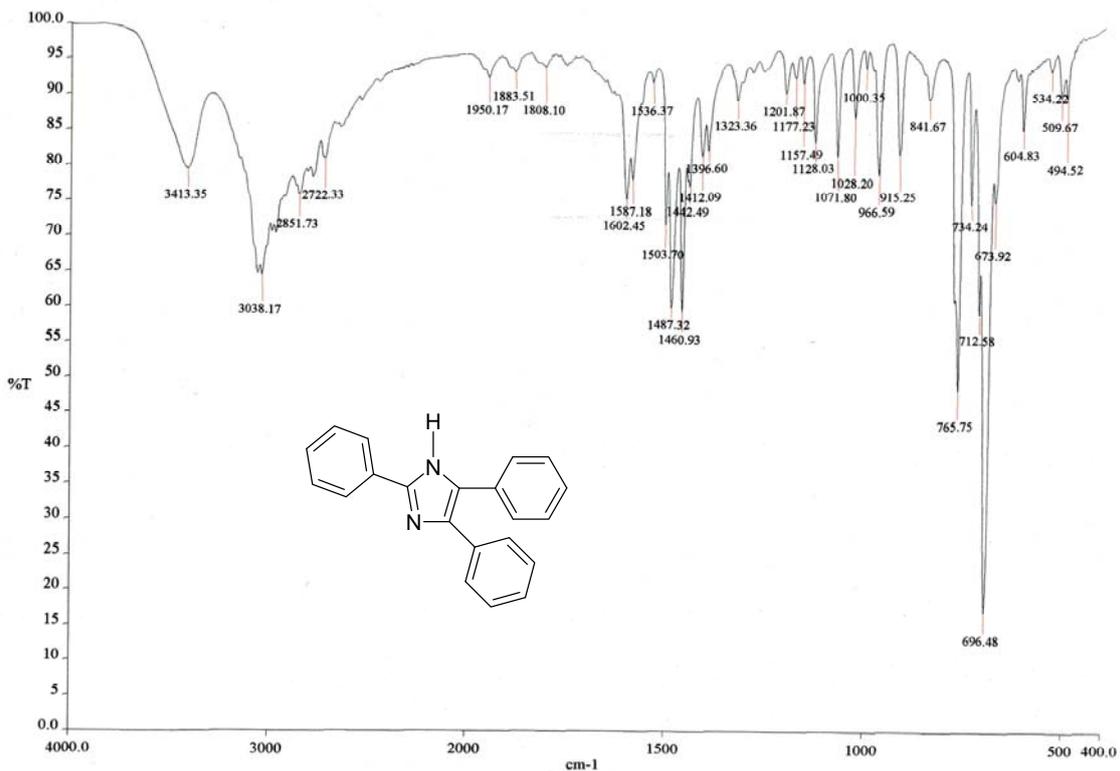
**Espectroscopia del 2,4,5- trifenilimidazol
comercial (Aldrich®).**



