



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA ACTIVACIÓN CATALÍTICA DE CO_2 EN
PRESENCIA DE UN COMPLEJO DE Ni (0) Y ALQUINOS
TERMINALES

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA
PRESENTA
SARAY OLIVEROS CRUZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



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 I. Q. Marta Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez

Vocal M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

Secretario Dr. Juventino José García Alejandre

1er. suplente Dr. David Morales Morales

2° suplente Dr. Jorge Luis López Zepeda

El trabajo fue desarrollado en el laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, edificio "B", Facultad de Química, UNAM, bajo la asesoría del Dr. Juventino García.

Asesor: Dr. Juventino J. García Alejandre

Sustentante: Saray Oliveros Cruz

Abreviaturas

CG-EM	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas
COD	Ciclooctadieno
COSY	(COrelated SpectroscopY) Espectroscopía de correlación homonuclear
dippe	1,2-bis(diisopropilfosfino)etano
h	Horas
HETCOR	(HETeronuclear COrelated spectroscopy) Espectroscopía de correlación heteronuclear
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) Orbital molecular más alto ocupado
IPr	1,3- bis-(2,6-diisopropilfenil)-imidazol-2-ilideno
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Orbital molecular más bajo desocupado
M	Metal
M-E	Enlace metal-elemento
Me	Metilo
NIST	(National Institute of Standards and Technology) Instituto Nacional de Estándares y Tecnología

Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
^t Bu	Terbutilo
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
η	Hapticidad
μ	Ligante puente

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	4
2.1. Características generales del dióxido de carbono.....	5
2.1.1. Estructura y propiedades.	5
2.1.2. Modos de coordinación.....	7
2.2. Reactividad del CO ₂ frente a los complejos de metales de transición.....	9
2.2.1. Reacciones de acoplamiento oxidativo del CO ₂ y sustratos insaturados.	10
2.2.2. Reacciones de inserción del CO ₂ en enlaces M-E.	12
2.3. Características generales de las α-pironas.....	13
2.3.1. Estructura y propiedades.	13
2.3.2. Rutas de síntesis.	15
2.3.3. Reactividad.	16
2.4. Activación de CO ₂ en presencia de alquinos y complejos de níquel.....	18
2.4. 1. Reactividad del complejo [(dippe)Ni(μ-H)] ₂	20
3. Objetivos.....	22
4. Hipótesis.....	24
5. Resultados y discusión	26

5.1. Reactividad del CO ₂ en presencia de fenilacetileno y [(dippe)Ni(μ-H)] ₂ en proporciones estequiométricas.	27
5.2. Reactividad del CO ₂ en presencia de fenilacetileno y el complejo [(dippe)Ni(μ-H)] ₂ al 20% mol.	28
5.3. Optimización de la reacción de activación de CO ₂ con fenilacetileno en presencia de [(dippe)Ni(μ-H)] ₂	29
5.4. Reactividad del CO ₂ con alquinos derivados del fenilacetileno empleando [(dippe)Ni(μ-H)] ₂	35
6. Conclusiones.....	39
7. Sección experimental.....	41
7.1. Procedimiento para la reacción de activación del CO ₂ con fenilacetileno, a bajas presiones de gas y en proporciones estequiométricas del complejo [(dippe)Ni(μ-H)] ₂	43
7.2. Procedimiento para la reacción de activación del CO ₂ con fenilacetileno catalizada por el complejo [(dippe)Ni(μ-H)] ₂ a bajas presiones de gas.	44
7.3. Procedimiento general para la reacción de activación CO ₂ en presencia de fenilacetileno catalizada por el complejo [(dippe)Ni(μ-H)] ₂ a bajas presiones de gas.....	44
7.4. Procedimiento general para la reacción de activación del CO ₂ en presencia de un alquino y el complejo [(dippe)Ni(μ-H)] ₂ al 10% mol, a altas presiones de gas.....	45
8. Anexos.....	46
9. Referencias.....	62

1.Introducción

1. Introducción

En años recientes, la búsqueda de una fuente alternativa de carbono ha llevado a considerar al CO_2 como una fuente de C1. Su uso como materia prima es importante ya que se trata de uno de los principales gases de efecto invernadero; y su aprovechamiento en la síntesis de materiales o compuestos útiles puede disminuir su liberación a la atmósfera, además de ser un gas fácilmente disponible, abundante y económico.

La incorporación de dióxido de carbono a moléculas orgánicas ha sido un importante reto en la química, debido a la alta estabilidad cinética y termodinámica que presenta esta molécula, causada por el alto estado de oxidación del carbono.

La activación del dióxido de carbono habitualmente requiere de condiciones drásticas de temperatura y presión, además de tiempos prolongados y/o la presencia de catalizadores, principalmente aquellos que se basan en metales de transición.

En años recientes se han realizado varios estudios sobre la activación de CO_2 con moléculas orgánicas en ausencia de centros metálicos (organocatálisis).^[1,2] Pero, hasta ahora, el uso de catalizadores con metales de transición ha sido una excelente herramienta para la activación del dióxido de carbono, llevando a cabo transformaciones como la reducción del mismo y la aplicación de la química del CO en reacciones como la hidroesterificación^[3]. O bien, la inserción del CO_2 en sustratos insaturados (alquenos, alquinos, dienos, eninos, diinos, entre otros) o epóxidos para la obtención de productos de mayor valor agregado como son aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, carbonatos, etc^[4,5].

En este trabajo se presenta la reactividad del dióxido de carbono frente alquinos terminales y un complejo de níquel bajo valente.

2. Antecedentes

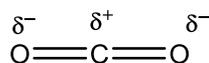
2.1. Características generales del dióxido de carbono.

2.1.1. Estructura y propiedades.

El CO₂ es un gas incoloro e inodoro en condiciones ambientales, puede encontrarse como líquido a altas presiones (mayores a 5 atm) y a una temperatura mayor de -56.4 °C. Es posible solidificarlo a una temperatura de -78.5 °C y a 1 atm, al cual se le conoce comúnmente como hielo seco^[6].

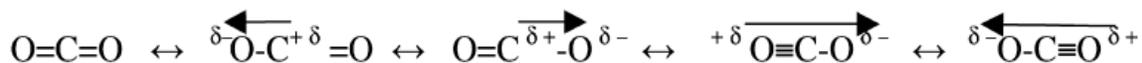
Se trata de una molécula lineal en donde el átomo de carbono posee una hibridación sp y la distancia de enlace C-O es de 1.16 Å, la cual es más corta en comparación con la distancia del doble enlace C=O de un carbono sp².

Debido a la diferencia de electronegatividades entre los átomos de la molécula hay una polarización del enlace (Esquema 1) y se presentan dos comportamientos: se observa que el átomo de carbono tiende a ser electrofílico al tener una carga parcial positiva; mientras que los oxígenos tienen un carácter nucleofílico por estar cargados parcialmente negativos; aun así el carácter electrofílico del carbono prevalece, lo que causa que el dióxido de carbono reaccione como un electrófilo.^[7]



Esquema 1. Polarización de los enlaces C-O del dióxido de carbono.

El dióxido de carbono tiene dos enlaces polares C=O, pero la molécula es no polar, esto se debe a que los vectores asociados a la polarización de los enlaces son de igual magnitud pero en sentido opuesto (Esquema 2).



Esquema 2. Vectores de polarización del CO₂.

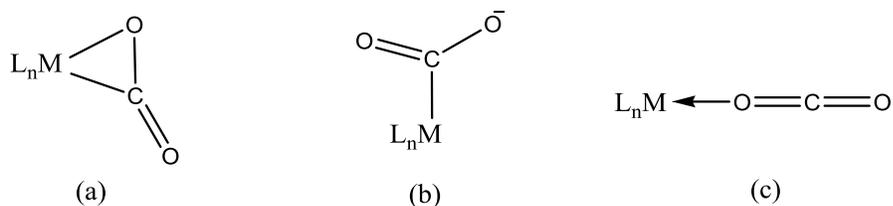
El CO₂ puede ser analizado por distintas técnicas espectroscópicas como en RMN de ¹³C, espectrofotometría de UV-Vis e infrarrojo. En RMN de ¹³C se observa una señal a 126 ppm en disolventes no polares (benceno o tolueno), mientras que en una disolución acuosa se presenta en 125 ppm. En el espectro de UV-Vis, se tienen bandas de absorción de distintas intensidades en el intervalo de 1700 a 3000 Å. Y en el espectro de infrarrojo se observan las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y flexiones, las cuales se consignan en la siguiente tabla.^[8]

	Estiramiento asimétrico C=O (cm⁻¹)	Flexión (cm⁻¹)
Gaseoso	2349	667
En disolución acuosa	2342	
Sólido	2344	660, 653

Tabla 1. Valores de los modos vibracionales activos en IR del CO₂.

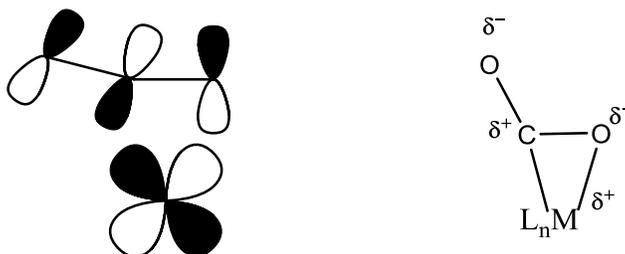
2.1.2. Modos de coordinación.

El dióxido de carbono puede interactuar con los distintos centros metálicos de tres maneras principalmente, mediante la coordinación de uno de los dobles enlaces C-O (η^2), o bien por la coordinación directa al átomo de carbono (η^1) o de oxígeno (κ^1), lo cual se ilustra a continuación.



Esquema 3. Modos de coordinación del CO₂, (a) “side on”, (b) “c-coordinated”, (c) “end on”.

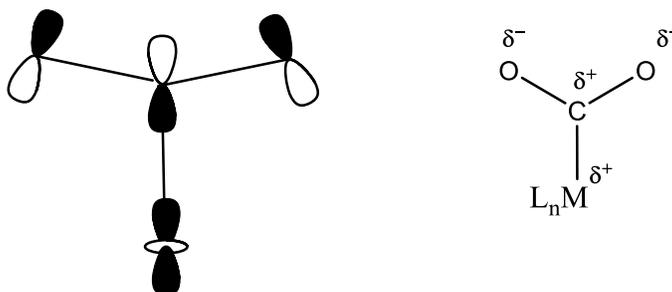
El modo de coordinación comúnmente observado para esta molécula es la interacción con un doble enlace C-O, la cual es una combinación de la interacción del orbital HOMO del dióxido de carbono con un orbital “d” vacante del centro metálico, y la transferencia simultánea de electrones σ del metal al orbital LUMO del CO₂ (retrodonación). Tal forma de enlace recibe el nombre de “side on” (Esquema 4).



Esquema 4. Traslape orbital e interacción electrostática del modo de coordinación η^2 (C,O).

La coordinación vía el átomo de carbono, conocida como “c- coordination”, implica una interacción dativa o la transferencia de dos electrones del metal (d_z^2) al orbital LUMO (π^*) del dióxido de carbono (Esquema 5). Este tipo de coordinación se favorece cuando el fragmento ML_n tiene el orbital d_σ ocupado por completo, el cual es de relativa alta energía. Tal energía puede ser alcanzada si el metal se encuentra en bajo estado de oxidación, lo que permite reducir la repulsión de la interacción electrostática.

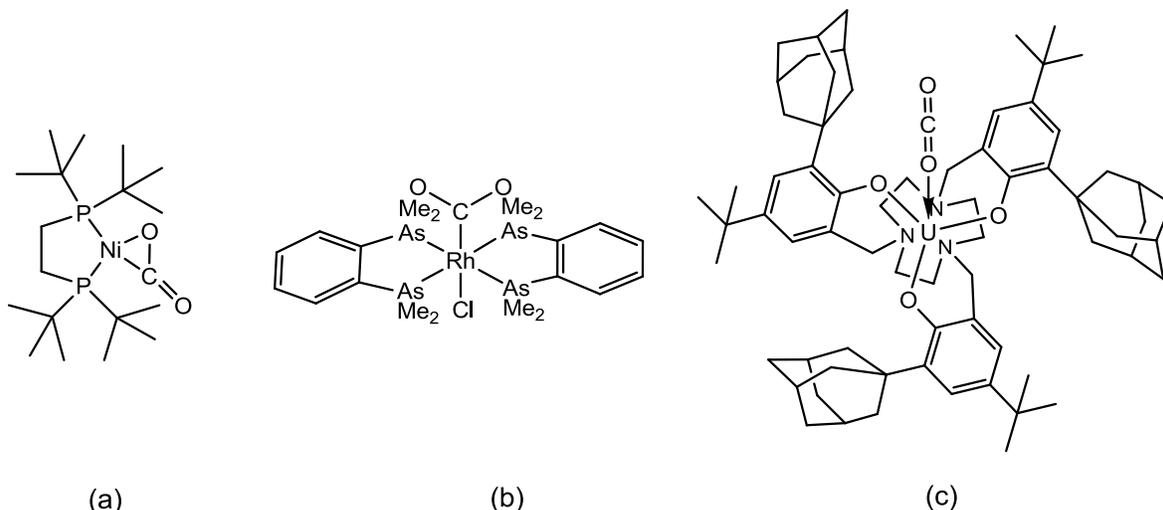
Este modo de coordinación puede ser mejor estabilizado si hay un contraión que interactúe con la densidad electrónica de los átomos de oxígeno.



Esquema 5. Traslape orbital e interacción electrostática del modo de coordinación η^1 (C).

Por último, la coordinación directa de uno de los átomos de oxígeno al centro metálico, dada por la donación de un par electrónico del orbital HOMO del oxígeno al correspondiente orbital “d” vacío del metal. Ejemplos de este modo de coordinación son escasos, y la mayoría de estos han sido caracterizados solo por RMN e IR.^[7,9] En 2004, el grupo de trabajo de Meyer, caracterizó por Difracción de Rayos X de monocristal, el primer complejo con este tipo de coordinación (Esquema 6, c).^[10]

Los primeros ejemplos de cada uno de los diferentes modos de coordinación se muestran en el esquema 6.



Esquema 6. Ejemplos de los distintos modos de coordinación del CO₂, (a) coordinación η^2 (C,O)^[11], (b) coordinación η^1 (C)^[12] y (c) coordinación κ^1 (O).

2.2. Reactividad del CO₂ frente a los complejos de metales de transición.

La coordinación del dióxido de carbono a metales de transición, es un medio para disminuir la energía de activación requerida para que esta molécula experimente una reacción, así es posible su funcionalización de diversas maneras.

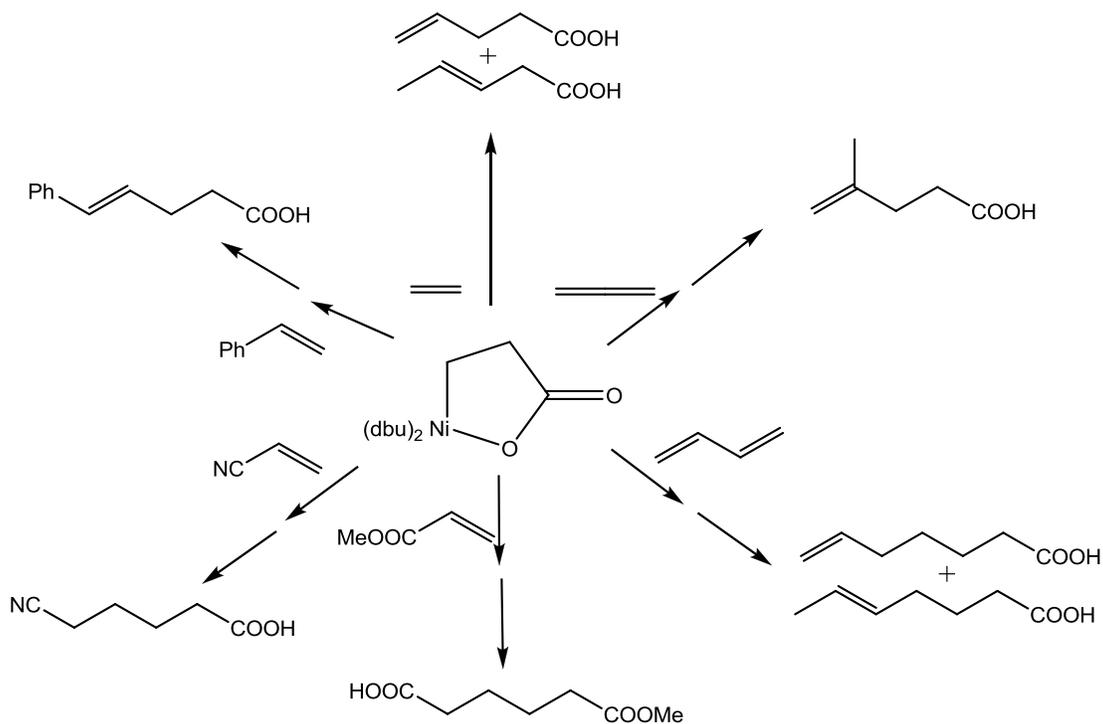
El dióxido de carbono puede experimentar reacciones de acoplamiento oxidativo en presencia de compuestos insaturados orgánicos o de inserción en diversos fragmentos metal-elemento (M-E), donde E= C, H, N, O, P, Si u otros elementos.^[7,52]

Las investigaciones realizadas sugieren que la coordinación al centro metálico es necesaria solo si hay una reducción de CO₂ a CO. En reacciones de acoplamiento

(formación de enlaces C-C o C-E), el CO₂ puede reaccionar con nucleófilos producidos en el medio de reacción por la acción catalítica del metal. Por lo tanto, la coordinación al metal puede no ser indispensable.^[8]

2.2.1. Reacciones de acoplamiento oxidativo del CO₂ y sustratos insaturados.

La reacción de acoplamiento oxidativo se define como una reacción entre el centro metálico (M), el CO₂ y un compuesto insaturado para la formación de un metaloheterociclo en proporciones estequiométricas. Desde el punto de vista mecanístico, la reacción puede ser clasificada como una cicloadición [2+2+2]. Se ha observado que generalmente el oxígeno del CO₂ se enlaza al metal y no al átomo de carbono del enlace M-C. Los complejos de metales de transición que experimentan este tipo de reacción se caracterizan por ser ricos en electrones, por lo que es necesario el uso de centros metálicos en bajos estados de oxidación y ligantes muy donadores de densidad electrónica. Este es el caso de los complejos de Ni (0), que permiten este tipo de activación (Esquema 7), aunque también se ha observado este comportamiento en otros metales como Ti^[13], Mo^[14], Fe^[15], Pd^[16] y Pt^[17].



Esquema 7. Reacciones de acoplamiento oxidativo con diversos sustratos insaturados en presencia de Ni (0).

