

Metales activados de *Rieke*

Parte I. Preparación y empleo en la obtención de reactivos de Grignard

Luis Ángel Garza Rodríguez, Boris I. Kharisov

Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

lagr19@mail.ru, bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx

Ubaldo Ortiz Méndez

FIME-UANL

uortiz@ccr.dsi.uanl.mx

RESUMEN

En este artículo, se examinan las técnicas de activación de metales para producir los “metales de Rieke” (metales de muy alta reactividad y área superficial). Se describen sus propiedades físicas y químicas, su aplicación en las síntesis orgánicas y organometálicas, así como las conducciones para su manejo. En esta parte se dedica mayor atención al calcio de Rieke y la preparación de reactivos de Grignard debido a sus múltiples usos en síntesis orgánica.

PALABRAS CLAVE

Metales de Rieke, reactivos de Grignard, síntesis orgánica, síntesis organometálica.

ABSTRACT

The techniques for activation of metals to produce the Rieke metals (very active metals with high surface area) are examined. Their physical and chemical properties, applications in organic and organometallic synthesis, as well as handling conditions are described. In this part of the article, special attention is paid to Rieke calcium and preparation of Grignard reagents due to their multiple application in organic synthesis.

KEYWORDS

Rieke metals, activation, Grignard reagents, organic synthesis, organometallic synthesis.

INTRODUCCIÓN

En los últimos 30 años, se han realizado intensos estudios en el área de la síntesis de compuestos orgánicos y organometálicos mediante el uso de metales en estado elemental (metales cerivalentes), desafortunadamente, la mayoría de estos metales no son lo suficientemente reactivos para interactuar debido a factores tales como: gran tamaño de partículas (malla 100–350), películas de óxidos, aceite u otros contaminantes (fosfatos, fluoruros, sulfatos) sobre la superficie además de poca superficie activa, entre otros. Estos factores pueden atenuarse e incluso eliminarse, si se someten los metales a utilizar a cualquiera de las diversas técnicas de activación existentes, con el fin de lograr sintetizar



Reuben D. Rieke

nuevos compuestos orgánicos y organometálicos que puedan ser utilizados como precursores de otros más complejos.

Brevemente se mencionarán algunas de las técnicas de activación de metales más comúnmente utilizadas.

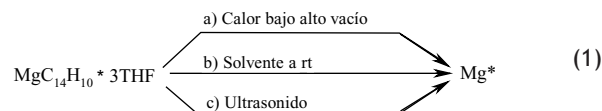
Activación por reactivos y disolventes

Esta técnica está enfocada a la eliminación de contaminantes sobre la superficie de las partículas metálicas, en el caso de óxidos se puede describir como “despasivado”. Por ejemplo el despasivado de partículas de zinc, como pretratamiento para la preparación de compuestos organozinc, consistente en activar el polvo de zinc mediante lavados rápidos con hidróxido de sodio diluido, seguido de lavados con: ácido acético diluido, agua, etanol, acetona y éter. Finalmente se seca al vacío a 100°C durante 2 h.¹ Otra técnica de despasivación de zinc, es la proporcionada por el método de Cava.²

Descomposición de complejos Metal-Antraceno

La interacción de $MgBr_2$ con antraceno de sodio en tetrahidrofurano (THF) produce un sólido en forma de agujas (acicular) de color anaranjado, constituida por la fórmula $MgC_{14}H_{10} \cdot 3THF$, este complejo es de los más estudiados en campos de la química de coordinación y organometálica, en la producción de metales activados y de nuevos compuestos de coordinación y organometálicos. Existen diversos métodos por medio de los cuales se lleva a cabo la descomposición del complejo de antraceno con magnesio.

- a) a temperatura ambiente y en disolventes, tales como tolueno o éter, empleando $MgC_{14}H_{10} \cdot 2THF$ como intermediario, se produce magnesio en polvo,
- b) mediante el calentamiento de $MgC_{14}H_{10} \cdot 3THF$ sólido a 200°C, sometido a un alto vacío, de manera tal que se remueva el THF y el antraceno, el magnesio resultante, es un polvo negro, pirofórico, de alta área superficial,
- c) otro método se lleva a cabo a través de la descomposición mediante el uso de ultrasonido.