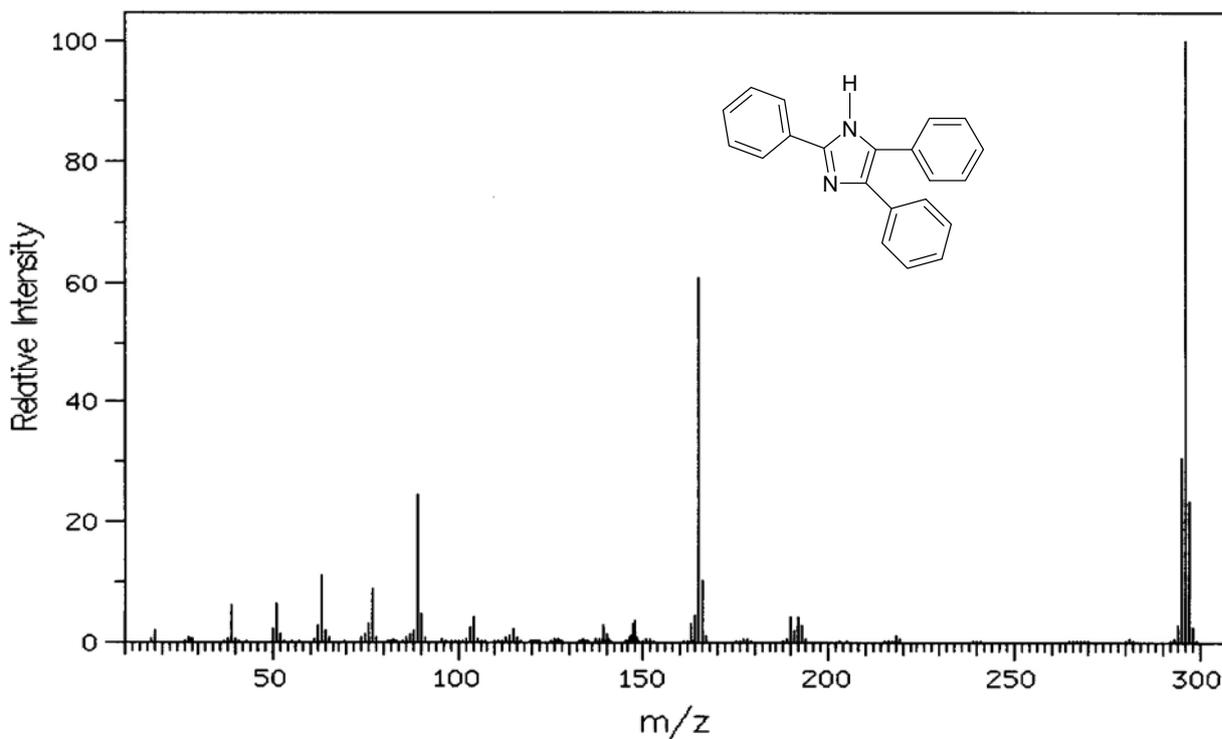
Espectro de RMN ^1H en DMSO-d_6 del 2,4,5-trifenilimidazol comercial



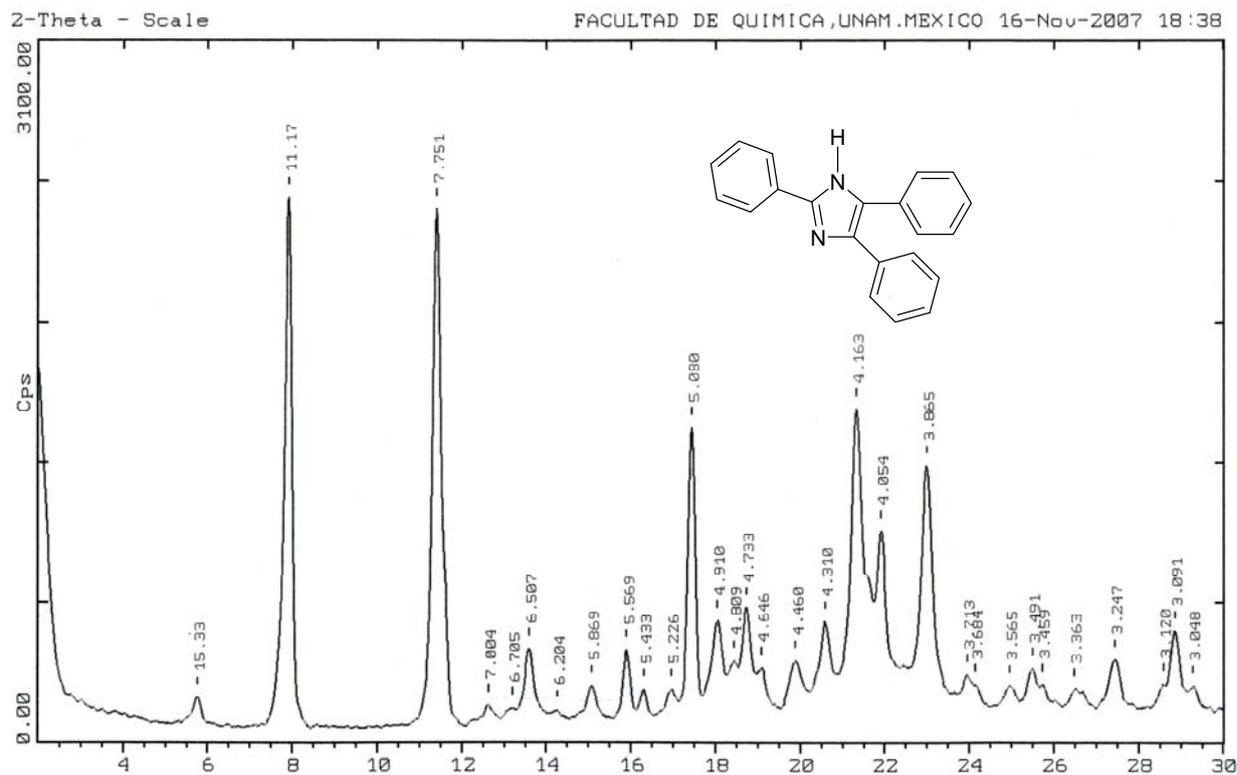
Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en DMSO-d_6 del 2,4,5-trifenilimidazol comercial