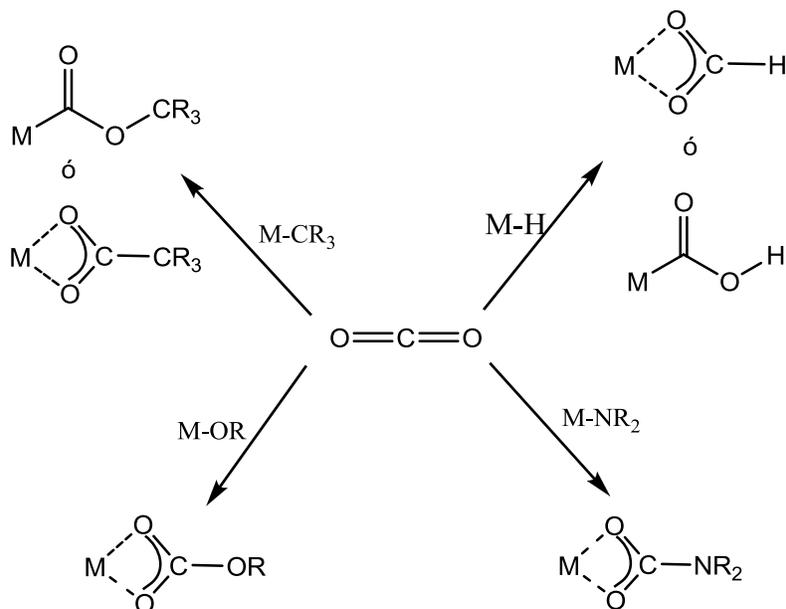
La conversión del dióxido de carbono en compuestos útiles mediante el uso de complejos metálicos, en presencia de un sustrato insaturado (alquenos, alquinos, dienos, etc.) puede llevarse a cabo por tres rutas distintas:

- Vía la coordinación del dióxido de carbono al centro metálico para obtener un complejo metal-CO₂, seguido por la reacción entre este y el sustrato, su subsecuente eliminación la cual regenera al complejo de partida y libera al compuesto sintetizado.
- Mediante la coordinación simultánea del dióxido de carbono y del sustrato al metal, la eliminación reductiva del producto formado y la regeneración del complejo inicial.

c) A través de la coordinación del sustrato al metal, formando un complejo metal-sustrato, el cual reacciona con el CO_2 . Una posterior eliminación libera el producto deseado.^[7]

2.2.2. Reacciones de inserción del CO_2 en enlaces M-E.

Las reacciones de inserción de CO_2 a un enlace M-E son conocidas y generalmente se llevan a cabo en proporciones estequiométricas. La inserción de una molécula de dióxido de carbono en un enlace metal-carbono en la mayoría de los casos produce un complejo carboxilato vía la formación de un enlace carbono-carbono.^[18,19] La inserción en el sentido opuesto genera un metaloéster y la formación de un enlace carbono-oxígeno, estos complejos solo han sido observados en casos especiales. La inserción a enlaces metal-hidrógeno se lleva a cabo de forma similar a la inserción en enlaces M-C, solo que en este caso se forman complejos formiatos o el ácido metalofórmico correspondiente. Cuando se trata de enlaces M-O, la inserción crea complejos alquil o arilcarbonatos.^[20] Por otro lado, la inserción a enlaces M-N resulta en complejos carbamato.^[21,22] Este tipo de inserciones se ejemplifican en el Esquema 8.



Esquema 8. Reacción de inserción de CO_2 a enlaces M-E .

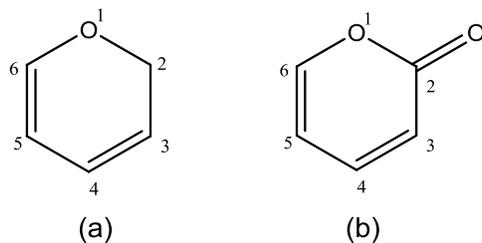
La inserción de CO_2 a enlaces M-P y M-Si son poco comunes, entre los complejos conocidos hasta ahora se encuentran $[\text{1,2-Mo}_2(\text{NMe}_2)(\text{O}_2\text{CP}(\text{tBu})_2)_2]^{[23]}$ y $[(\text{IPr})\text{CuO}_2\text{CSiMe}_2\text{Ph}]^{[24]}$ respectivamente.

En algunos casos, la coordinación del CO_2 a centros metálicos no necesariamente permite su conversión, debido a que los enlaces formados con los metales llegan a ser muy fuertes obteniendo un complejo estable de la activación del dióxido de carbono.

2.3. Características generales de las α -pironas

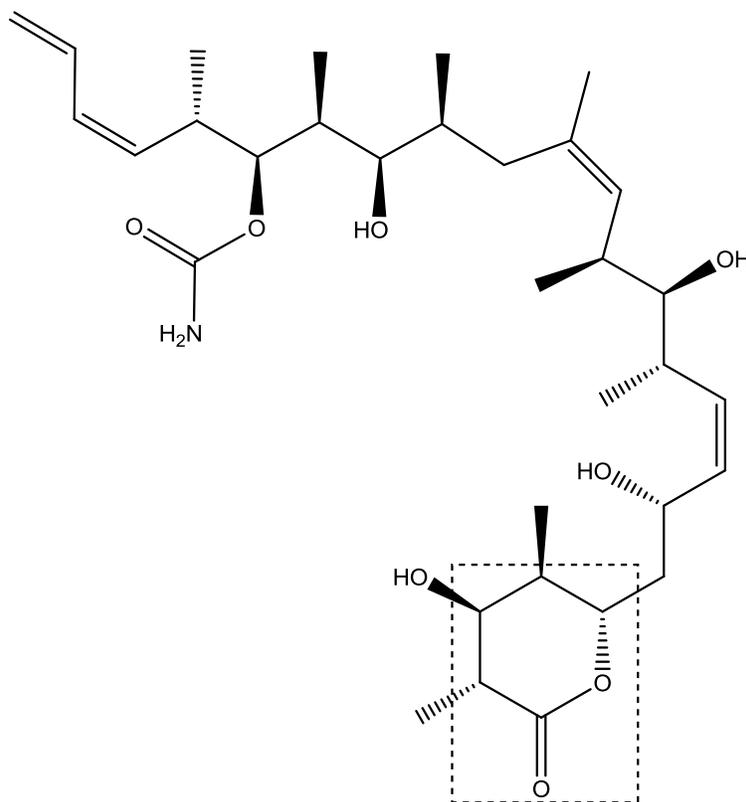
2.3.1. Estructura y propiedades.

Las pironas son un tipo de lactonas, que reciben su nombre por tener como subestructura el anillo de pirano (Esquema 9, a). Las benzopironas, mejor conocidas como cumarinas forman parte de este grupo.



Esquema 9. α -pirano (a) y α - ó 2-pirona (b).

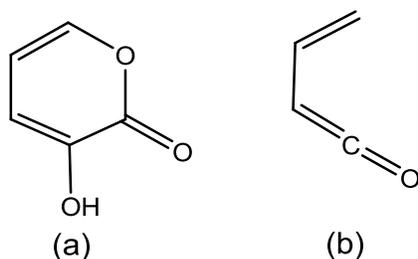
La importancia de las 2- pironas radica en que son subestructuras fundamentales en productos naturales^[25,26,27] e ingredientes activos de diversos fármacos (Esquema 10).^[28]



Esquema 10. Discodermolida, potente agente anticancerígeno.

Las α -pironas se usan como materias de partida para la síntesis de sistemas heterocíclicos complejos. Su utilización como sustratos en reacciones Diels-Alder

comenzó por la comparación realizada por Corey et al, entre la 3-hidroxi-2-pirona y el vinilceteno (Esquema 11), ya que reaccionan como dienos en este tipo de cicloadición^[29].



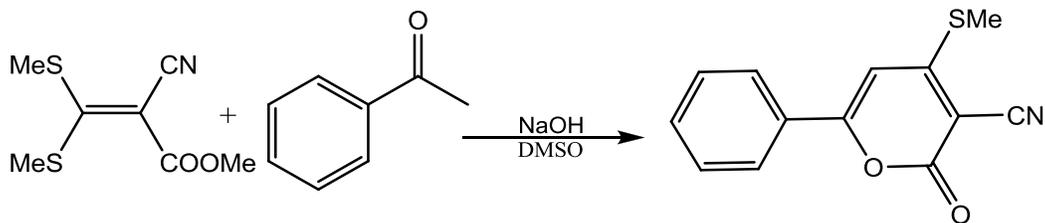
Esquema 11. 3- hidroxi-2-pirona (a) y vinilceteno (b).

El anillo de las 2- pironas puede romperse por medio de ataques nucleofílicos a los carbonos 2 y 6 (Esquema 9, b).

2.3.2. Rutas de síntesis.

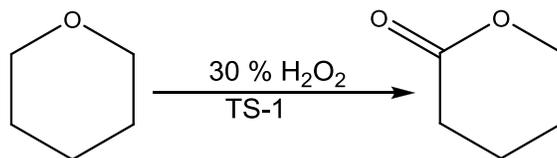
Existen diversos métodos establecidos para la síntesis de las 2- pironas, algunas de las rutas orgánicas tradicionales se ilustran a continuación:

La reacción entre una cetona y ditioacetalo ceteno en presencia de una base como NaOH ó KOH (Esquema 12).^[30,31]



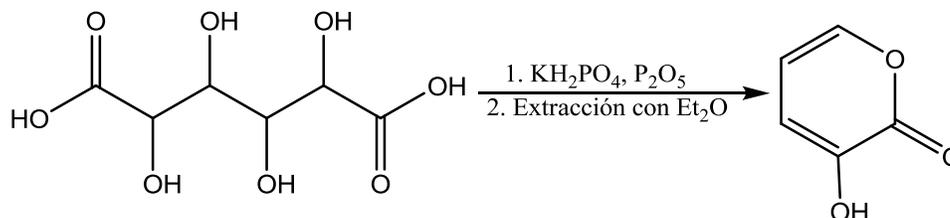
Esquema 12. Síntesis de 2-pironas a partir de cetonas y ditioacetales.

La oxidación de éteres cíclicos por medio de zeolitas (silicatos de titanio, TS-1) y H_2O_2 para la obtención de tetrahidropironas (Esquema 13) o dihidropironas.^[32]



Esquema 13. Oxidación de éteres cíclicos.

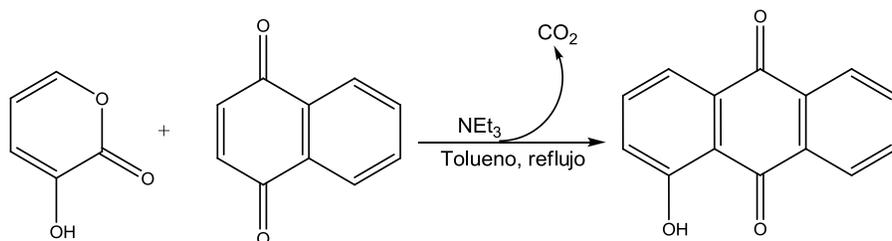
Por medio de la pirólisis del ácido múcico en presencia de pentóxido de fósforo y de dihidrógeno fosfato de potasio se puede obtener la 3-Hidroxi-2-pirona (Esquema 14).^[33]



Esquema 14. Síntesis de la 3-hidroxi-2-pirona a partir de la pirolisis del ácido múcico.

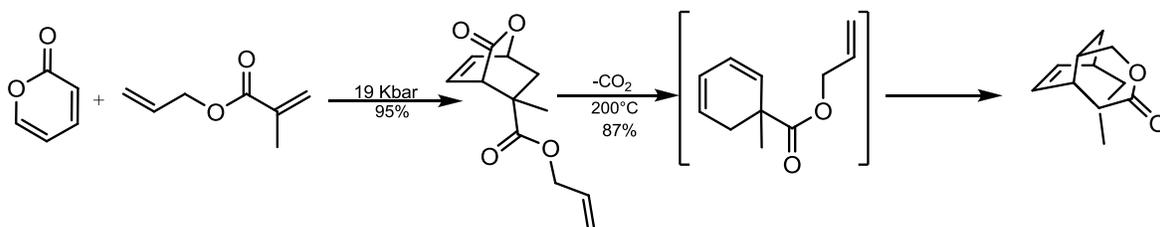
2.3.3. Reactividad.

Las 2-pironas son utilizadas, en su mayoría, como dienos en la reacción de Diels-Alder. La 3-Hidroxi-2-pirona, ha sido el compuesto más estudiado en este tipo de reacciones (Esquema 15).



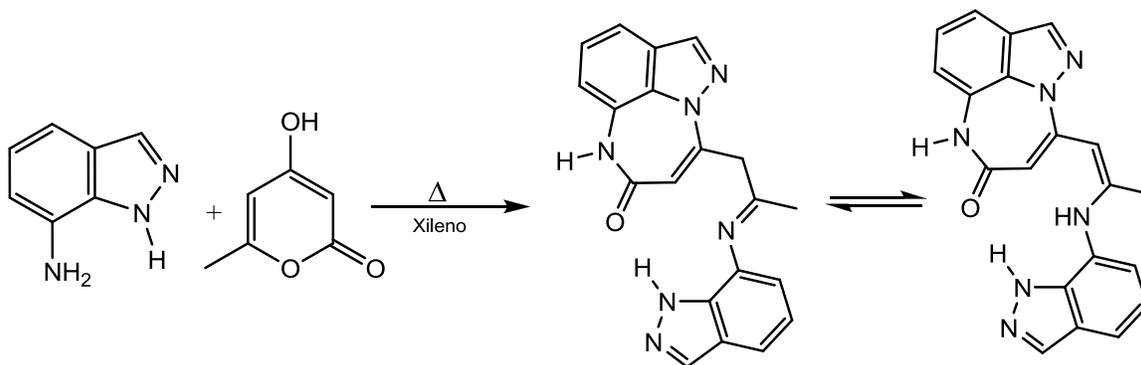
Esquema 15. Reacción Diels-Alder de 3-Hidroxi-2-pirona y 1,4-Naftoquinona.^[59]

Aquellas 2-pironas que no tienen como sustituyente un grupo hidroxilo en la posición 3, requieren habitualmente de altas temperaturas o presiones de trabajo (Esquema 16).^[60] Se ha observado que este tipo de sustratos aumenta su reactividad si la posición 3 ó 5 se sustituye con un átomo de bromo.^[61]



Esquema 16. Reacción Diels-Alder consecutiva entre la α -pirona y el metacrilato de alilo.^[60]

También pueden ocurrir reacciones de condensación entre las 2-pironas y 7-aminoindazoles para la obtención de derivados de pirazolo-1,5-benzodiazepina (las cuales poseen potenciales propiedades farmacológicas) como se observa en el Esquema 17.^[34] Las cumarinas tienen un comportamiento semejante a este tipo de pironas, de igual manera pueden experimentar reacciones de condensación, ejemplo de estas ocurren entre 4-aminocumarinas e hidracinas^[35] ó 4-hidroxycumarinas con fenilendiaminas.^[36]

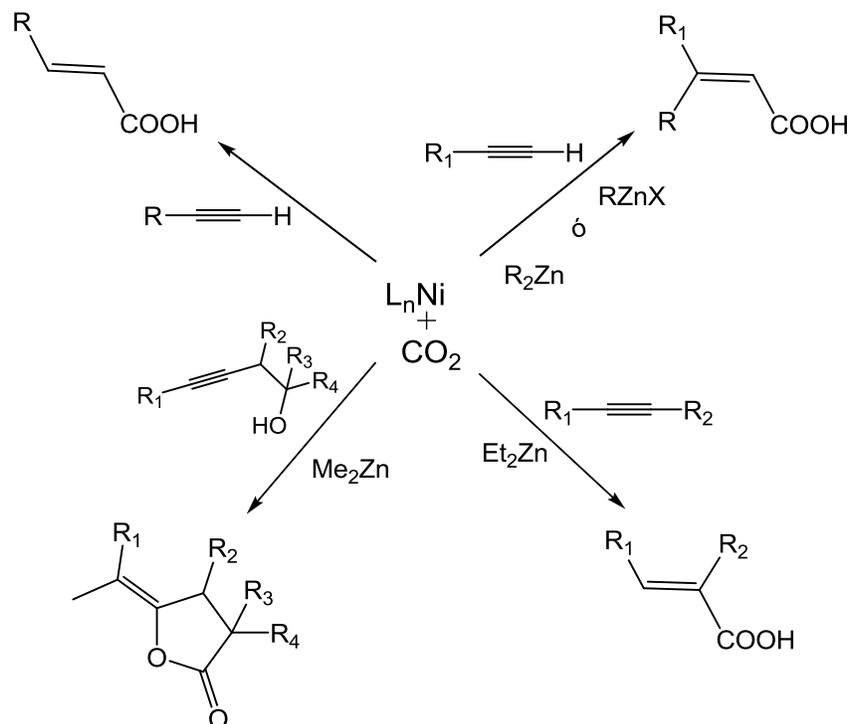


Esquema 17. Condensación de 4-hidroxi-6-metil-2-pirona y 7-aminoindazol.

2.4. Activación de CO_2 en presencia de alquinos y complejos de níquel.

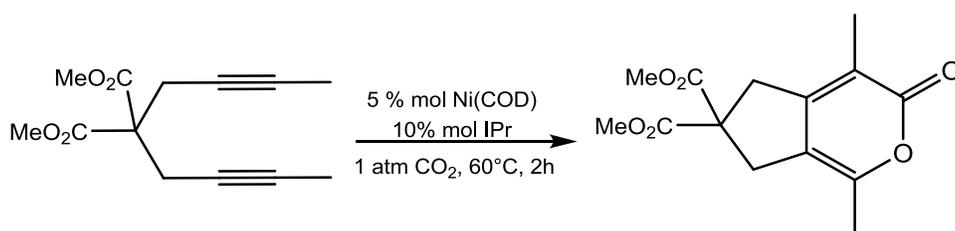
Los primeros reportes sobre la activación de CO_2 con metales se realizaron en el año de 1977 por Inoue et al, proponiendo que el dióxido se inserta en un intermediario metalaciclopentadieno llevando a cabo la formación de una 2-pirona, la incorporación de una molécula más de alquino en vez de una de CO_2 , llevaba a la obtención de oligómeros del alquino.^[37] Este primer experimento fue llevado a cabo en presencia de 1-hexino, un año más tarde se probó el 3-hexino con resultados semejantes.^[38]

Investigaciones recientes muestran principalmente la síntesis de ácidos carboxílicos insaturados, a partir de la activación de CO_2 y alquinos. En el Esquema 18 se muestra un resumen de este tipo de transformaciones.



Esquema 18. Reactividad del CO₂ frente alquinos y complejos de Ni (0).^[39-42]

De manera similar los compuestos diinos han sido utilizados como sustratos insaturados para la obtención de α -pironas bicíclicas^[43,44] (Esquema 19) o de ácidos carboxílicos.^[45]

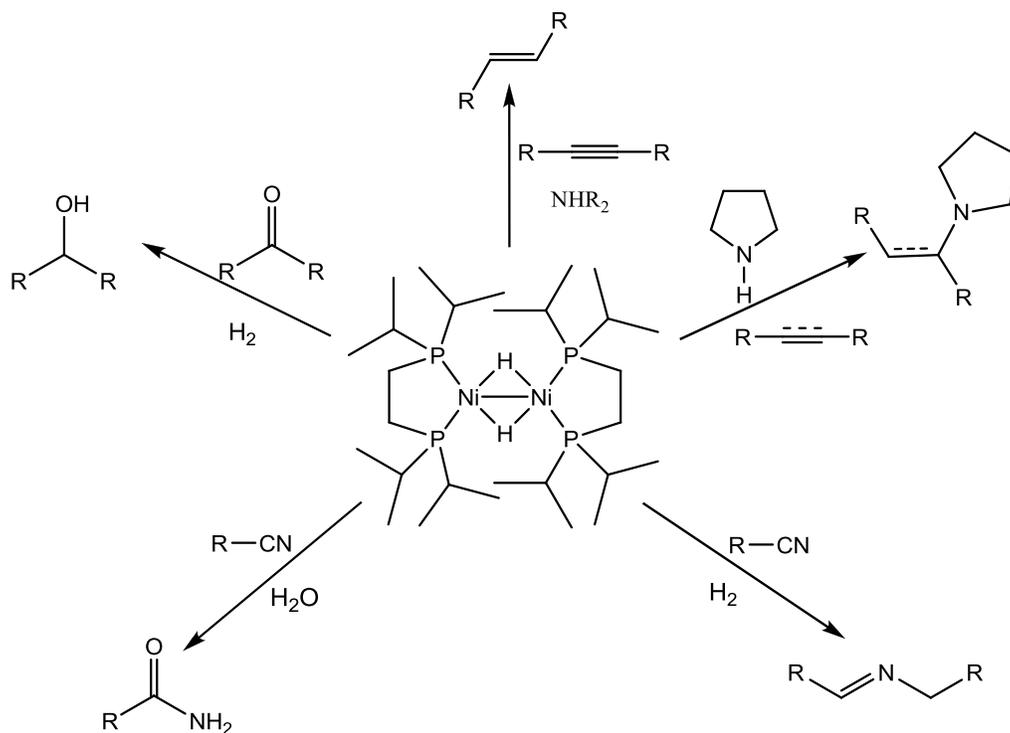


Esquema 19. Obtención de 2-pironas bicíclicas a partir de diinos.^[44]

Gran parte de estas transformaciones son llevadas a cabo en condiciones catalíticas.