Algunas aplicaciones adicionales del uso del complejo $MgC_{14}H_{10} \cdot 3THF$, es la preparación de polvos metálicos finamente divididos utilizando como materiales precursores las sales metálicas.³

Agentes reductores

Existe una amplia gama de compuestos que se emplean en la reducción de sales metálicas para la preparación de polvos metálicos y catalizadores soportados, ejemplos de éstos son: la reducción de sales de níquel mediante el uso de borohidruro de sodio en medio acuoso o alcohólico, las reducciones de cloruro de níquel anhidro en presencia de trifenilfosfina mediante el uso de Zn, Mg o Mn.⁴ *Bönnermann* y colaboradores^{5, 6} desarrollaron un método de reducción de sales metálicas (MX_n ; X= OH, OR, CN, OCN, SCN) mediante el uso de compuestos hidroorganoboratos ($NaBEt_3H$, $LiBEt_3H$, $KBPr_3H$, etc) en disolventes tales como THF, DME e hidrocarburos (Tabla I).

Tabla I. Preparación de metales en polvo mediante la reducción de sus sales en THF.

| Sal metálica | Agente Reductor | Tiempo (h) | T (°C) | Contenido de metal (%) |
|--------------|--------------------|------------|--------|------------------------|
| $Fe(OEt)_2$ | $NaBEt_3H$ | 16 | 67 | 96.8 |
| $CuCN$ | $LiBEt_3H$ | 2 | 23 | 97.3 |
| $IrCl_3$ | $KBPr_3H$ | 16 | 67 | 94.7 |
| $PtCl_2$ | $LiH + 10\% BEt_3$ | 5 | 67 | 98.8 |

Metales de Rieke

Los pioneros en el campo de obtención de metales altamente reactivos fueron Reuben D. Rieke, Matthew S. Sell, Walter R. Klein, Tian-an Chen, Jeffrey D. Brown, y Mark V. Hanson, quienes en 1972 reportaron la síntesis de metales altamente reactivos mediante la reducción de una sal metálica en un disolvente etéreo o hidrocarburo utilizando un metal alcalino cerovalente como agente reductor.⁷ Los metales preparados de esta forma se conocen como “Metales Activados de *Rieke*”.

Los metales de Rieke son utilizados en reacciones de adición oxidativa directa de haluros alquílicos y arílicos funcionalizados, síntesis regiocontrolada, reacciones de carbociclización, reacciones de síntesis

de β -, γ -cetonas insaturadas, spiro γ -lactonas, spiro δ -lactonas y γ -lactamas, entre otras.

PRINCIPIOS BÁSICOS

Las condiciones de operación mediante las cuales se llevan a cabo las reacciones de síntesis de los metales de *Rieke* son moderadas y suaves, no requieren de temperaturas y presiones altas; son estrictas debido a que requieren un medio ambiente inerte y seco, las sales metálicas y los disolventes deben encontrarse totalmente anhidros.

En la mayoría de los metales que se preparan por este método, al final de la reacción se obtiene un material en forma de polvo finamente dividido de color negro que sedimenta lentamente (al cabo de horas) y un sobrenadante claro, que en muchos de los casos, es incoloro.

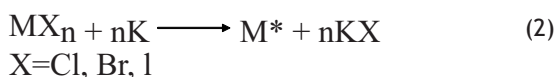
Rieke y colaboradores encontraron que para algunos de estos polvos metálicos, preparados con el método mencionado, el nivel de reactividad permanecía idéntico. Sin embargo, para otros metales el uso de alguno de los métodos de activación resultaba en una reactividad superior.

A partir del trabajo realizado por *Rieke* y colaboradores, otros investigadores han desarrollado otros métodos de reducción de metales obteniendo, por ejemplo, compuestos metal-grafito, complejos de magnesio con antraceno, y alcaluros disueltos.⁸⁻¹²

Métodos de reducción de sales metálicas

Existen varios métodos de reducción de sales metálicas mediante el uso de metales alcalinos, a continuación se enumeran y describen brevemente:

1. Inicialmente la atención estaba enfocada en métodos de reducción de sales metálicas sin el uso de acarreadores de electrones, la reacción se llevaba a cabo con un metal alcalino y un disolvente que tenga un punto de ebullición más elevado que el punto de fusión del metal alcalino, además, la sal metálica debía ser parcialmente soluble en el disolvente y la reducción se realizaba en atmósfera inerte (argón). Ejemplo de este método es la reacción de Haluro metálico con potasio metálico (2) donde se utiliza potasio como agente reductor.