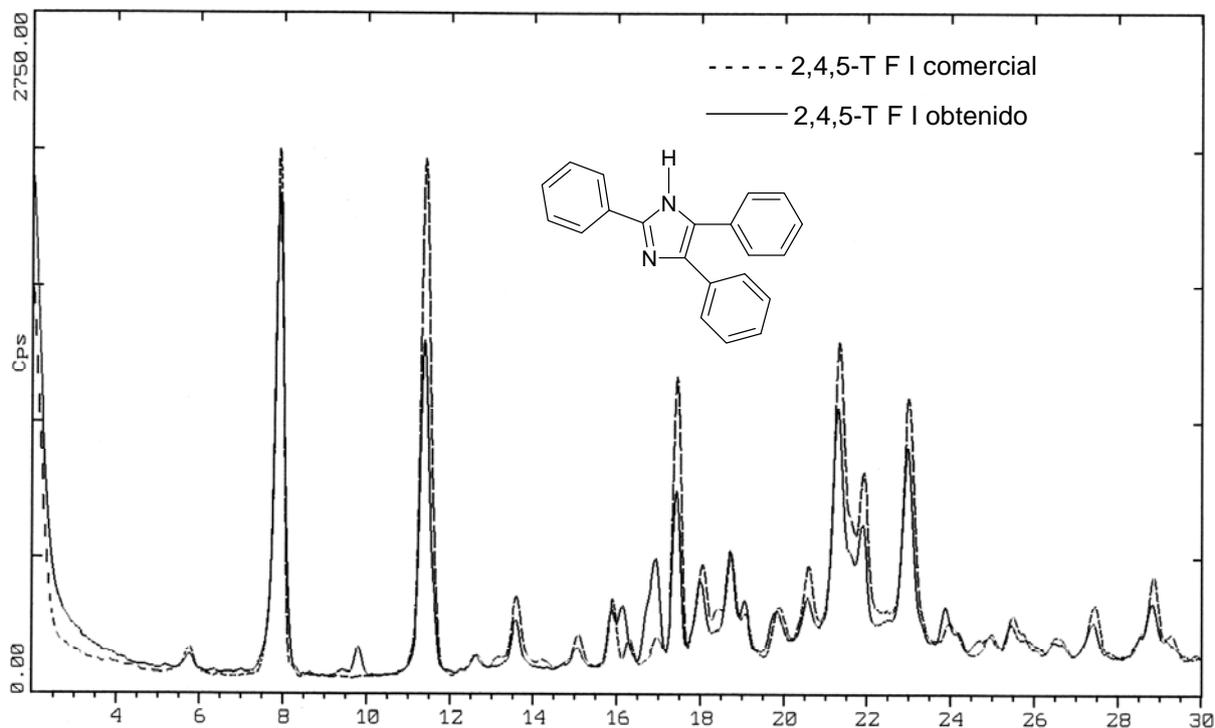
Espectro de IR del 2,4,5-trifenilimidazol comercial



Espectro de IE-Ms del 2,4,5-trifenilimidazol comercial



Difractograma de Rayos X de polvos del 2,4,5-trifenilimidazol comercial



Comparación del difractograma de Rayos X de polvos del 2,4,5-trifenilimidazol obtenido con respecto al comercial.