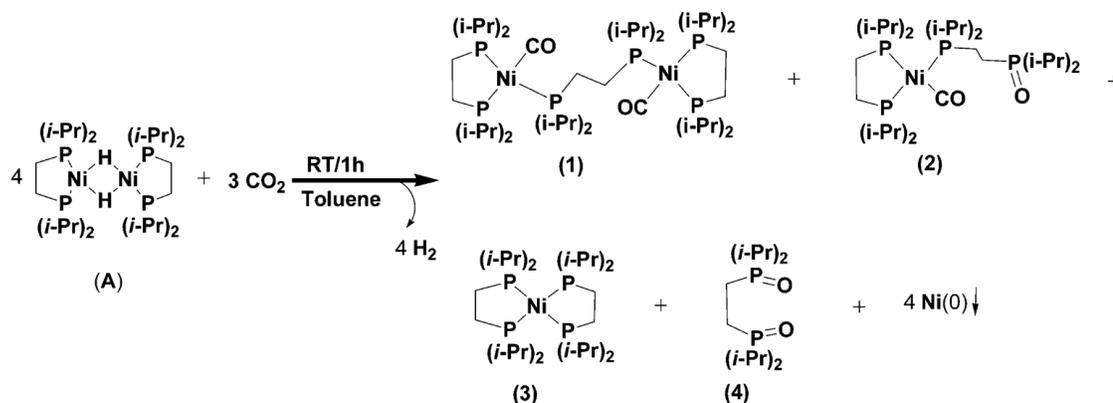
2.4. 1. Reactividad del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.

En el grupo de trabajo se han hecho diversas investigaciones sobre la funcionalización de compuestos orgánicos insaturados con complejos bajo valentes de níquel, entre los que destaca el complejo binuclear de níquel (I), $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (dippe= 1,2-bis-(di-isopropilfosfino)etano), el cual ha llevado a cabo procesos como la hidroaminación de alquenos y alquinos^[46], hidrogenación de alquinos^[47], hidrogenación de cetonas^[48], hidratación^[49] e hidrogenación^[50] de nitrilos, entre otros. Los procesos antes mencionados se muestran en el Esquema 20.

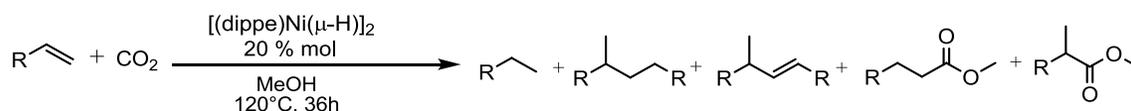


Esquema 20. Reacciones de funcionalización de insaturaciones orgánicas empleando el precursor catalítico $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.^[46-50]

Para el presente trabajo de tesis, resultó de gran interés el estudio realizado sobre la activación de CO₂ con el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂, donde se observó que tal complejo reduce el dióxido de carbono a monóxido de carbono (Esquema 21), y este último en presencia de alquenos y metanol produce los correspondientes ésteres de metilo (Esquema 22).



Esquema 21. Reactividad de la molécula de CO₂ con el complejo de níquel (I).^[51]



Esquema 22. Síntesis de ésteres con metanol y CO₂.^[3]

3.Objetivos

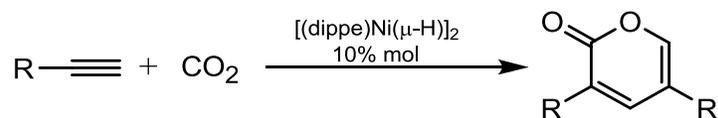
3. Objetivos

- Explorar la reactividad del CO_2 en presencia de un complejo rico en electrones de níquel (0) y alquinos terminales, en condiciones estequiométricas y catalíticas.
- Encontrar las condiciones óptimas de la reacción de activación de CO_2 en presencia de alquinos terminales para la obtención de pironas en buenos rendimientos.
- Caracterizar los productos obtenidos en la reacción.

4.Hipótesis

4. Hipótesis

La coordinación, la activación y la derivatización del CO₂ en presencia de alquinos terminales se llevará a cabo en sistemas catalíticos o mediados por complejos de Ni (0), lo cual permitirá la obtención de compuestos tipo α-pirona.

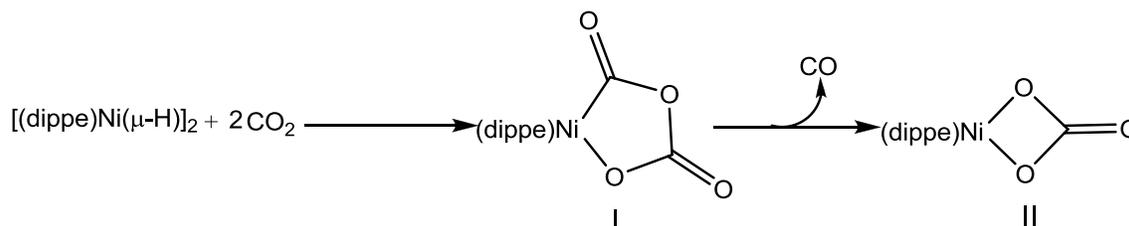


Esquema 23. Reacción de activación de CO₂ en presencia de alquinos y $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.

5.Resultados y discusión

5.1. Reactividad del CO₂ en presencia de fenilacetileno y [(dippe)Ni(μ-H)]₂ en proporciones estequiométricas.

Con el fin de estudiar la reactividad del CO₂ en presencia de fenilacetileno y el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂, se realizó una reacción en tolueno usando proporciones estequiométricas, la cual estuvo bajo atmósfera de CO₂ con agitación por 25 minutos y una vez terminado ese tiempo se condensó este gas (con nitrógeno líquido) hasta observar la formación de un sólido blanco en las paredes del matraz Schlenk. Una vez a temperatura ambiente la mezcla de reacción solo fue agitada, y a las pocas horas de reacción se formó un precipitado, el cual fue separado de la mezcla de reacción después de 23 h vía cánula y secado en la línea doble de vacío/ gas inerte. El sólido obtenido fue un polvo amarillo estable a condiciones ambientales, muy soluble en CH₂Cl₂ y en agua. Se caracterizó por IR y RMN de ³¹P{¹H} (Esquema 34 y Esquema 35, sección de anexos), permitiendo determinar su estructura, dicho compuesto es un carbonato organometálico probablemente formado por la desproporción del complejo I, que genera una molécula de monóxido de carbono (puede estar coordinada al complejo) y el correspondiente carbonato, complejo II (Esquema 24). Este tipo de desproporciones con complejos de Ni (0) ya han sido reportadas.^[7,52, 53]



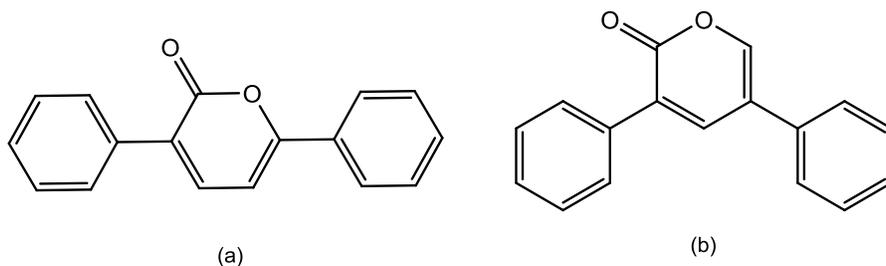
Esquema 24. Desproporción del metalaciclo formado con dos moléculas de CO₂ (complejo I).

El crudo de esta reacción, disolución de tolueno, se analizó utilizando cromatografía de gases acoplada a masas, donde solo se observó la formación de productos de homoacoplamiento entre dos moléculas de fenilacetileno, la reducción del alquino y su respectiva ciclotrimerización (Esquema 37, sección de anexos).

En vista de tal reactividad del dióxido de carbono en proporciones estequiométricas del complejo de níquel se procedió a disminuir la cantidad utilizada de este con respecto a la cantidad de fenilacetileno.

5.2. Reactividad del CO₂ en presencia de fenilacetileno y el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂ al 20% mol.

Se realizó la reacción en condiciones semejantes a las del punto 5.1 solo que en menor proporción del complejo (20% mol), donde después de 69 h de reacción, una muestra de la mezcla de reacción fue inyectada al equipo de CG-EM para su análisis y en un tiempo de retención de 20.8 min en el cromatograma (Esquema 38, sección de anexos), se observó un pico que no había sido obtenido anteriormente, de acuerdo a la base de datos del NIST, dicho espectro corresponde a una estructura semejante a la que se muestra en el Esquema 25 (a), esto es una α-pirona ó 2-pirona, producto obtenido del acoplamiento oxidativo del dióxido de carbono y dos moléculas de fenilacetileno.



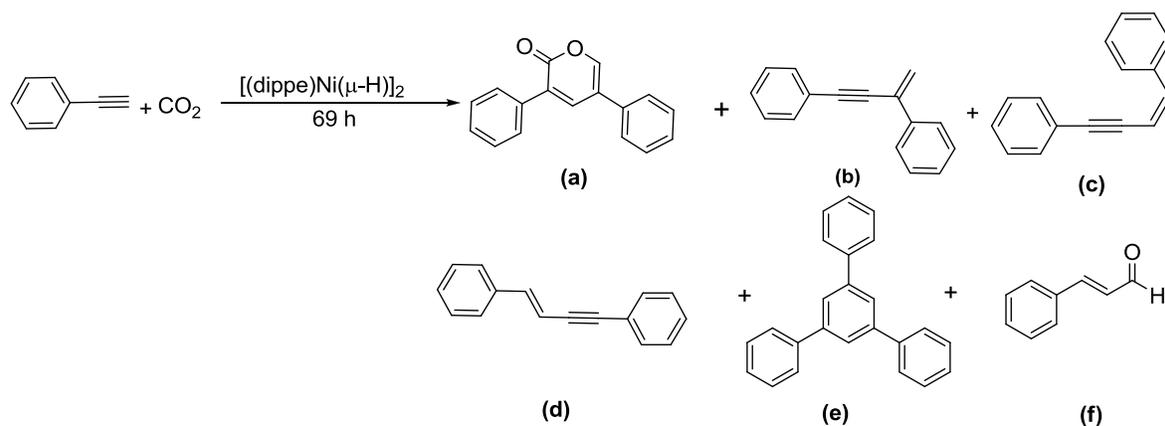
Esquema 25. (a) 3,6-Difenil-2-pirona y (b) 3,5-Difenil-2-pirona.

La 2-pirona obtenida de la activación del CO_2 posteriormente fue aislada y caracterizada por IR (Esquema 45, sección de anexos), RMN de ^1H (Esquema 40, sección de anexos), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Esquema 41, sección de anexos) y RMN en 2D, HETCOR (Esquema 43, sección de anexos) y COSY (Esquema 42, sección de anexos), proponiendo la estructura mostrada en el Esquema 25 (b).

La obtención de este tipo de productos solo ha sido informada con alquinos terminales e internos de cadena alifática,^[37,38,62] en este experimento se utilizó un alquino terminal aromático.

5.3. Optimización de la reacción de activación de CO_2 con fenilacetileno en presencia de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.

La optimización de la reacción entre el fenilacetileno y el dióxido de carbono (Esquema 26) fue efectuada haciendo una serie de modificaciones en la presión del CO_2 , temperatura y disolvente, así como la influencia de la carga de catalizador.



Esquema 26. Reacción de activación de CO₂ con fenilacetileno en presencia del complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂.

Para que la reacción se lleve a cabo es necesario que la presión del gas en el matraz Schlenk o reactor sea mayor que la ambiental, ya que los experimentos realizados sólo en atmósfera de CO₂ en tolueno dieron rendimientos de (a), Esquema 26, menores que si se usa una presión de 150 psi (~10 atm), entrada 3 de la tabla 2, aunque presiones muy altas como 500 psi (entrada 4, tabla 2) no favorece en forma importante la reacción, en comparación con condiciones más suaves.

A bajas presiones de CO₂ y en THF, la formación del trímero de fenilacetileno se incrementa, y si se eleva un poco la temperatura (50°C) se alcanzan buenos rendimientos de ciclotrimerización, 95 % (entrada 2, tabla 3), en donde el CO₂ no es incorporado en los productos.

Los productos de homoacoplamiento, dímeros del fenilacetileno, se observó que tienden a formarse a una carga de catalizador 4% mol (entrada 1, tabla 4). Y en la mayoría de las condiciones de reacción probadas se obtiene en mayor proporción el isómero (b) respecto a los otros, (c) y (d), Esquema 26. También se observa

que al disminuir la carga de catalizador, además de incrementar la formación de dímeros, se obtiene un mayor rendimiento de (f), entrada 1 de la tabla 4, el cual es producto de la reducción del CO₂ a CO. Para favorecer la formación de (f) no solo se necesita disminuir la carga de catalizador sino también aumentar la temperatura (entrada 3 de la tabla 2 y entrada 5 de la tabla 3), en donde se favorece la reducción del dióxido de carbono a monóxido de carbono, que reacciona con un equivalente de alquino.

Tabla 2.

Tolueno									
Entrada	P _{CO₂}	T (°C)	Porcentaje de conversión (%)	Rendimiento (%) ^b					
				a	b	c	d	e	f
1	Condensado ^c en el matraz	Ambiente	59	5	30	9	9	6	-
2	150 psi	Ambiente	89.3	31	24	-	0.3	34	-
3	150 psi	50	100	60	11	2	7	5.2	14.8
4	500 psi	Ambiente	72.4	28	16	-	-	28.4	-

a. Todas las reacciones se hicieron con una carga de precursor catalítico del 10% mol. b. Rendimientos cromatográficos. c. Se desconoce la presión del gas dentro del matraz, para más detalles ver la sección experimental.

Las mejores condiciones de reacción encontradas para obtener un buen rendimiento del producto de activación del CO₂, la α -pirona producto (a), fueron 50°C, P_{CO₂}=150 psi, 69 h, en THF o tolueno, siendo en este último disolvente donde se presenta el mayor rendimiento (entrada 3, tabla 2), posiblemente esto se deba a que el THF es un disolvente más polar y coordinante (entrada 5, tabla 3), por lo tanto limite en parte la inserción del CO₂.

Tabla 3.

THF									
Entrada	P _{CO₂}	T (°C)	Porcentaje de conversión (%)	Rendimiento (%) ^b					
				a	b	c	d	e	f
1	Atmosférica	Ambiente	69.5	-	-	3.1	-	66.4	-
2	Atmosférica	50	100	-	-	1	4	94.6	-
3	Condensado ^c en el matraz	Ambiente	90	45	13	5	10	17	-
4	150 psi	Ambiente	96.3	25	50	17	-	4.3	-
5	150 psi	50	100	52	18	6	6	6	12

a. Todas las reacciones se hicieron con una carga del precursor catalítico del 10% mol. b. Rendimientos cromatográficos. c. Se desconoce la presión del gas dentro del matraz, para más detalles ver la sección experimental.

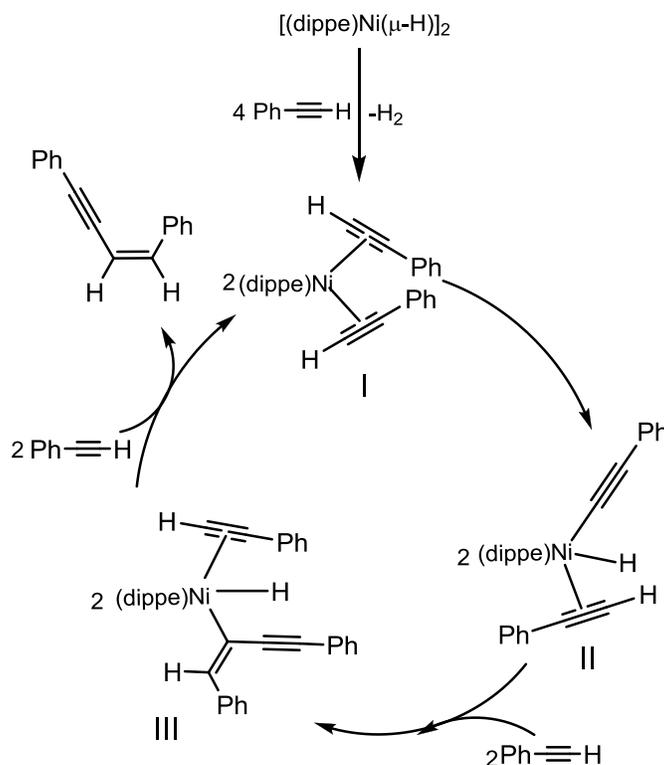
Tabla 4.

Entrada	Carga de catalizador (%)	Condiciones de reacción	Porcentaje de conversión (%)	Rendimiento (%) ^a					
				a	b	c	d	e	f
1	4	Tolueno, 50°C, P _{CO₂} = 150 psi	91	6	20	4	25	6	30
2	20		100	60	11	2	7	5	15
3	40			50	10	4	23	3	10

a. Rendimientos cromatográficos.

El homoacoplamiento entre dos moléculas de alquino puede ser explicado por medio del siguiente mecanismo propuesto (Esquema 27) en base a lo reportado en la literatura.^[54,55]

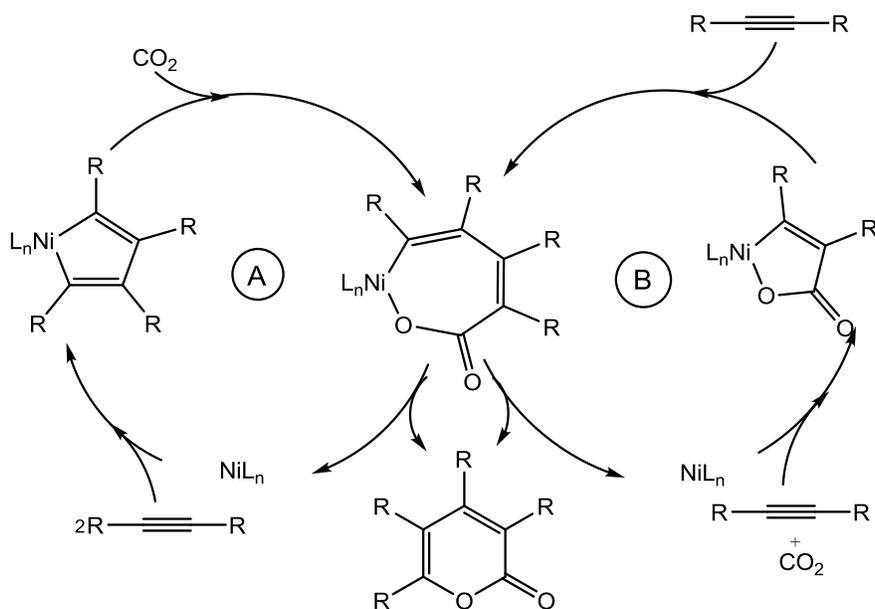
Como primer paso se coordinan dos moléculas de fenilacetileno al centro metálico (complejo I), una posterior adición oxidativa de uno de los alquinos coordinados forma el complejo hidruro (II), después la inserción de una molécula de sustrato al enlace M-C (complejo III) y la subsecuente eliminación reductiva genera el enino correspondiente y el complejo activo.