Algunas de las características de estas reacciones es que son exotérmicas, el tiempo de reacción es de algunas horas y el método requiere que se esté en reflujo continuo.

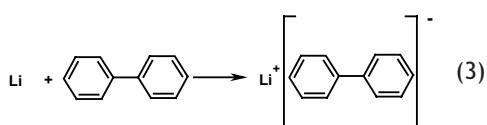
Algunas de las combinaciones disolvente-metal alcalino más comúnmente utilizadas incluyen:

| DME= 1,2-dimetoxietano | |
|------------------------|------------|
| Metal Alcalino | Disolvente |
| Potasio | THF |
| Sodio | DME |
| Sodio | Benceno |
| Potasio | Benceno |
| Sodio | Tolueno |
| Potasio | Tolueno |

2. Un segundo método de preparación de polvos metálicos activos es mediante el uso de un metal alcalino y un acarreador de electrones, tal como, naftaleno, del cual se agrega del 5 al 10% molar al medio de reacción sobre la sal metálica a ser reducida. Las reducciones por este método se llevan a cabo a temperatura ambiente o temperaturas más bajas sin la necesidad del uso del reflujo.

De los tres metales alcalinos (litio, sodio y potasio) considerados para llevar a cabo las reacciones de reducción, el litio es el favorito, no solo por ser considerado el más seguro sino, además, por el hecho de que en muchos casos los metales activos que se obtienen en la reducción son mucho más reactivos que los obtenidos con los otros dos metales alcalinos.

3. Un tercer método de reducción (3) basado en la reacción de Litio metálico con bifenilo se usa una cantidad estequiométrica de bifeniluro de litio previamente formado; este método permite la generación rápida del polvo metálico, desde temperaturas bajo cero e incluso hasta temperatura ambiente; en algunos casos, las reducciones son lentas a bajas temperaturas debido a la pobre solubilidad de la sal metálica, la técnica generalmente provee un polvo metálico más activo debido a que a temperaturas bajas los tiempos relativamente cortos restringen el crecimiento de la partícula metálica.



Sea cual sea el método de reducción que se haya seleccionado, una vez sedimentado el metal activo, el sobrenadante se elimina mediante una cánula, y el polvo se lava para eliminar la sal alcalina y el acarreador de electrones.

Existen estudios sobre los efectos de las reactividades de diferentes metales cuando se preparan utilizando diferentes metales alcalinos, o cuando se varían las condiciones de trabajo, también existen diferencias en la reactividad de los metales activados obtenidos, en función de la especie aniónica enlazada al mismo.

Ventajas y desventajas del método de síntesis de metales de Rieke

- Ventajas del método de preparación de polvos metálicos activos
 - a) El equipo requerido no es muy costoso.
 - b) Las reacciones se llevan a cabo con materiales que ordinariamente se encuentran en un laboratorio de química.
- Desventajas del método de preparación de polvos metálicos activos
 - a) Se debe trabajar con sales metálicas completamente anhidras.
 - b) El disolvente a utilizar debe estar recién destilado en atmósfera de argón y completamente exento de agua.
 - c) La reactividad de los polvos metálicos decrece con respecto al tiempo.

Al no contar con sales anhidras puede partirse de sales hidratadas que deberán ser sometidas a tratamientos de eliminación de moléculas de agua de cristalización, así como de coordinación; el problema se presenta cuando los métodos de deshidratación propician la formación de mezclas de óxidos e hidróxidos.

Algunas de las precauciones que deben de considerarse cuando se trabaja en la síntesis de este tipo de reactivos son:

- 1.- No debe exponerse el polvo metálico activo generado al oxígeno ni a la humedad del aire (reacciona rápidamente).
- 2.- Deberá manejarse todo el tiempo bajo una atmósfera de argón.
- 3.- Si se elimina el disolvente del polvo metálico antes de que sea expuesto al aire muchos metales se queman.
- 4.- Los problemas del manejo de los metales alcalinos sodio y potasio metálicos en la preparación de los polvos metálicos.
- 5.- Las aleaciones de sodio-potasio (Na-K) son extremadamente reactivas y difíciles de manejar, sólo se utilizan en el último de los casos.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS POLVOS METÁLICOS ALTAMENTE REACTIVOS