Esquema 27. Ciclo catalítico propuesto para la reacción de homoacoplamiento entre dos moléculas de fenilacetileno.

Para la formación de la α -pirona, (a), se encuentran reportados dos mecanismos para complejos de níquel estabilizados con fosfinas bidentadas, los cuales se muestran en el Esquema 28. En el mecanismo A, se propone como primer paso del ciclo el acoplamiento de dos moléculas de alquino para dar un complejo metalaciclopentadieno, el cual reacciona con una molécula de dióxido de carbono, la niquelalactona de 7 miembros formada libera el producto formado mediante una

eliminación reductiva, regenerando la especie activa. El mecanismo B, a diferencia del A, en el primer paso se lleva a cabo una reacción de acoplamiento oxidativo de una molécula de alquino y una de CO₂ para dar lugar a la formación de una niquelalactona de 5 miembros, la posterior inserción de otra molécula de alquino genera la formación de un metalacido de 7 miembros, el cual libera al producto por medio de una eliminación reductiva y la especie inicial es regenerada.^[52]



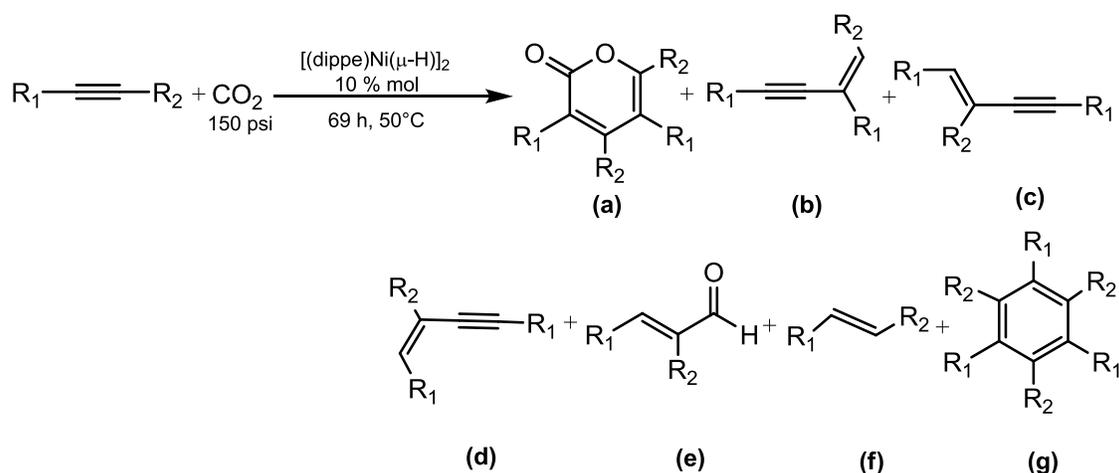
Esquema 28. Posibles ciclos catalíticos para la formación de 2-pironas.

Las investigaciones realizadas^[63,64] concluyen que el mecanismo por el cual se lleva a cabo la síntesis de la 2-pirona es el B, pero solo fue aislado y caracterizado el intermediario niquelalactona de 7 miembros, el cual es una especie en común en ambos ciclos por lo tanto no hay evidencia suficiente para afirmar esta aseveración. Entonces, la formación de la 2-pirona obtenida en este trabajo puede seguir alguno de estos mecanismos.

La formación del ciclotrímico de fenilacetileno puede ser explicada por medio del mecanismo A, donde la inserción final de una molécula más de alquino al intermediario niquelaciclopentadieno genera este subproducto. Se ha demostrado que el intermediario metalaciclopentadieno es la especie activa para este tipo de acoplamiento entre alquinos.^[56] En general la reacción de ciclotrimerización del fenilacetileno fue una reacción en competencia en el presente trabajo, en relación con la formación de la α -pirona principalmente en aquellos experimentos donde la presión de CO_2 fue baja (entrada 1 y 2, tabla 3).

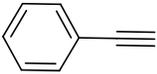
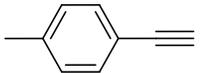
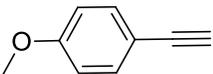
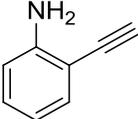
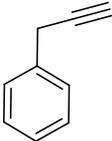
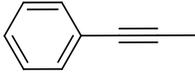
5.4. Reactividad del CO_2 con alquinos derivados del fenilacetileno empleando $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.

Debido a la reactividad observada del CO_2 en presencia de fenilacetileno se llevaron a cabo una serie de reacciones con distintos alquinos (Esquema 29), en las mismas condiciones de reacción para determinar el alcance de esta. Los resultados de los experimentos se resumen en la tabla 5.



Esquema 29. Reacción general de activación de CO_2 con alquinos.

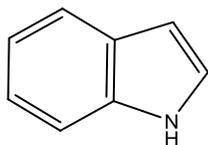
Tabla 5. Resultados de la reacción de activación de CO₂ con diversos alquinos.

Entrada	R ₁ —C≡C—R ₂	Porcentaje de conversión (%)	Porcentaje (%)						
			a	b	c	d	e	f	g
1		100	60	25		16	0	4	
2		100	90.5	3.8		5.7	0	0	
3		25	2.6	1.7		0	0	0	
4		100	0	95.5		0	2.4	0	
5		65	14	9.7		36.7	4.6	0	
6		5	0	0		0	5	0	

Con el uso de 4- etiniltolueno se obtiene el mayor rendimiento de la 2-pirona correspondiente (entrada 2, tabla 5), lo cual se debe a la presencia de un grupo

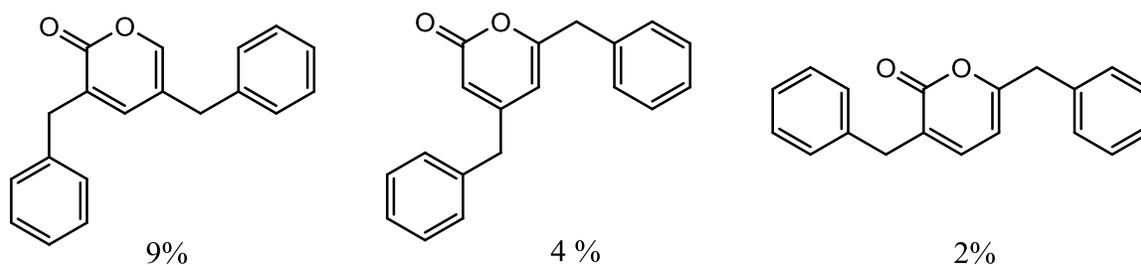
electrodonador (metilo) en el anillo aromático; sin embargo, al utilizar 4-etinilanisol (entrada 3, tabla 5) tanto el porcentaje de conversión como el rendimiento del producto disminuyen drásticamente, un comportamiento inesperado debido a que electrónicamente es muy similar al 4-etiniltolueno. En todas las reacciones el disolvente utilizado fue tolueno, en el cual el complejo formado por la especie activa y el 4-etinilanisol es muy poco soluble. Por lo que se procedió hacer una mezcla 1:1 tolueno: THF para aumentar la solubilidad de este y así su transformación; al montar la reacción se tenía una disolución y al final del tiempo de reacción se observó el mismo precipitado anaranjado perteneciente al complejo de la especie activa con el 4-etinilanisol, el cromatograma obtenido de la mezcla de reacción solo muestra el alquino (Esquema 53, sección de anexos) por lo tanto no hubo reacción, con lo que se concluye que el problema que se tiene además de solubilidad, es también de la alta estabilidad del complejo formado.

La sustitución del anillo aromático con otro grupo electrodonador en posición orto al alquino terminal, como el grupo funcional amino (entrada 4, tabla 5), favorece la formación de productos de homoacoplamiento principalmente, y la hidroaminación intramolecular en un 2% de rendimiento (Esquema 30, y Esquema 55 de la sección de anexos), sin la formación de 2-pironas.



Esquema 30. Producto de la hidroaminación intramolecular de 2-etinilanilina.

El aumento de un carbono a la cadena del alquino terminal (entrada 5, tabla 5) disminuye la selectividad hacia la formación de un solo regioisómero de la 2-pirona, obteniendo tres distintos isómeros con un rendimiento total de 14% (Esquema 31, y Esquema 57 de la sección de anexos).



Esquema 31. Regioisómeros formados a partir de 3-Fenil-1-propino y CO₂ en presencia de un complejo de Ni(0).

La entrada 6 de la tabla 5 correspondiente al alquino 1-Fenil-1-propino, muestra que el impedimento estérico de los sustituyentes del mismo es un factor muy importante en esta reacción si se le compara con la entrada 1 de la misma tabla, debido a que solo fue posible la reducción de este sin la obtención de las α -pironas correspondientes (Esquema 59, sección de anexos).

Una característica importante de esta reacción es su regioselectividad hacia la formación de un solo regioisómero de la 2-pirona, como sucede con los alquinos como el 4-etiniltolueno y el 4-etinilanol (entrada 2 y 3 de la tabla 5, respectivamente), alquinos propiamente aromáticos. El uso de 3-fenil-1-propino (entrada 5, tabla 5) permite la obtención de tres regioisómeros, pero a diferencia de los alquinos antes mencionados se trata de un alquino alifático sustituido con un grupo aromático. Por lo tanto la regioselectividad de la reacción es influenciada por el tipo de alquino utilizado.

6. Conclusiones

6. Conclusiones.

La reacción de activación del dióxido de carbono fue llevada a cabo usando el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ en presencia de alquinos terminales para la obtención de 2-pironas 3,5 disustituidas en condiciones suaves. Aunque tal reactividad del CO_2 con complejos de níquel bajo valentes ya había sido reportada, solo se habían utilizado alquinos de cadena alifática y en el presente trabajo se usaron alquinos aromáticos terminales.

Las condiciones de reacción son factores importantes para la reactividad del CO_2 . Las presiones bajas de este gas impiden la transformación de esta molécula. El tipo de disolvente, así como el aumento de la temperatura (50°C) son condiciones que permiten una mayor conversión de este.

Los alquinos terminales son el sustrato ideal en esta reacción, y el impedimento estérico es un factor de importancia, como se observó en el caso del 1-Fenil-1-propino en el que no hay reacción con el dióxido de carbono. Los sustituyentes en el anillo aromático y su posición con respecto al alquino terminal también afectan la reactividad, formando principalmente complejos muy estables o productos de homoacoplamiento.

La regioselectividad de la reacción es influenciada por el tipo de alquino usado, cuando se utilizan alquinos terminales aromáticos es alta ya que solo se obtiene un isómero, mientras que el empleo de alquinos alifáticos como el 3-fenil-1-propino disminuye la regioselectividad.

7. Sección experimental

7. Sección experimental.

A menos que se indique lo contrario, todos los experimentos fueron llevados a cabo en una caja de guantes MBraun Unilab, en condiciones controladas de humedad y oxígeno (menores de 1 ppm) y bajo atmósfera de argón o usando técnicas estándar de Schlenk. El tolueno fue secado y destilado con sodio. El THF fue secado y destilado de una disolución de sodio y benzofenona. Los disolventes deuterados para los experimentos de RMN fueron comprados a Cambridge Isotope Laboratories y almacenados con malla molecular 3Å en la caja de guantes (CD_2Cl_2 , tolueno- d_8 y THF- d_8). El dióxido de carbono fue suministrado por Air Products and Chemicals Inc. (pureza > 99.99%) y fue usado tal como se recibió. El complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ fue sintetizado con un procedimiento semejante al que se indica en la literatura.^[57] El ligante difosfina, dippe, se preparó a partir del 1,2-bis(diclorofosfino)etano y una disolución de cloruro de isopropilmagnesio en THF (2.0 M, Aldrich).^[58] Todos los reactivos líquidos fueron desgasificados y almacenados sobre malla molecular al menos 24 horas antes de su uso.

Los crudos de las reacciones fueron analizados por CG-EM usando un sistema Agilent 5975C equipado con una columna capilar de 30 m DB-5MS (0.32 mm de diámetro interno). Para la mayoría de las determinaciones se utilizó un método, con el inyector a una temperatura de 260°C, con un calentamiento inicial de la columna de 60°C manteniendo esa temperatura por dos minutos, posteriormente hay un aumento de esta con una rapidez de 15.7°C/min durante 12.1 min hasta alcanzar una temperatura de 260°C, la cual se mantiene por 14 min, con un tiempo total del método de 28.1 minutos. Las conversiones fueron determinadas por la integración de los picos del cromatograma. Los espectros de IR fueron

determinados en un equipo Perkin Elmer 1600 series y en pastilla de KBr seco. Los experimentos de RMN (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) se realizaron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian Unity de 300 MHz. Todas las muestras para RMN sensibles al aire fueron manejadas bajo atmósfera inerte usando tubos de RMN Wilmad de paredes delgadas y equipados con válvulas J. Young. Los desplazamientos en RMN fueron referidos a los residuos de disolvente no deuterado.

7.1. Procedimiento para la reacción de activación del CO_2 con fenilacetileno, a bajas presiones de gas y en proporciones estequiométricas del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$.

A un matraz Schlenk de 50 mL con válvula J. Young y una barra de agitación magnética, se añadió una disolución de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (0.03 g, 0.047 mmol) y fenilacetileno (10.5 μL , 0.096 mmol) con un total de 2.5 mL de tolueno. La disolución del catalizador cambió de un color vino a café cuando se agregó el alquino y se observó un burbujeo. Después el matraz se mantuvo en atmósfera de CO_2 por 25 minutos mediante la línea doble vacío/ gas inerte. Una vez transcurrido ese tiempo se condensó CO_2 en el matraz (el matraz Schlenk con la mezcla de reacción, debe estar con flujo de CO_2 constante, se sumergió en nitrógeno líquido y se mantuvo ahí hasta observar un sólido blanco en las paredes, que es precisamente el CO_2 condensado). Se agitó la mezcla de reacción durante 69 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se analizó el crudo por CG-EM y RMN (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) en caso de ser necesario.

7.2. Procedimiento para la reacción de activación del CO₂ con fenilacetileno catalizada por el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂ a bajas presiones de gas.

A un matraz Schlenk de 50 mL con válvula J. Young y una barra de agitación magnética, se añadió una disolución de [(dippe)Ni(μ-H)]₂ (0.01 g, 0.016 mmol) y fenilacetileno (8.5 μL, 0.077 mmol) con un total de 2.5 mL de tolueno. La disolución del catalizador cambió de un color vino a café cuando se agregó el alquino y se observó un burbujeo. Después el matraz se mantuvo en atmósfera de CO₂ por 25 minutos mediante la línea doble vacío/ gas inerte. Transcurrido ese tiempo se condensó CO₂ en el matraz hasta observar la formación de un sólido blanco en las paredes. Una vez a temperatura ambiente la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante durante 69 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se analizó el crudo por CG-EM y RMN (¹H, ³¹P{¹H}).

7.3. Procedimiento general para la reacción de activación CO₂ en presencia de fenilacetileno catalizada por el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂ a bajas presiones de gas.

A un matraz Schlenk de 50 mL con válvula J. Young y una barra de agitación magnética, se añadió una disolución de [(dippe)Ni(μ-H)]₂ (0.01g, 0.0155 mmol) y fenilacetileno (17 μL, 0.155 mmol) con un total de 2.5 mL de tolueno o THF según sea el caso. La disolución del catalizador cambió de un color vino a café cuando se agregó el alquino y se observó un burbujeo. Después el matraz se mantuvo en atmósfera de CO₂ por 30 minutos mediante la línea doble vacío/ gas inerte. Una vez transcurrido ese tiempo se condensó CO₂ en el matraz (el matraz Schlenk con la mezcla de reacción, debe estar con flujo de CO₂ constante, se sumergió en nitrógeno líquido y se mantuvo ahí hasta observar un sólido blanco en las paredes,

a este proceso se le denomina condensado en matraz) o bien solo se mantuvo en atmósfera de este. Y se agitó sin o con calentamiento (baño de aceite a 50°C) durante 69 horas. Al finalizar el tiempo de reacción, se analizó el crudo por CG-EM y RMN (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) en caso de ser necesario.

7.4. Procedimiento general para la reacción de activación del CO_2 en presencia de un alquino y el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ al 10% mol, a altas presiones de gas.

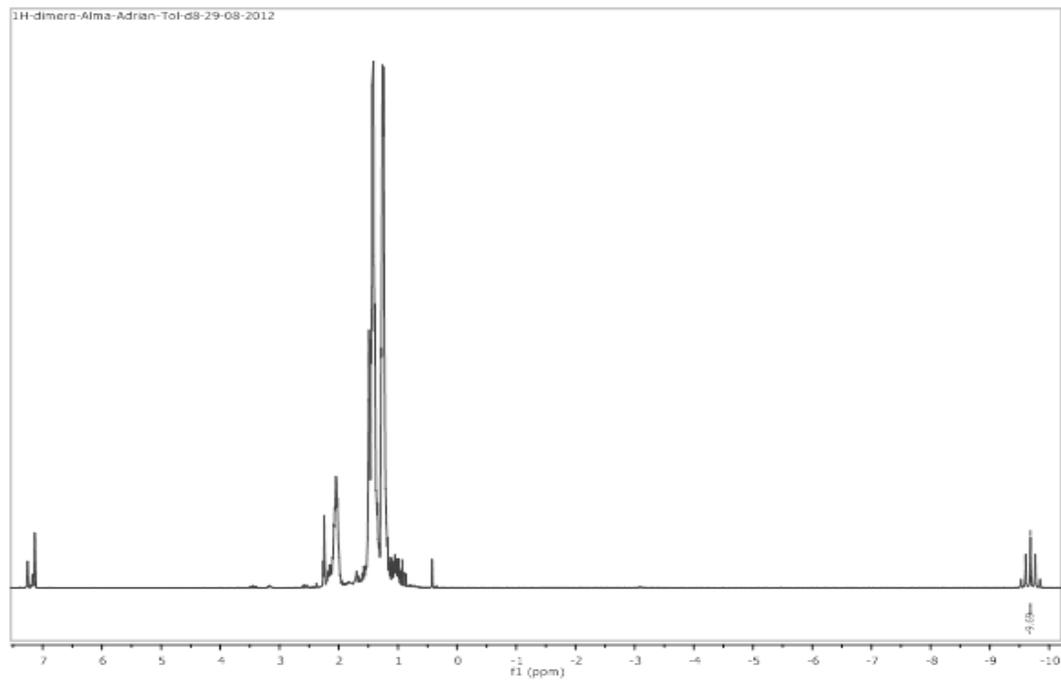
En un reactor de acero inoxidable marca Parr equipado con una barra de agitación magnética, se cargaron los reactivos: $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ (0.031 mmol, para la reacción optimizada), alquino (0.311 mmol, para la reacción optimizada), en un total 10 mL de disolvente (tolueno o THF). Al agregar el alquino a la disolución de $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ hay un cambio de coloración, de un color vino a café con un burbujeo. Posteriormente, se cargó el reactor con CO_2 hasta la presión deseada (marcada en psi) y se calentó en un baño de aceite a 80°C por 69 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción se analiza por CG-EM y RMN (^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) en caso de ser necesario.

7.5. Aislamiento y purificación de la 3,5-Difenil-2-pirona.

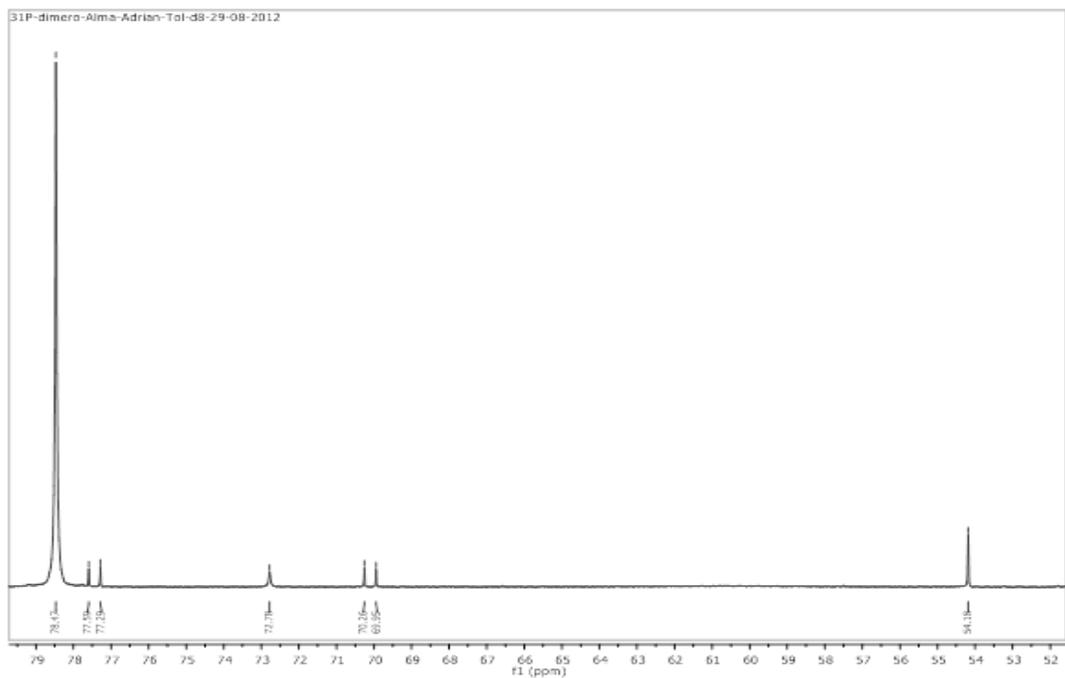
La purificación y el aislamiento de la 3,5-Difenil-2-pirona fue llevado a cabo por medio de cromatografía en columna, utilizando silicagel 60 (0.2-0.5 mm, Merck) como la fase estacionaria y el eluyente fue una mezcla de 80% hexano y 20% acetato de etilo. La columna fue empacada con el eluyente a utilizar. La muestra fue impregnada en la mínima cantidad de silicagel con las características antes mencionadas y secada totalmente en el rotavapor.

8. Anexos

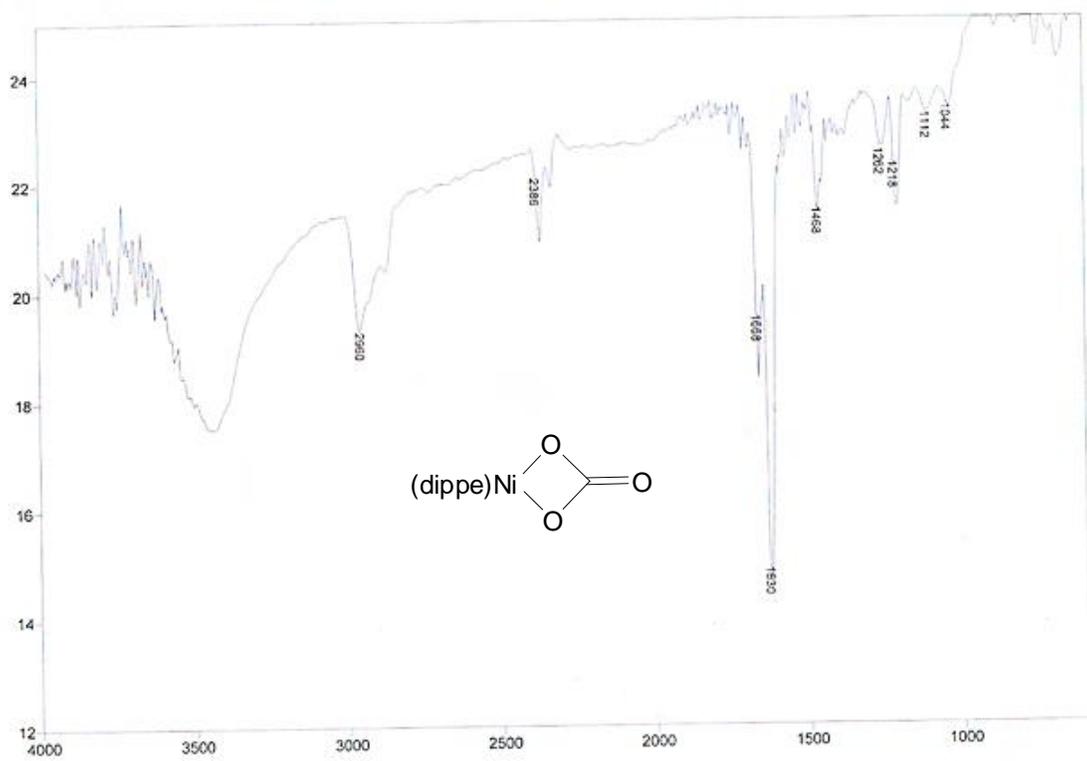
8. Anexos.



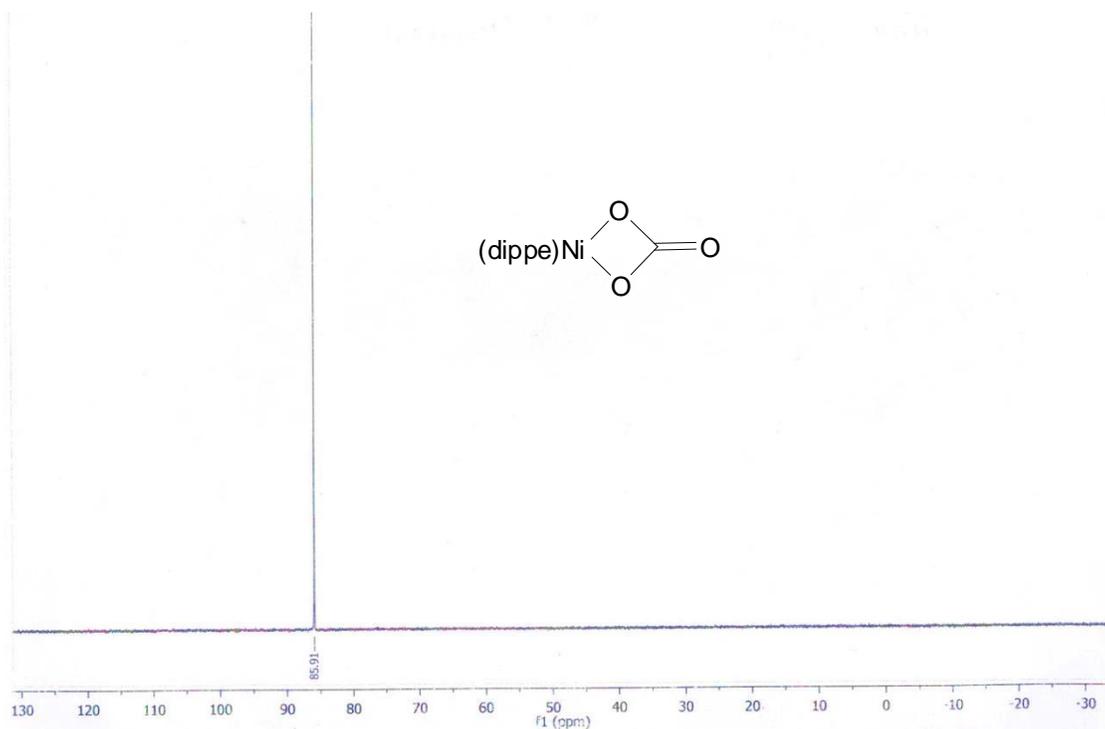
Esquema 32. Espectro RMN de ^1H del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ en Tol- d_8 .



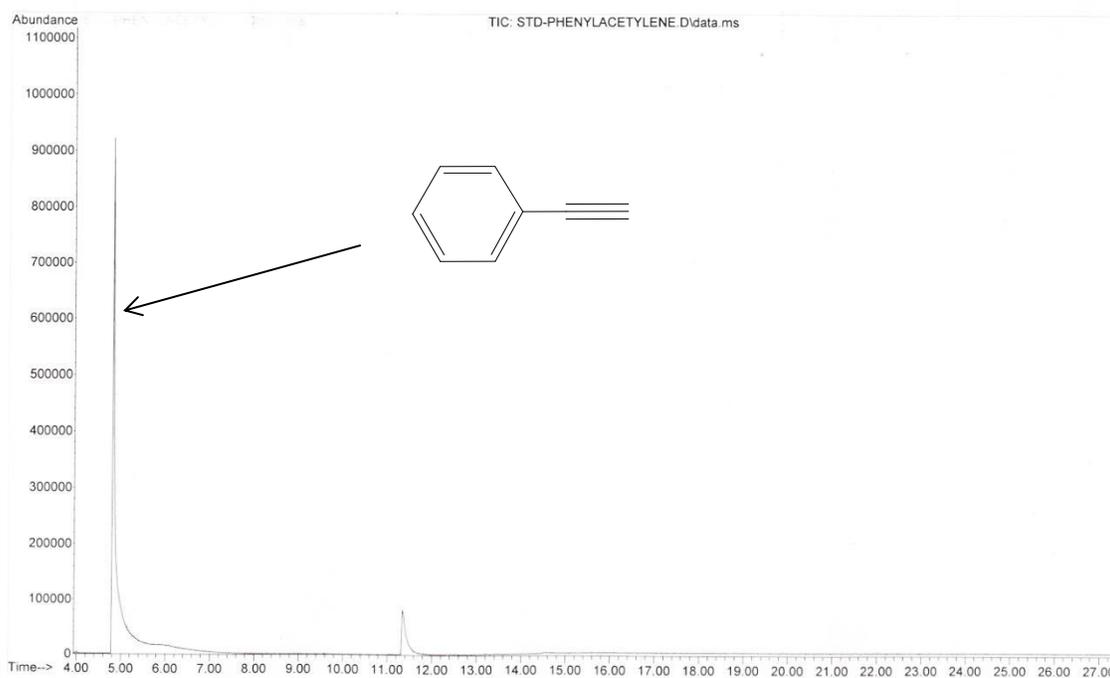
Esquema 33. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$ en $\text{To}\text{-d}_8$.



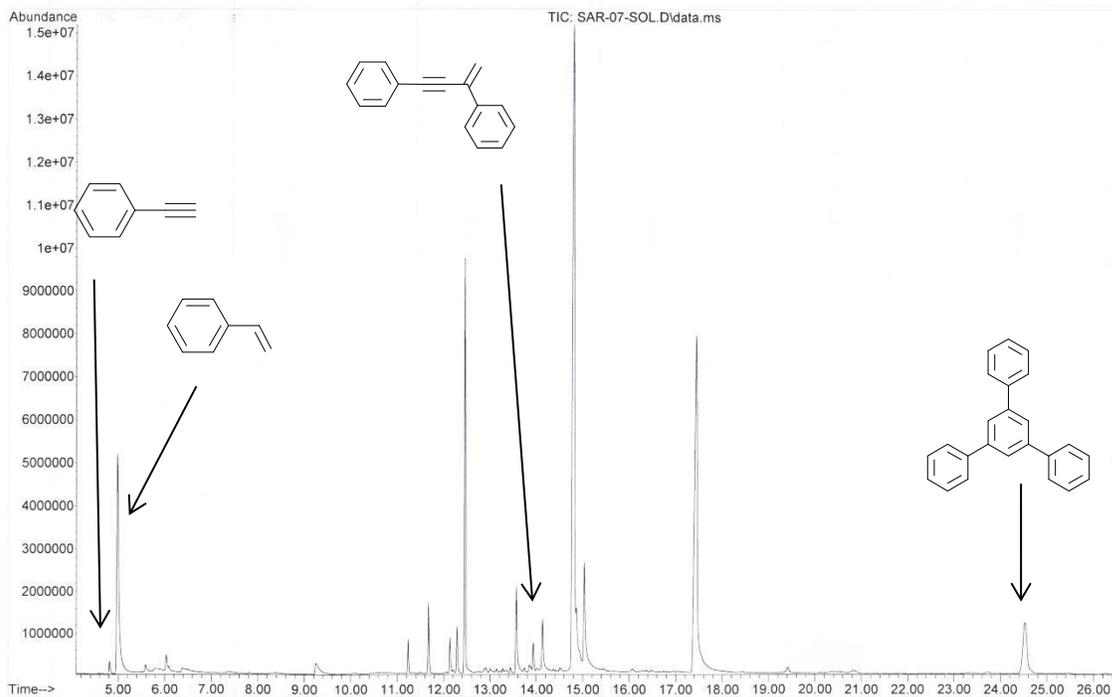
Esquema 34. Espectro de IR del carbonato organometálico determinado en pastilla de KBr.



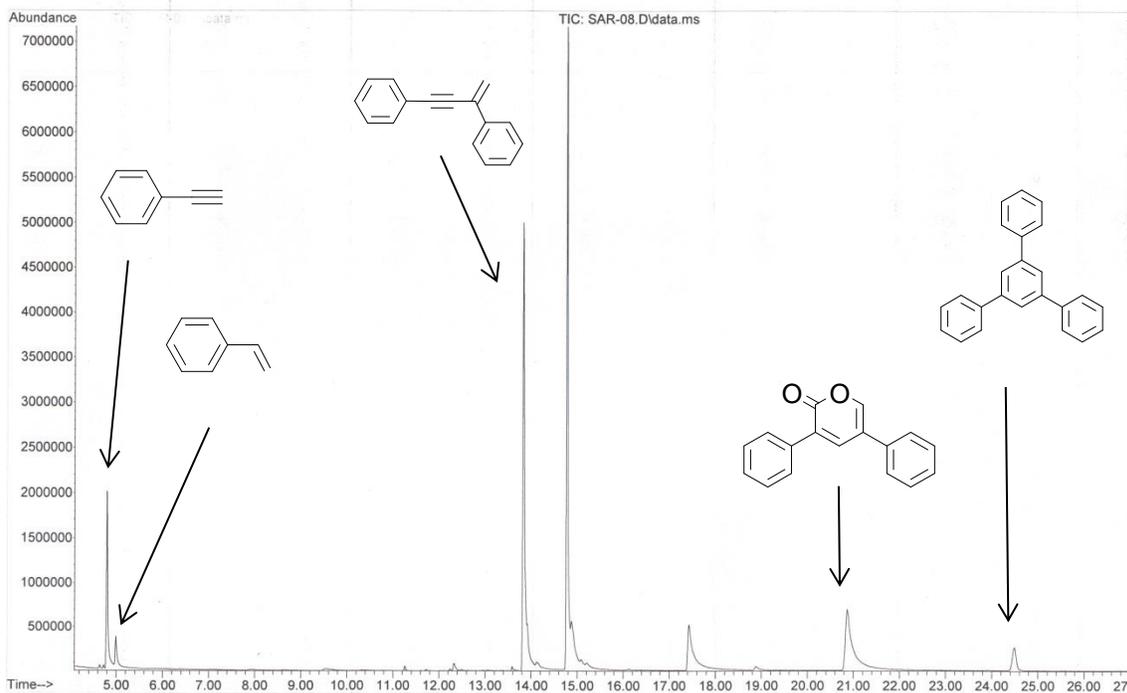
Esquema 35. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del carbonato organometálico en CD_2Cl_2 .



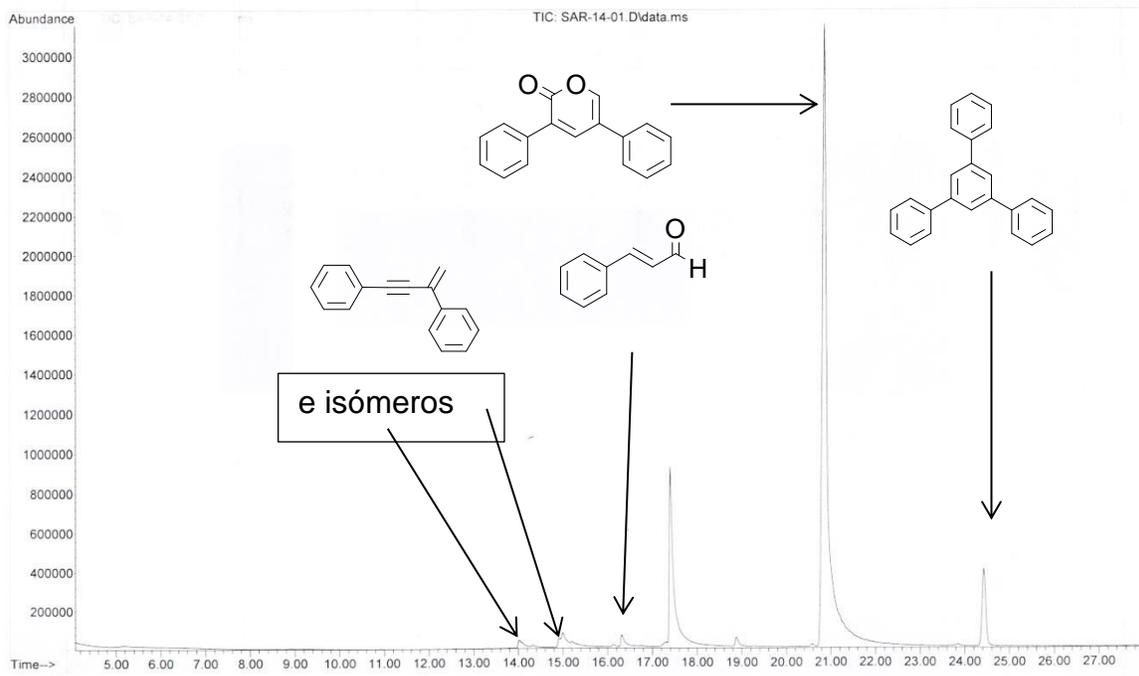
Esquema 36. Cromatograma correspondiente al estándar de fenilacetileno.



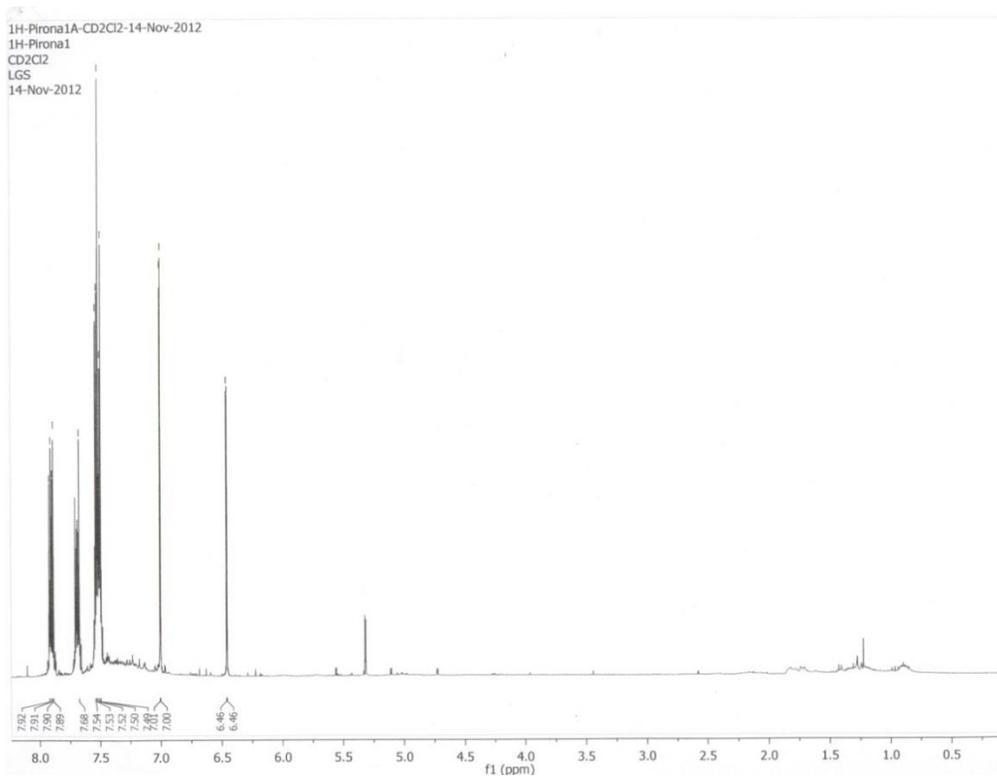
Esquema 37. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO₂ en presencia de fenilacetileno y empleando el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂ en proporciones estequiométricas.