Características Generales

- Son polvo con tamaño de partícula entre 1 y 2 μm .
- Poseen una estructura que va desde el tipo esponja hasta un material policristalino.^{13, 14}
- Para metales tales como aluminio e indio los estudios de difracción de rayos X muestran líneas que corresponden al metal y a la sal alcalina, y para metales tales como magnesio y cobalto, sólo aparecen líneas para la sal alcalina.
- Los estudios de ESCA (XPS) y la espectroscopía de Auger muestran que para muchos metales activos el estado de oxidación del metal es cero.
- Mediante la prueba de determinación de área superficial realizada utilizando el método de Brunauer, Emmet y Teller (Prueba BET), se determinó un área superficial específica de 32.7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para el Níquel (Ni^*).
- El metal activo recién preparado presenta una alta reactividad debido en gran parte al hecho de que, probablemente, no posee capas de óxido superficial, al alto contenido de dislocaciones e imperfecciones y al rango tan pequeño de tamaño de partículas.
- El metal activado presenta en su composición cantidades significativas de diversos elementos

tales como, carbono, hidrógeno, oxígeno, halógenos y metal alcalino (Na, K ó Li).

De manera condensada en la tabla II se presentan los métodos de preparación de metales de Rieke para Magnesio, Calcio, Estroncio, Bario, Zinc, Cobre, Aluminio, Indio, Níquel, Manganeso, Cobalto, Titanio y Cadmio.

CALCIO DE RIEKE

En la síntesis de compuestos organocalcio se han encontrado factores que impiden obtener resultados satisfactorios, tal es el caso de las reacciones de adición oxidativa en las cuales al exponer la

superficie del calcio a substratos orgánicos se observan efectos de reducción en la reactividad debido al envenenamiento de la superficie.^{30, 31} La metodología para preparar el Calcio de Rieke consiste en:

Primero, en un matraz se agregan sales de los halogenuros de calcio (generalmente Cl, Br y I) en su forma anhidra (por ejemplo: CaBr_2 , 1.213 g, 6.07 mmol), se disuelven en un disolvente etéreo (por ejemplo; tetrahidrofurano, 15 mL) destilado en atmósfera de Argón (un procedimiento adicional para el secado del THF se realiza mediante la adición de benzofenona de sodio seguido de un proceso de destilación en atmósfera inerte), *disolución A*.

Tabla II. Breve descripción de las técnicas de preparación de diversos metales de Rieke.

| Metal activo | Sistema de reacción | Condiciones | Ref. |
|---------------------|--|--|--------|
| Mg* | 1) Li (cortado en hoja fina), naftaleno (10% mol sobre Li), THF (recién destilado en atmósfera de argón), síntesis en atmósfera de Ar, sal anhidra MgCl_2 . | Se agita la mezcla durante 3 h. | 15 |
| | 2) Li (cortado en hoja fina), naftaleno (10% mol. sobre Li), THF (recién destilado en atmósfera de argón), síntesis en atmósfera de Ar, MgCl_2 , NaCN (MgCl_2 : NaCN; relación 1:2) | Temperatura ambiente, agitación magnética, 3 h. | 16 |
| | 3) K, MgCl_2 , THF, KI | Reflujo, un polvo negro de magnesio más activo se forma con la reducción de la sal metálica en la presencia de KI | 17 |
| Ca*, Sr*, Ba* | 1) Naftaleno de litio o Bifeniluro de litio, MX_2 (X = Cl, Br, I), THF (recién destilado), atmósfera de Ar. | Se agitan el Li y el bifenilo (2 h), después el producto se transfiere a una disolución de un haluro metálico en su forma anhidra para ser agitado por 1 h. Para el caso de Calcio de Rieke al final se obtiene una disolución coloreada o un precipitado negro. | 15, 18 |
| Zn* | 1) Na o K, ZnBr_2 anhidro, THF o 1,2-dimetoxietano recién destilado en atmósfera inerte (Ar). | Reflujo por 4 h | 15 |
| | 2) Li, naftaleno (10 % mol sobre el Li), ZnCl_2 anhidro, THF o DME. Bifenilo o antraceno pueden ser usados también como portadores de electrones. | a) Agitación durante 20-40 s Li y naftaleno en THF. b) ZnCl_2 , disuelto en THF, se agrega gota a gota, agitando durante 15 min. | 15 |
| | 3) Li, naftaleno o bifenilo, THF, $\text{Zn}(\text{CN})_2$. | En un recipiente se mezclan naftaleno, litio y $\text{Zn}(\text{CN})_2$ anhidro en THF, tiempo de reacción 5 h a temperatura ambiente. | 16 |