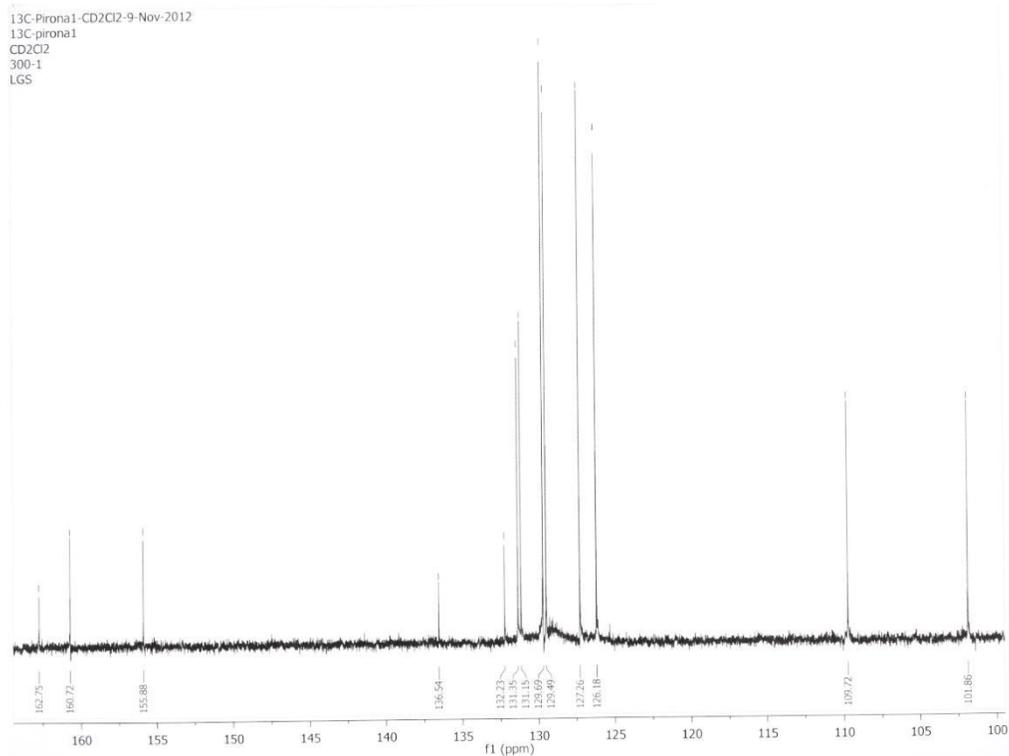
Esquema 38. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO₂ en presencia de fenilacetileno y empleando el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂ al 20% mol.



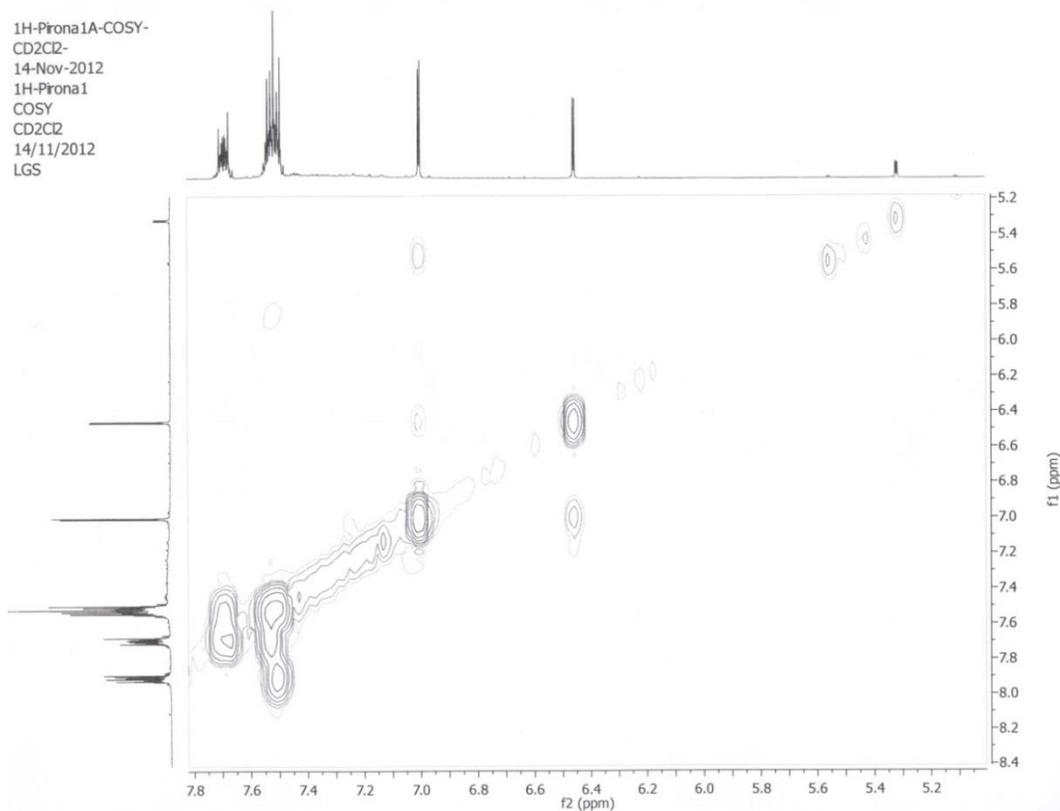
Esquema 39. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO_2 en presencia de fenilacetileno catalizada por el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.



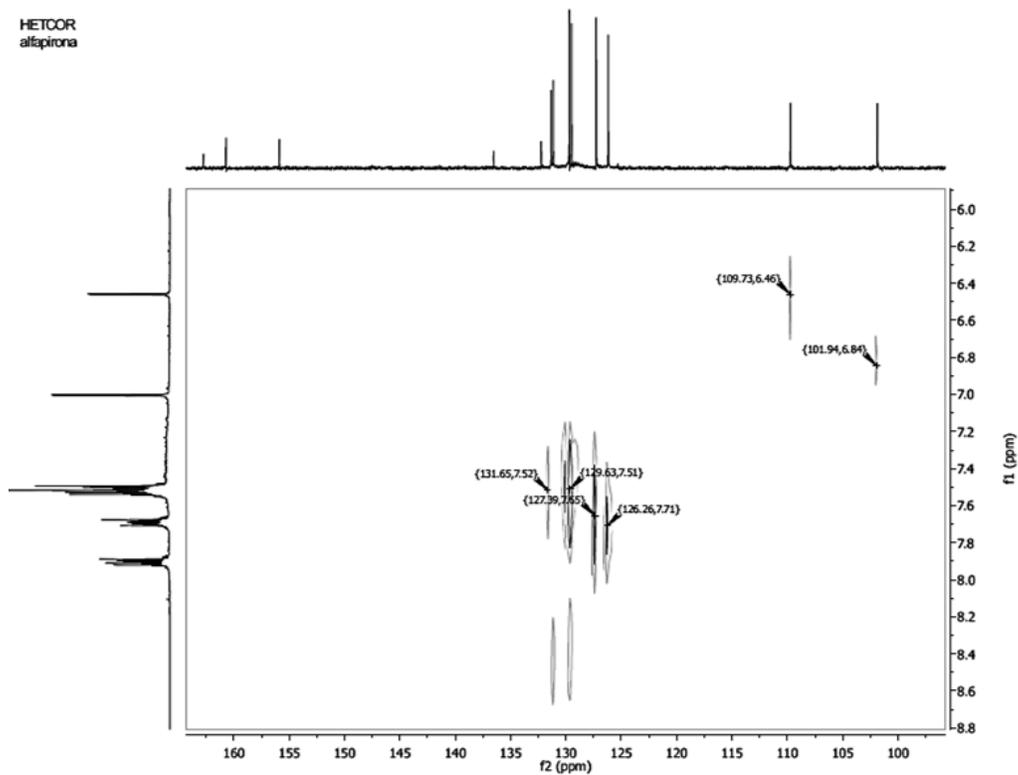
Esquema 40. Espectro de RMN de ^1H de la 3,5-Difenil-2-pirona en CD_2Cl_2 .



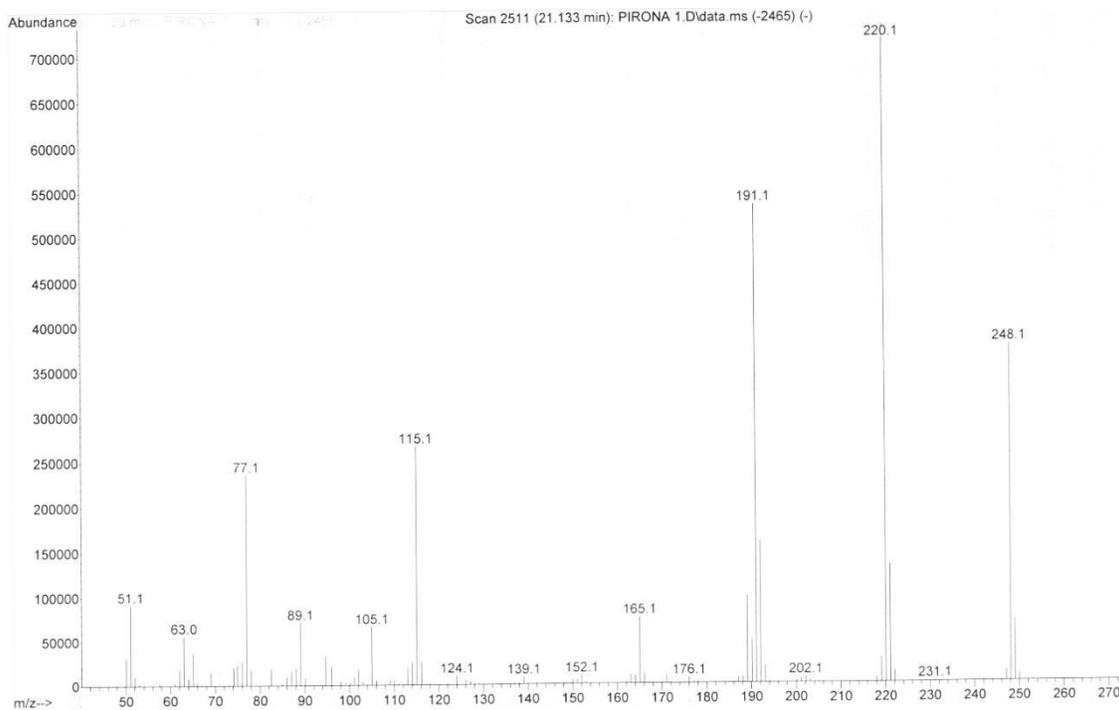
Esquema 41. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la 3,5-Difenil-2-pirona CD_2Cl_2 .



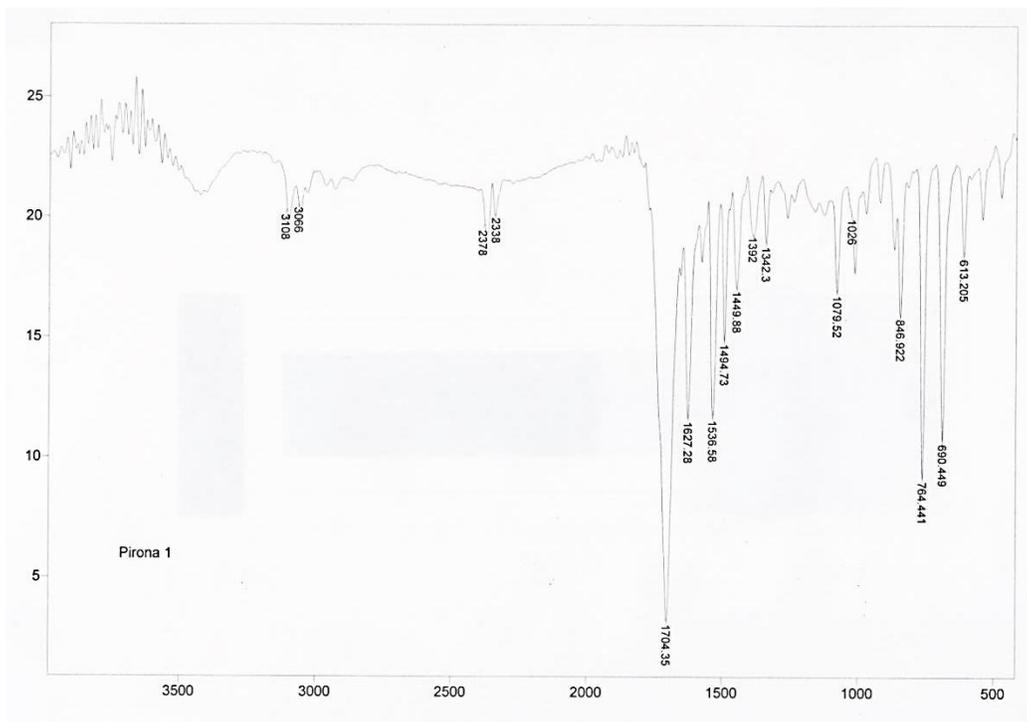
Esquema 42. Espectro de RMN en 2D, COSY, de la 3,5-Difenil-2-pirona CD_2Cl_2 .



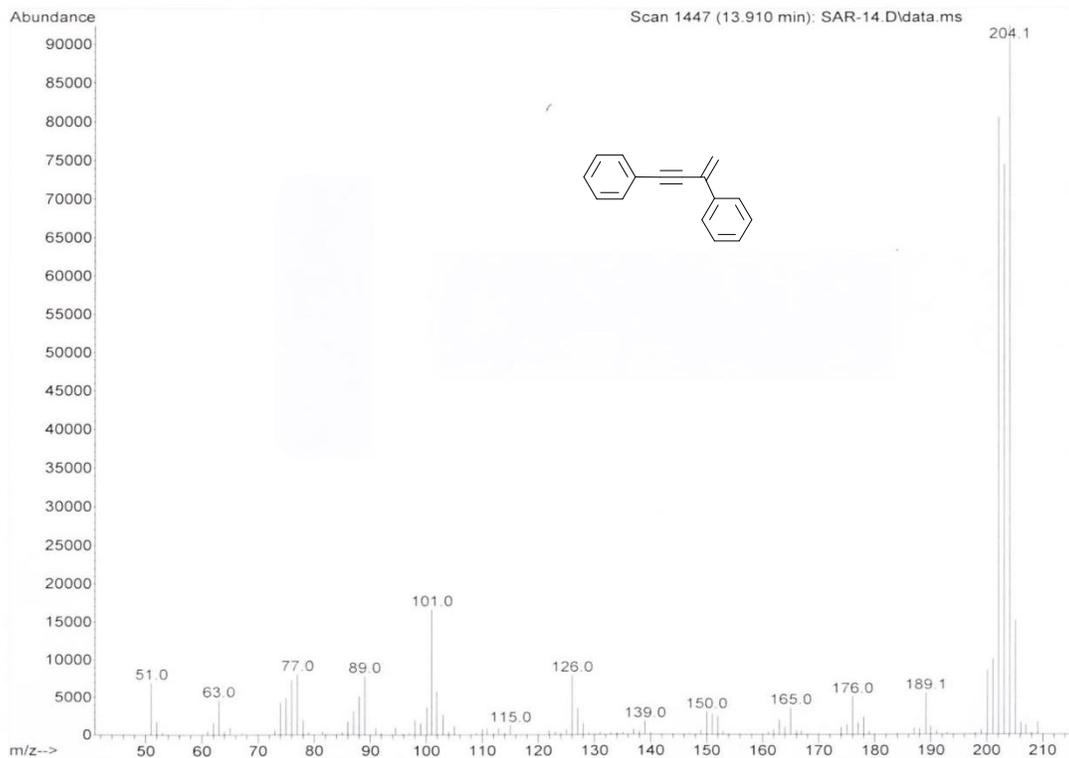
Esquema 43. Espectro de RMN en 2D, HETCOR, de la 3,5-Difenil-2-pirona CD_2Cl_2 .



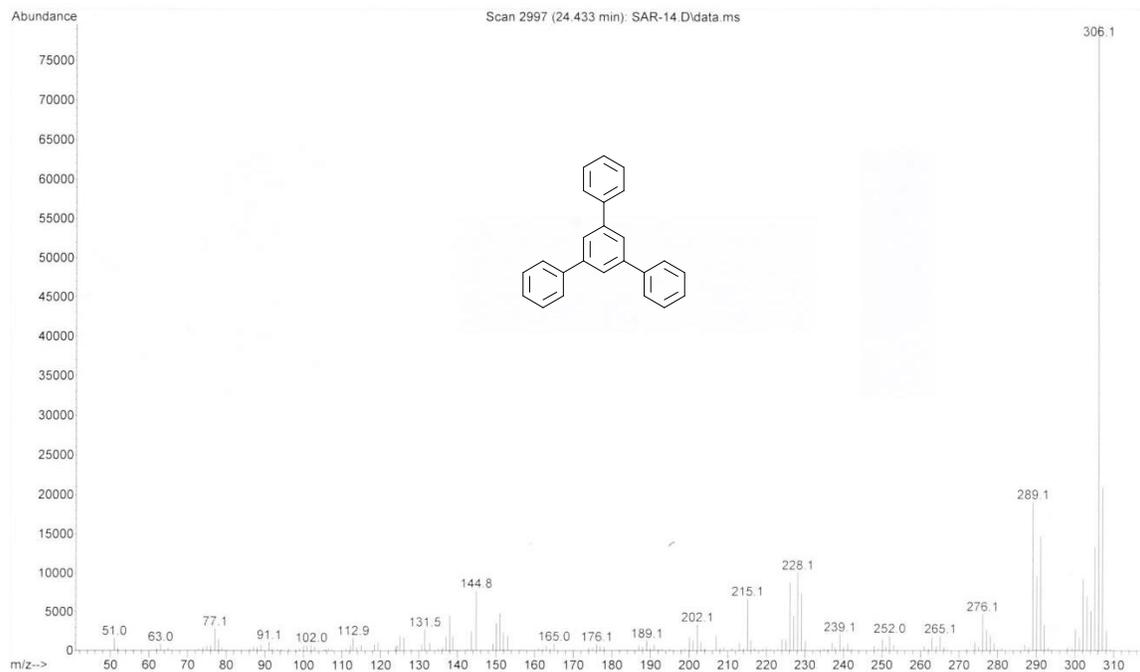
Esquema 44. Espectro de masas correspondiente a la 3,5-Difenil-2-pirona.



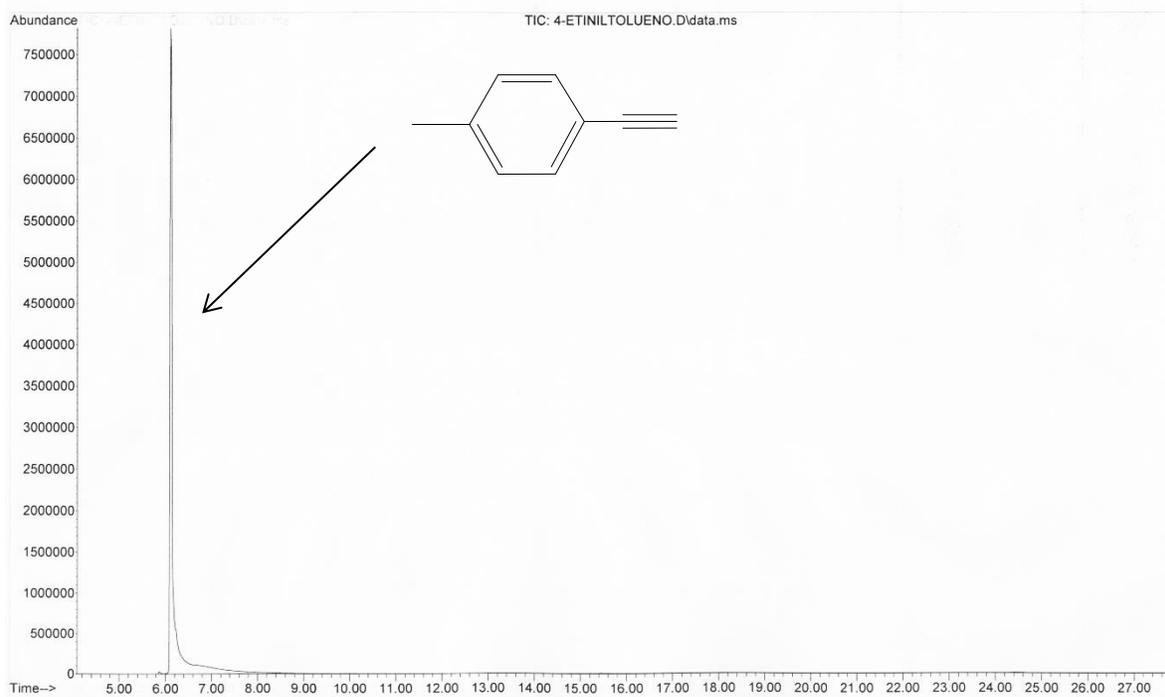
Esquema 45. Espectro de IR correspondiente a la 3,5-Difenil-2-pirona determinado en pastilla de KBr.



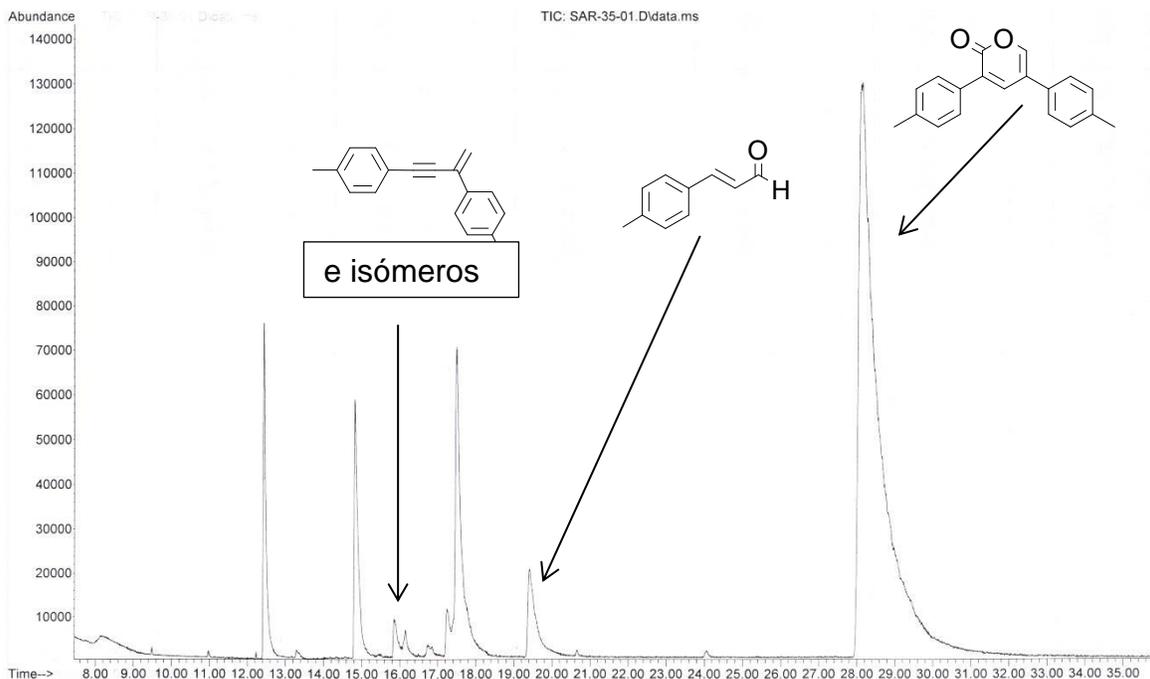
Esquema 46. Espectro de masas correspondiente a uno de los isómeros de homoacoplamiento de dos moléculas de fenilacetileno.



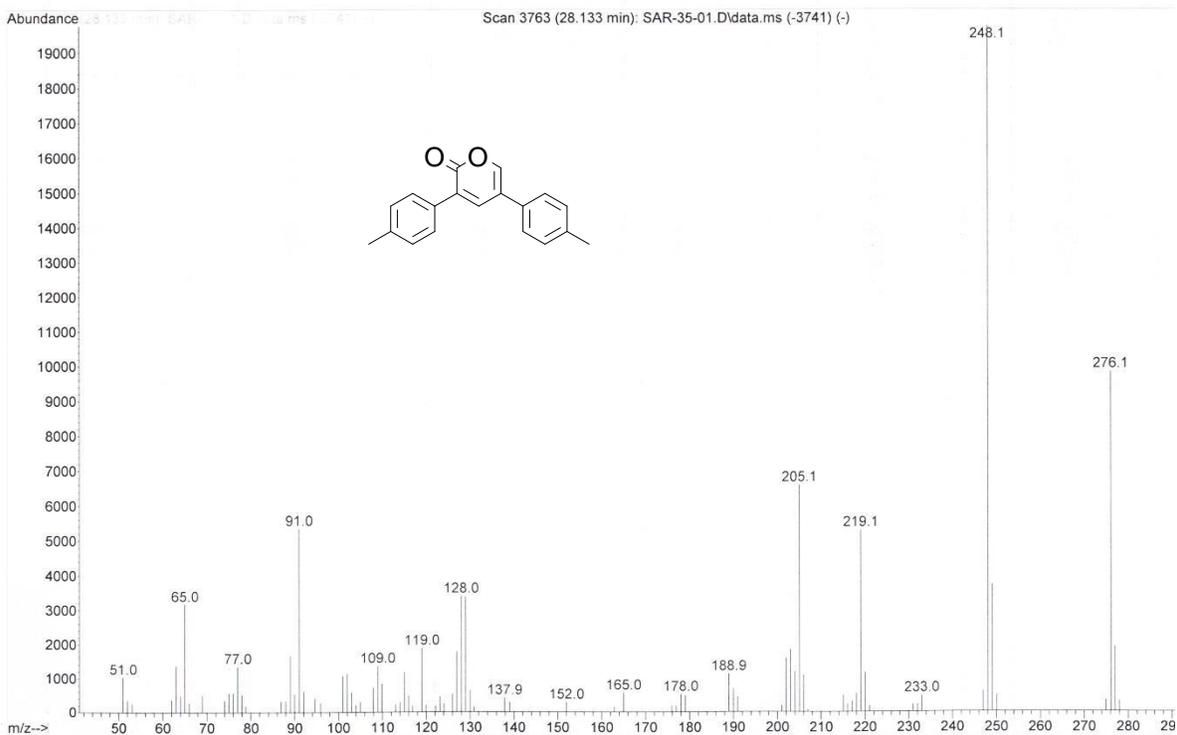
Esquema 47. . Espectro de masas correspondiente al producto de ciclotrimerización del fenilacetileno.



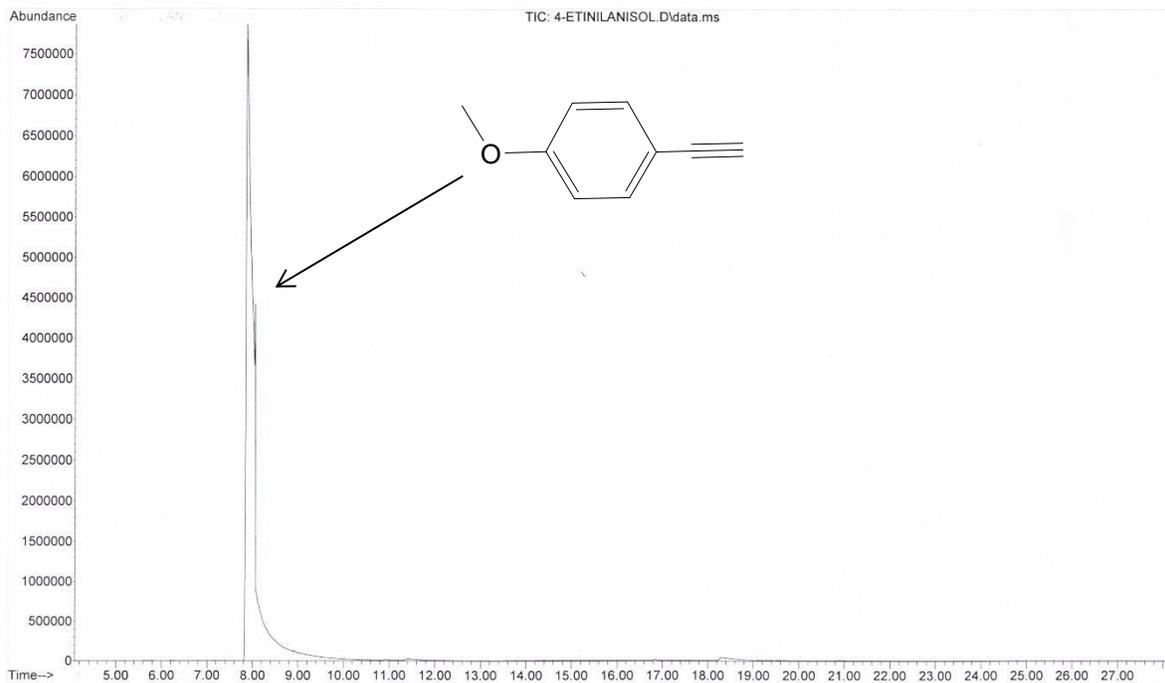
Esquema 48. Cromatograma correspondiente al estándar de 4-Etiniltolueno.



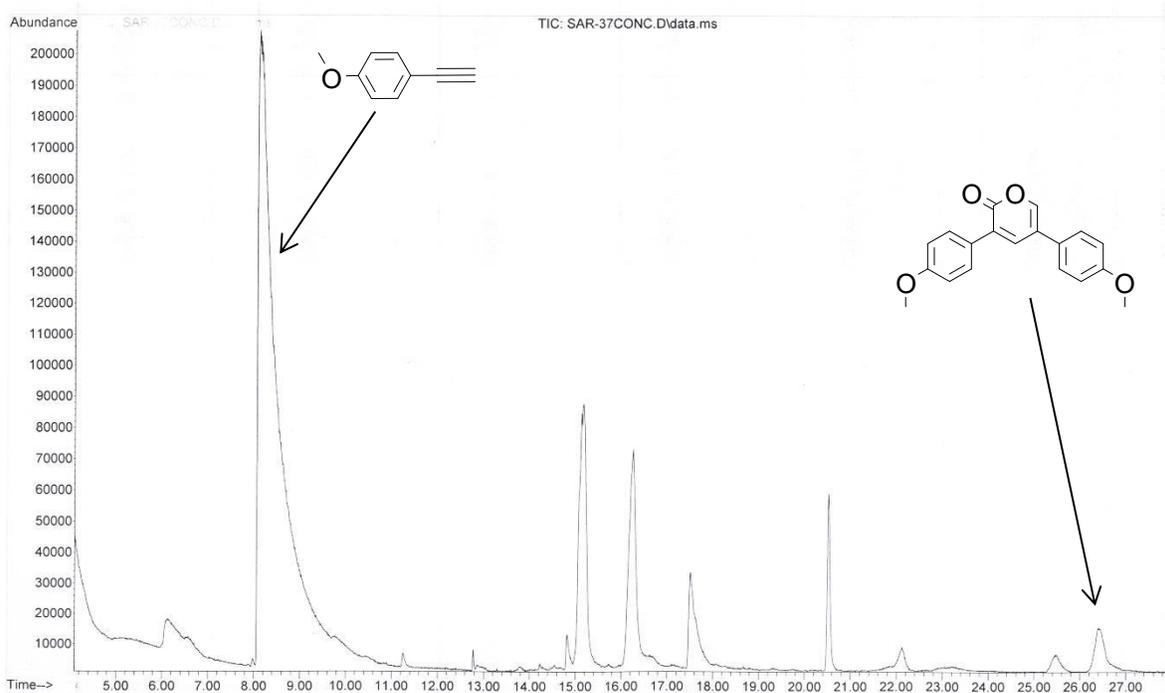
Esquema 49. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO_2 en presencia de 4-Etinitolueno catalizada por el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.



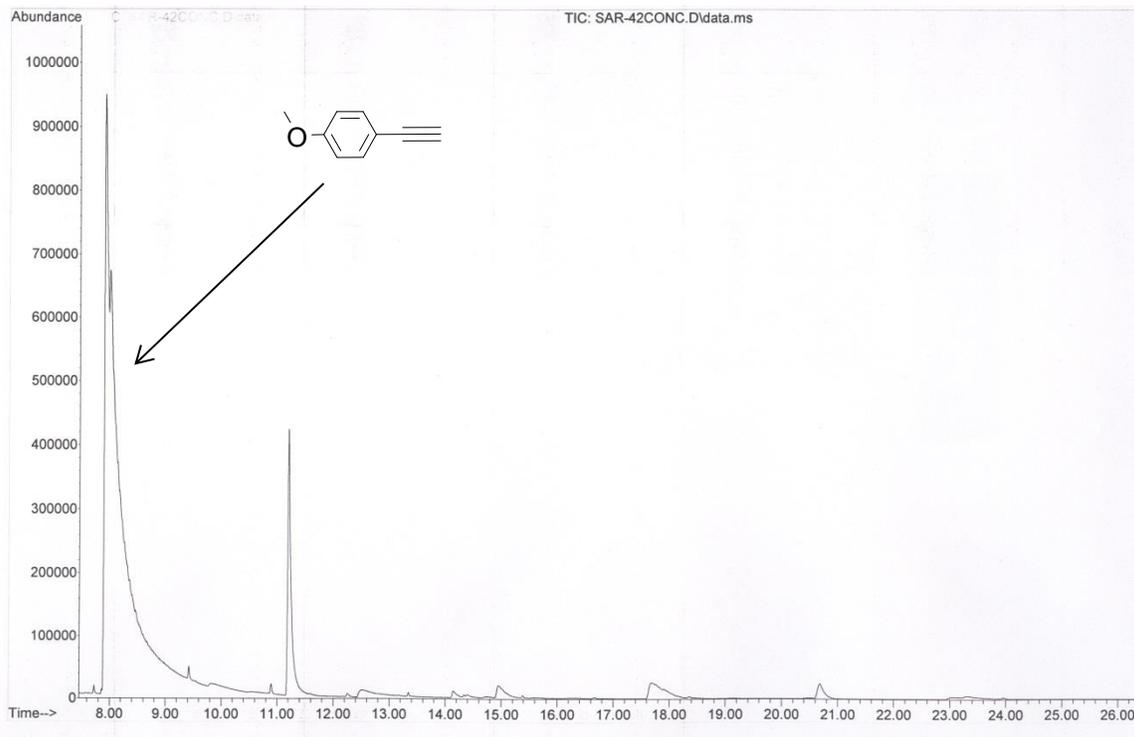
Esquema 50. Espectro de masas correspondiente a la 3,5-Di(p-tolil)-2-pirona.



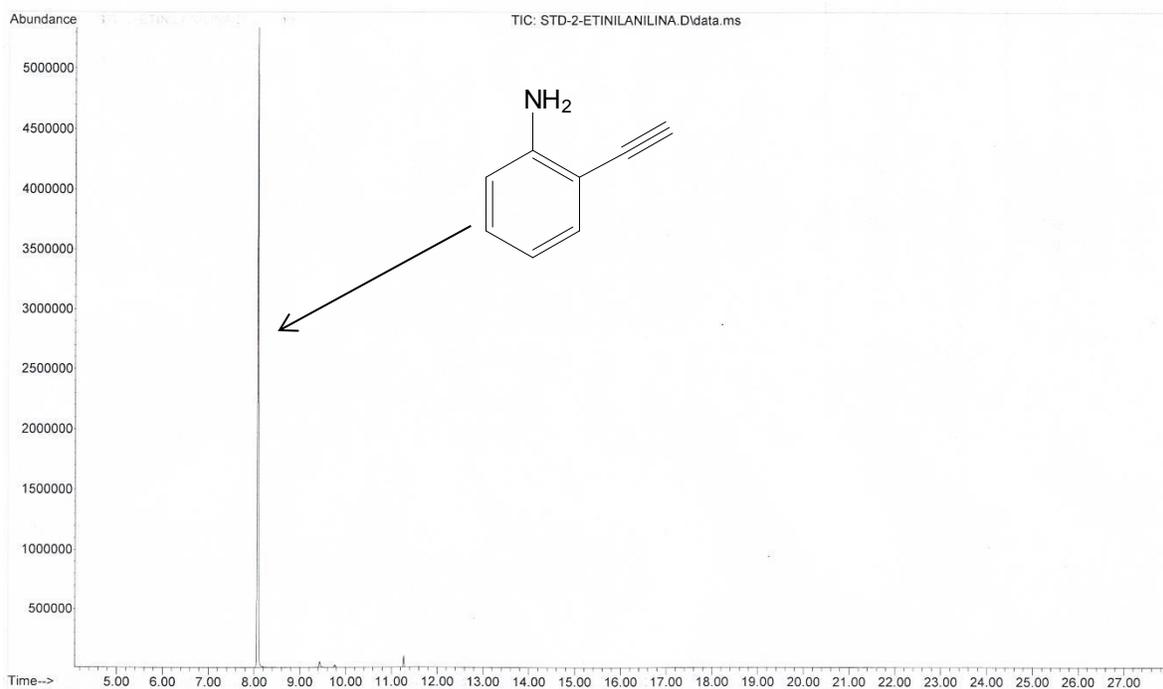
Esquema 51. Cromatograma correspondiente al estándar de 4-Etinilanisol.



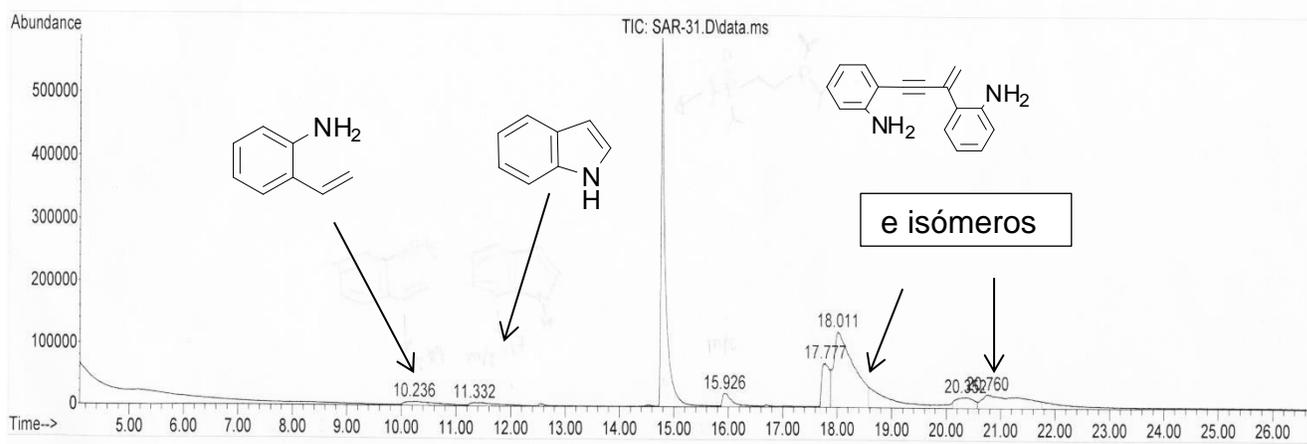
Esquema 52. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO_2 en presencia de 4-Etinilanisol catalizada por el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.