| | | | |
|-----|---|--|--------|
| Cu* | 1) K, naftaleno (10 % sobre el potasio), CuI, DME, atmósfera de Ar. | Reflujo por 8-12 h. | 15 |
| | 2) Naftalenuro de litio, éter, CuI.PEt ₃ , atmósfera de Ar. | Es necesario 2 h para formar el naftalenuro de litio y además 5 min. para reducir el complejo Cu(I). | 15, 19 |
| | 3) 2-tienilcianocuprato de litio, naftalenuro de litio, atmósfera de Ar. | -78°C | 15, 20 |
| | 4) Naftalenuro de Li, CuCN·nLiX (X=Cl, Br), atmósfera de Ar. | -110°C | 15, 21 |
| | 5) Naftalenuro de Li, un polímero que contiene los grupos fosfino, enlazados al Cu, disolvente. | | 22 |
| Al* | 1) K o Na, AlX ₃ , THF (xileno o trietilamina), atmósfera de Ar. | Reflujo | 15, 23 |
| | 2) Li, AlCl ₃ anhidro, THF, atmósfera de N ₂ . | Polvo negro, Reflujo por 1-2 h. | 15 |
| | 3) AlCl ₃ , NaCN, THF ó DME, atmósfera de Ar, Li. | Temperatura entre 20-30°C, hasta 2 h | 16 |
| In* | 1) K, InCl ₃ , xileno, atmósfera de Ar. | Reflujo, 4-6 h | 15 |
| | 2) Li, InCl ₃ ó In(CN) ₃ , NaCN, THF ó DME (La utilización de NaCN es aplicable en el caso donde se utiliza el cloruro de indio anhidro). | Temperatura ambiente, hasta 2 h | 16 |
| Ni* | 1) Li, naftaleno (10 % mol sobre el Li), sales de Ni, DME, atmósfera de Ar. | 12 h | 15 |
| | 2) Bu ₄ NBF ₄ o Et ₄ NBF ₄ , DMF, cátodo de Pt, ánodo de Ni, celda no dividida, atmósfera de Ar. | Electrólisis a 0°C | 24, 25 |
| | 3) K, NiI ₂ , PEt ₃ ó PPh ₃ , THF, atmósfera Ar. | Reflujo (2 h si se utiliza PPh ₃ , 20 h con PEt ₃). | 17 |
| Mn* | 1) Naftalenuro de Li, MnCl ₂ . | | 26 |
| | 2) Naftalenuro de Li, MnI ₂ , atmósfera Ar, THF. | 30 min agitación | |
| Co* | Sales de Co, metal alcalino, hidrocarburo como disolvente. | Reducción de la sal metálica mediante un metal alcalino en un hidrocarburo como disolvente, temperatura ambiente a 200°C. | 27 |
| Ti* | 1) Li, TiCl ₃ , THF | | 28 |
| Cd* | 1) Naftalenuro de Li, CdCl ₂ , THF ó DME, Ar. | Temperatura ambiente, 6-12 h | 29 |
| | 2) Naftalenuro de Li, TMEDA, CdCl ₂ anhidro. | Cd* más reactivo se prepara mediante esta técnica, el naftalenuro de litio se forma mediante la mezcla de Li°, Naftaleno y TMEDA en tolueno bajo el influjo de ultrasonido durante 8-12 h en atmósfera de Ar. Esta mezcla se agrega al CdCl ₂ . | 29 |
| | 3) CdCl ₂ , Li, Naftaleno (cantidad estequiométrica), THF ó DME. | Se forma Cd ₃ Li (aleación), reflujo por 3-4 h. | 29 |

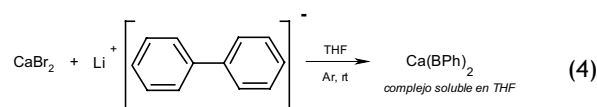
Segundo, en un recipiente que contiene THF (15 mL) se agrega litio (41.7 mg 6.01 mmol) en forma de hojas delgadas recién cortadas en cámara seca (si no se dispone de cámara seca deberán lavarse las láminas de litio con hexano), después se introduce

en el mismo recipiente bifenilo en proporción 10% molar en exceso respecto a la cantidad de litio (6.61 mmol), se agita la mezcla a temperatura ambiente bajo atmósfera de Argón por un período de 2-2.5 h (1-2) hasta la disolución del litio, el cual se observa

debido a la formación de una disolución de color intenso verde-azul, *disolución B*.