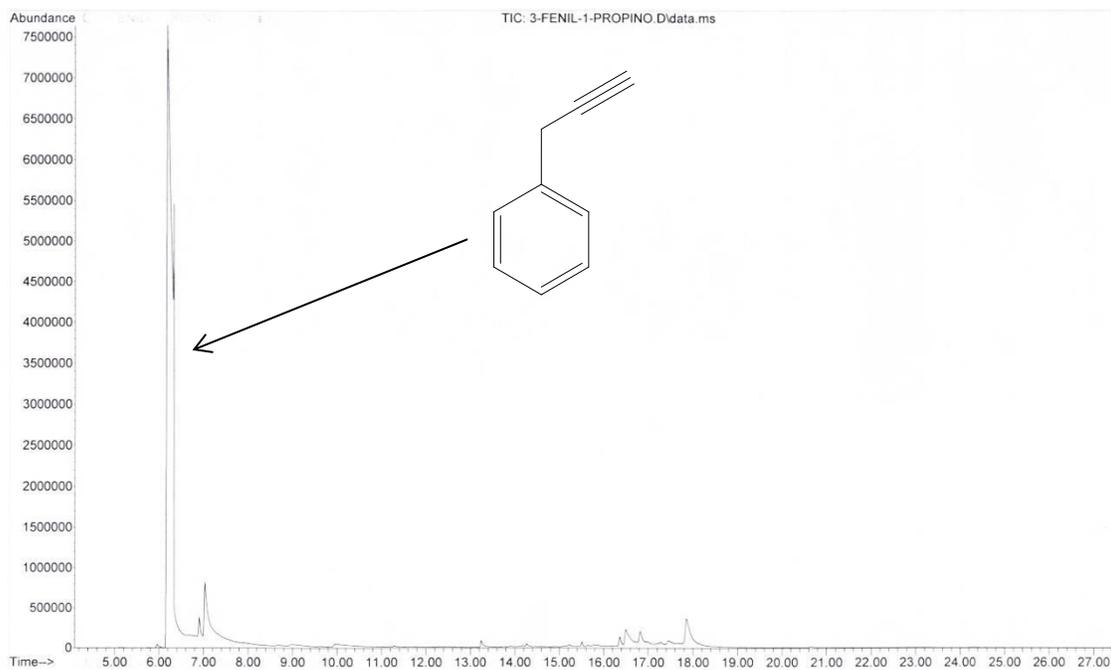
Esquema 53. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO_2 en presencia de 4-Etynilanol catalizada por el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ en una mezcla de tolueno: THF (1:1).



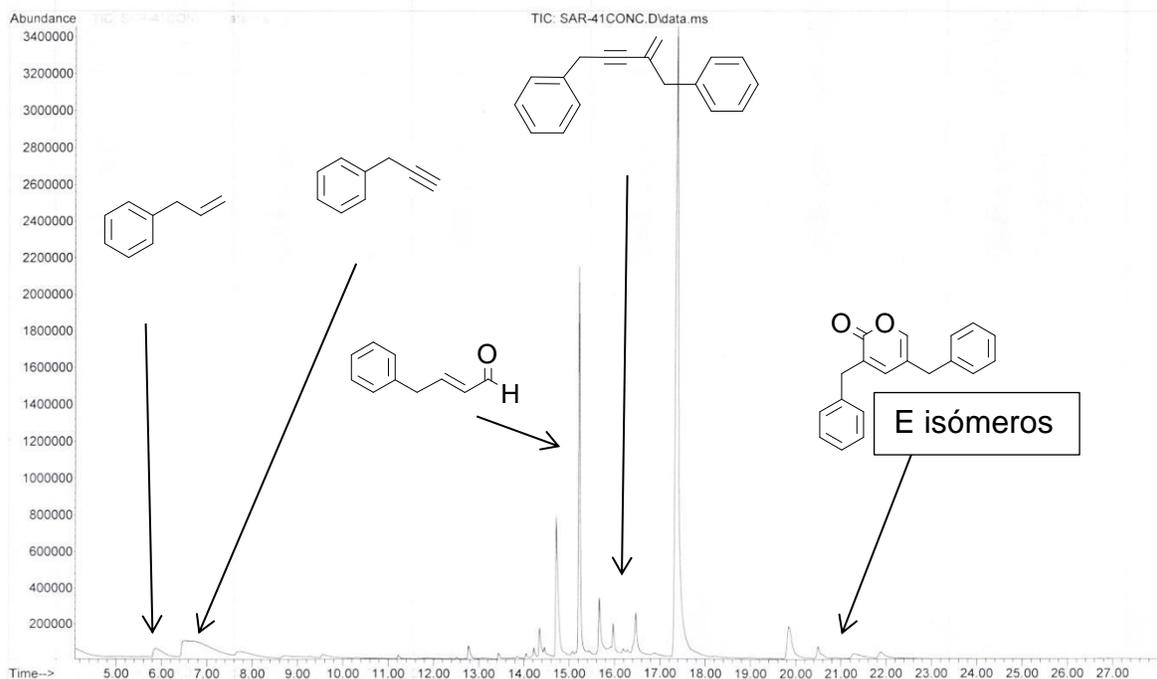
Esquema 54. Cromatograma correspondiente al estándar de 4-Etynilanol.



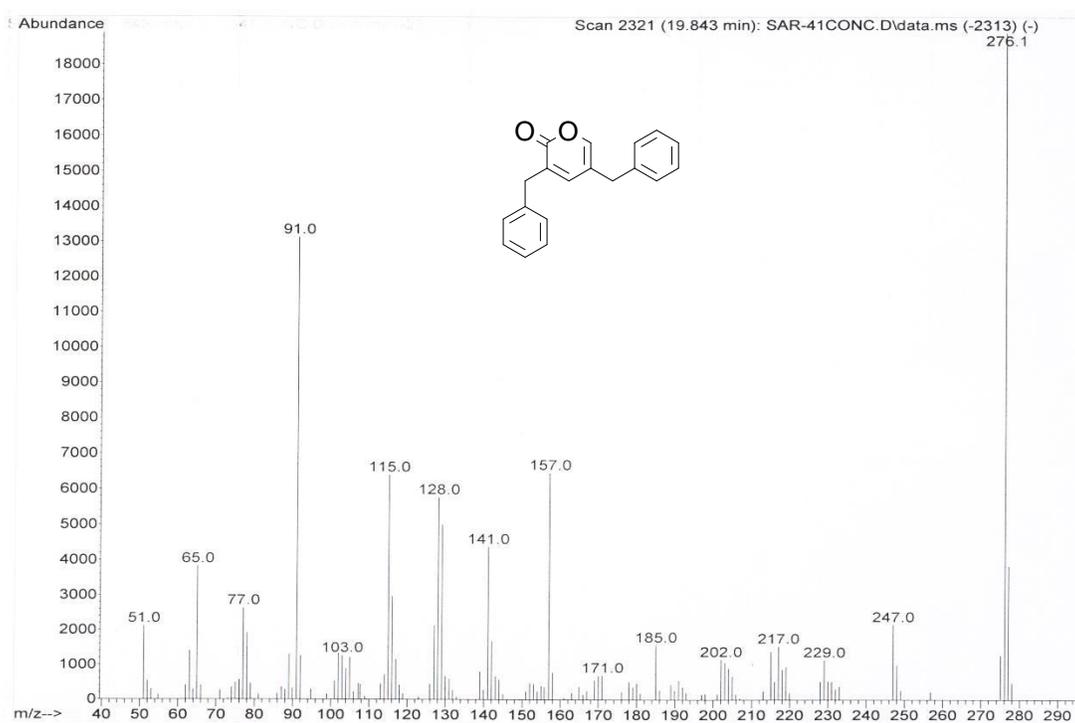
Esquema 55. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO_2 en presencia de 2-Etínilanilina catalizada por el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.



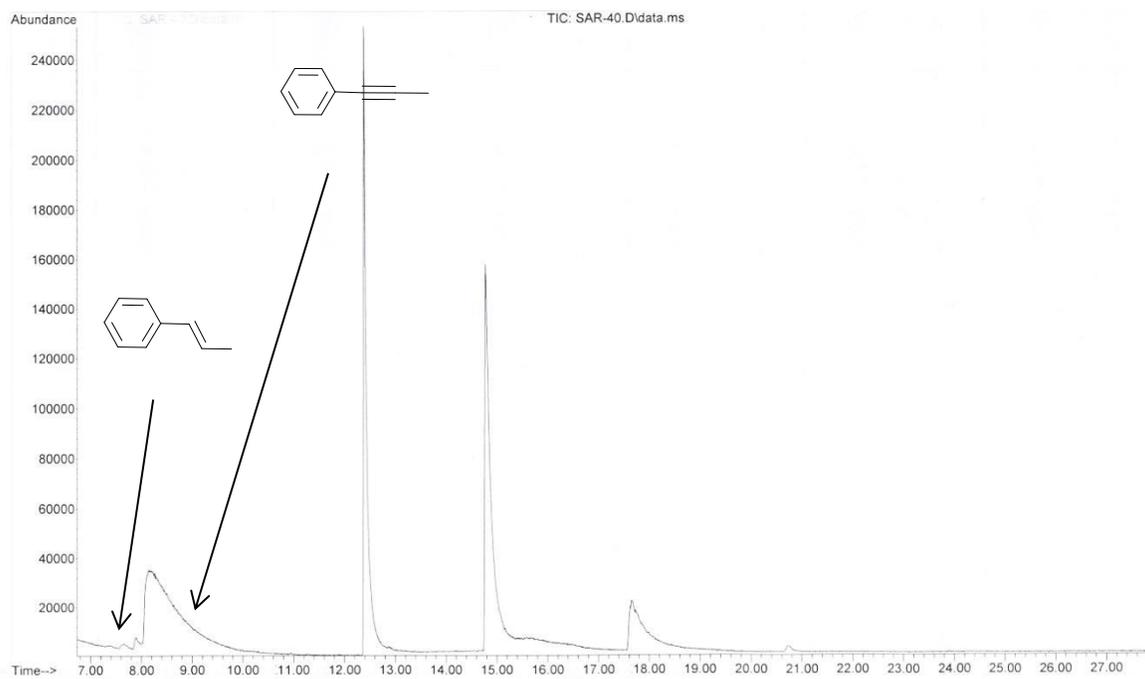
Esquema 56. Cromatograma correspondiente al estándar de 3-Fenil-1-propino.



Esquema 57. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO_2 en presencia de 3-Fenil-1-propino catalizada por el complejo $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$.



Esquema 58. Espectro de masas correspondiente a uno de los regioisómeros de la 3,5-Dibencil-2-pirona.



Esquema 59. Cromatograma correspondiente a la reacción de activación de CO₂ en presencia de 1-Fenil-1-propino catalizada por el complejo [(dippe)Ni(μ-H)]₂.

9. Referencias

9. Referencias.

- [1] Pérez, E. R.; Santos, R. H. A.; Gambardella, M. T. P.; de Macedo, L.G. M.; Rodrigues, U. P.; Launay, J. C.; Franco, D. W. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 8005-8011.
- [2] Inamoto, K.; Asano, N.; Nakamura, Y.; Yonemoto, M.; Kondo, Y. *Org. Lett.*, 2012, 14, 2622-2625.
- [3] González, L.; Flores M.; García, J.J. *Organometallics*, 2012, 31, 8200–8207.
- [4] Tsuji, Y.; Fujihara, T. *Chem. Commun.* 2012, 48, 9956-9964.
- [5] Shi, F.; Zhang, Q.; Ma, Y.; He, Y.; Deng, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4182-4183.
- [6] Ball, D. W. *Fisicoquímica*. International Thompson Editores. México, D.F. 2005. p.p. 155
- [7] Yin, Y.; Moss, J. R. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, 181, 27-59.
- [8] Aresta, M. *Activation of Small Molecules*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, 2006. p.p 1-42.
- [9] Weiss, K. D. *The activation of carbon monoxide and carbon dioxide by transition metal carbonyl complexes*. Ph. D. Universidad de Florida. p.p.4-7.
- [10] Castro, I.; Nakai, H.; Zakharov, L. N.; Rheingolg, A. L.; Meyer, K. *Science*, 2004, 305, 1757- 1759.
- [11] Aresta, M.; Nobile, C. F.; Albano, V. G.; Forni, E.; Manassero, M. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1975, 636-637.

- [12] Calabrese, J. C.; Herskovitz, T.; Kinney, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 5914-5915.
- [13] Spannenberg, A.; Buamann, W.; Becke, S.; Rosenthal, U. *Organometallics*. 2002, 21, 1512-1514.
- [14] Braunstein, P.; Matt, D.; Nobel, D. *Chem. Rev.* 1988, 88, 747-764.
- [15] Kubo, K.; Baba, T.; Mizuta, T.; Miyoshi, K.; *Organometallics*. 2006, 25, 3238-3244.
- [16] Walther, D. *Coord. Chem. Rev.* 1987, 79, 135-175.
- [17] Cenini, S.; Porta, F.; Pizzotti, M.; Crotti, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985, 163.
- [18] Wu, J.; Green, J. C.; Hazari, N.; Hruszkewycz, D. P.; Incarvito, C. D.; Schmeier, T. J. *Organometallics*. 2010, 29, 6369-6376.
- [19] Matson, E. M.; Forrest, W. P.; Fanwick, P. E.; Bart, S. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4948-4954.
- [20] Kim, H. S.; Kim, J. J.; Lee, S. D.; Lah, M. S.; Moon, D.; Jang, H. G. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 678-686.
- [21] Guiducci, A. E.; Cowley, A. R.; Skinner, M. E. G.; Mountford, P. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, 1392-1394.
- [22] Knobloch, D. J.; Toomey, H. E.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 4248-4249.

- [23] Buhro, W. E.; Chisholm, M. H.; Folting, K.; Huffman, J. C. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 3087-3088.
- [24] Kleeberg, C.; Cheung, M. S.; Lin, Z.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 19060-19063.
- [25] Geiseler, O.; Podlech, J. *Tetrahedron* 68, 2012, 7280-7287.
- [26] Coleman, R. S.; Walczak, M. C. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 9841-9844.
- [27] Oikawa, H.; Kobayashi, T.; Katayama, K.; Suzuki, Y.; Ichihara, A. *J. Org. Chem.* 1998, 63, 8748-8756.
- [28] Veeraraghavan. P.; Venkat, M.; Brown, H. C. *Pure Appl. Chem.* 2003, 75, 1263–1275.
- [29] Corey, E. J.; Kozikowski, A. P. *Tetrahedron Lett.* 1975, 28, 2389-2392.
- [30] Tominaga, Y.; Ushiroguchi, A.; Matsuda, Y. *J. Heterocycl. Chem.* 1987, 24, 1557-1567.
- [31] Mizuyama, N.; Murakami, Y.; Kohra, S.; Ueda, K.; Hiraoka, K.; Nagaoka, J.; Takahashi, K.; Shigemitsu, Y.; Tominaga, Y. *J. Heterocyclic Chem.* 2007, 44, 115-131.
- [32] Sadidharan, M.; Suresh, S.; Sudalai, A. *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 9071-9072.
- [33] Profitt, J. A.; Jones, T.; Watt, D. S. *Synth. Commun.* 1975, 5, 457-460.
- [34] Rakib, E. M.; Benchidmi, M.; Essasi, E. M.; Bouadili, A. E.; Khouili, M.; Visseaux, M.; Pujol, M. D. *Heterocycles*, 2000, 53, 2617-2627.

- [35] Cottet, S.; Tedeshi, C.; Spéziale, V. *J. Heterocyclic Chem.* 1997, 34, 1821-1824.
- [36] Grech, O.; Sakellariou, R.; Spéziale, V. *J. Heterocyclic Chem.* 1994, 31, 509-511.
- [37] Inoue, Y.; Itoh, Y.; Hashimoto, H. *Chem. Lett.* 1977, 855-856.
- [38] Inoue, Y.; Itoh, Y.; Hashimoto, H. *Chem. Lett.* 1978, 633-634.
- [39] Takimoto, M.; Shimizu, K.; Mori, M. *Org. Lett.* 2001, 3, 3345-3347.
- [40] Zhang, Y.; Riduan, S. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 6210-6212.
- [41] Li, S.; Ma, S. *Org. Lett.* 2011, 13, 6046-6049.
- [42] Saito, S.; Nakagawa, S.; Koizumi, T.; Hirayama, K.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* 1999, 64, 3975-3978.
- [43] Tsuda, T.; Morikawa, S.; Saegusa, T. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1989, 9-10.
- [44] Louie, J.; Gibby, J. E.; Farnworth, M. V.; Tekavec, T. N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 15188-15189.
- [45] Dérien, S.; Clinet, J.C.; Duñach, E.; Périchon, J. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 2578-2588.
- [46] Reyes Sánchez, J. A. 2013. Hidroaminación de alquinos y alquenos con complejos de Ni (II). Tesis M. en C. UNAM, Facultad de Química.

- [47] Reyes, A.; Cañavera, F.; Barrios, R.; Cifuentes, L. C.; Flores, M.; García, J. J. *Organometallics*. 2011, 30, 3340-3345.
- [48] Flores, A.; Pinedo, P.; Crestani, M. G.; Muñoz, M.; Morales, D.; Warsop, D. A.; Jones, W. D.; García, J. J. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2009, 309, 1-11.
- [49] Crestani, M. G.; Arévalo, A.; García, J. J. *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 732-742.
- [50] Zerecero, P.; Jiménez, I.; Crestani, M. G.; Arévalo, A.; Barrios, R.; García, J. J. *Appl. Catal. A*. 2009, 363, 230-234.
- [51] González, L.; Flores, M.; García, J. J. *Dalton Trans.* 2011, 40, 9116-9122.
- [52] Behr, A. *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*. VCH, Weinheim, Deutschland, 1988.
- [53] Mastorilli, P.; Moro, G.; Nobile, C. F. *Inorganica Chimica Acta*. 1992, 192, 189-193.
- [54] Kai, C.; Chun, H.; Yung, C.; Yi, C.; Hsuan, Y.; Shun, Y.; Hsing, Y.; Chih, Y.; Wang, Y. *Organometallics*, 2009, 28, 3358-3368.
- [55] Saraev, V. V.; Kraikovskii, P. B.; Vilms, A. I.; Zelinskii, S. N.; Yunda, A. Yu.; Danilovtseva, E. N.; Kuzakov, A. S. *Kinetics and Catalysis*, 2007, 48, 778-784.
- [56] Eisch, J. J.; Ma, X.; Han, K. I.; Gitua, J. N.; Krüger, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 77-88.
- [57] Vicić, D. A.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10855.

[58] Geoffrey, F.; Cloke, N.; Gibson, V. C.; Green, M. L. H.; Mtetwa, U. S. B.; Prout, K. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 2227-2229.

[59] Komiyama, T.; Takaguchi, Y.; Tsuboi, S. *Synlett.* 2006, 1, 124-126.

[60] Swarbrick, T. M.; Marko, I. E.; Kennard, L. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 2549-2552.

[61] Posner, G. H.; Nelson, T. D.; Kinter, C. M.; Afarinkia, K. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 5295-5298.

[62] Inoue, Y.; Itoh, Y.; Kazama, H.; Hashimoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1980, 53, 3329-3333.

[63] Hoberg, H.; Schaefer, D.; Burkhart, G. *J. Organomet. Chem.* 1982, 228, C21-C24.

[64] Hoberg, H.; Schaefer, D.; Burkhart, G.; Krüger, C.; Romao, M. J. *J. Organomet. Chem.* 1984, 266, 203-224.