Tercero, se procede a la mezcla de las disoluciones A y B mediante el uso de una cánula transfiriendo la disolución B a la A, todo esto a temperatura ambiente y en atmósfera de Argón durante un período de 1 h al final de la cual se obtiene el Ca*.

Es importante mencionar un efecto considerable que se presenta cuando se utiliza uno u otro de los acarreadores de electrones (bifenilo o naftaleno) para este tipo de reacciones, por ejemplo, cuando se utilizan las sales de CaBr₂ y CaI₂ en THF el acarreador de electrones preparado con bifenilo y litio, produce una especie coloreada de calcio que es relativamente soluble (4) en el mismo disolvente de preparación, cuando se utiliza naftaleno y litio se obtiene un polvo negro que es insoluble en THF.³⁰



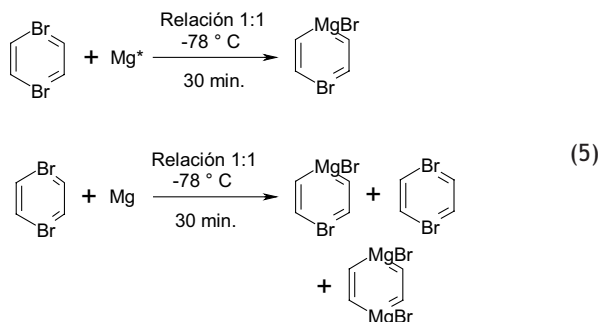
SÍNTESIS DE REACTIVOS DE GRIGNARD UTILIZANDO METALES DE RIEKE

Desde su descubrimiento en 1901 por *Victor Grignard*, los reactivos de *Grignard* han sido utilizados ampliamente en la síntesis de compuestos orgánicos debido a la propiedad de generar grupos nucleofílicos fuertes, los cuales reaccionan con casi todos los compuestos orgánicos (excepto con hidrocarburos, éteres y aminas terciarias).

Una manera innovadora para la preparación de los reactivos de *Grignard* es mediante la utilización de los metales activos de *Rieke* que, debido a su alta reactividad (respecto a los metales sin activar), en los sistemas orgánicos proporciona la ventaja de sintetizar reactivos de *Grignard* que son imposibles de obtener mediante las condiciones convencionales de síntesis. Así, se preparan reactivos de *Grignard* que tienen propiedades reactivas más altas que las obtenidas por los métodos convencionales de preparación.

Haciendo una comparación entre la preparación de reactivos de *Grignard* mediante el uso de metales activados de *Rieke* y metales ordinarios se observa que en las reacciones de los dihalogenuros, algunos

de los cuales reaccionan con mucha dificultad bajo las condiciones normales de síntesis de reactivos de *Grignard*, reaccionan de manera más favorable mediante el uso de los metales activados de *Rieke*, en el caso particular de la reacción del 1,4-dibromobenceno con magnesio de *Rieke* (Mg*) en relación 1:1, a -78°C durante 30 minutos se forma el intermediario mono-organometálico, a diferencia de lo ocurrido cuando se lleva a cabo la reacción con magnesio ordinario y 1,4-dibromobenceno, obteniéndose el complejo mono y di-*Grignard*, además de material inicial sin reaccionar (5).³²



La preparación de intermediarios mono-organometálicos mediante la utilización de metales de *Rieke* puede encontrar aplicaciones en la síntesis de polímeros conductivos así como de moléculas asimétricas arílicas.

La preparación de los reactivos di-*Grignard* partiendo de dihaloarenos requiere de condiciones forzadas y típicamente se obtiene en mayor cantidad el reactivo mono-*Grignard*.³³ Estudios realizados utilizando el sistema MgCl₂-KI-K-THF ha proporcionado buenos resultados en la preparación de reactivos di-*Grignard*, por ejemplo: la reacción del 1,4-dibromobenceno a temperatura ambiente durante 15 minutos en el sistema antes mencionado, proporciona el reactivo di-*Grignard* con un rendimiento del 100%, trabajos anteriores a este experimento reportan que solo un cloro de los dicloro derivados de benceno y naftaleno reaccionan con magnesio ordinario.³⁴⁻³⁷

Una de las ventajas de la utilización de los metales de *Rieke* en la preparación de los reactivos de *Grignard* se debe a la utilización de temperaturas bajas (por ejemplo -78°C) en la operación de síntesis, lo cual es notable en la reacción del 3-halofenoxilpropanos,³⁸ pues aunque los reactivos

de *Grignard* son fáciles de preparar en condiciones de temperatura ambiente o superior, esto provoca la pérdida del grupo fenoxil generando ciclopropano mediante una reacción S_N2 , y este producto no es el deseado. Al utilizar temperaturas bajas y metales de Rieke se obtiene el reactivo de Grignard sin modificación de los grupos funcionales del reactivo precursor.

COMENTARIOS FINALES

A partir del material presentado se puede concluir que el uso de los metales de Rieke en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos, así como, organometálicos contiene muy buen número de ventajas como son:

1. No se requiere de materiales y equipos muy sofisticados para llevar a cabo la síntesis de los metales de Rieke.
2. Las condiciones para llevar a cabo la síntesis de los metales de Rieke, específicamente presión y temperatura, son moderadas.
3. Se pueden obtener metales activos que reaccionan bajo condiciones de síntesis tan drásticas como $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por la Universidad Autónoma de Nuevo León (PAICYT-2004) y por el CONACYT (Proyecto 39558-Q).

REFERENCIAS

1. Hauser, C. R.; Breslow, D. R. *Org. Synth.*, Coll. Vol. III 1955, 408.
2. Kerdesky, F. A. J.; Ardecky, R. J.; Lakshmikanthan, M. V.; Cava, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1992.
3. Bogdanovic, B; Bönemann, H. *Ger. Offen DE 3 541 633*, 1987; *U.S. Patent 4 713 110*, 1987.
4. Colon, I; Kesley, D. R. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 2627.
5. Bönemann, H.; Brijoux, W.; Jousen, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 273.

6. Bönemann, H.; Brijoux, W. Brinkmann, R. Dinjus, E.; Jousen, T.; Korall, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1312.
7. Rieke, R. D. *CRC Critical Reviews in Surface Chemistry* 1991, 1, 131-166.
8. Csuk, R.; Glanzer, B. L.; Furstner, A. *Adv. Organomet. Chem.* 1988, 28, 85.
9. Savoia, D.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1887.
10. Bogdanovic, B. *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 261.
11. Marceau, P.; Gautreau, L.; Beguin, F. J. *Organomet. Chem.* 1991, 403, 21.
12. Tsai, K.-L.; Dye, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 1650.
13. Rieke, R. D. *Top. Curr. Chem.* 1975, 59, 1-31.
14. Rieke, R. D. *Acc. Chem. Res.* 1977, 10, 301-306.
15. Rieke, R. D.; Shell, M. S.; Klein, W. R.; Tian-an Chen, Brown, J. D.; Hanson, M. V. *Active metals: preparation, characterization, applications*, Ed Alois Fürstner, 1995, 1-59.
16. Rieke, R. D. *US Office Patent. 5,507,973*, (1996).
17. Cintas, P. *Activated Metals in Organic Synthesis*, Ed CRC Press, 1993 Chapter 3, 45-92.
18. Sell, M. S.; Rieke, R. D. *Synth. Commun.* 1995, 25(24), 4107-13.
19. Ebert, G. W.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1988, 49, 5280 – 5282.
20. Scherlitz-Hofmann, I.; Boessneck, U.; Schoenecker, B. *Liebigs Annalen* (1996), (2), 217 – 22.
21. Dawson, B. T.; Avail. *Univ. Microfilms Int. Order No. DA9233398*. (1992), 318 pp. From: *Diss. Abstr. Int. B* 1993, 53(7), 3477.
22. Smith, J.G. *Synthesis*, 629 (1984).
23. Akagah, A.; Poite, J. C.; Chanon, M. *Org. Prep. Proced. Int.* (1985), 17(3), 219-23.
24. Yasuhara, Akito; Kasano, Atsushi; Sakamoto, Takao. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi* (2000), 58(3), 192-198.
25. Yasuhara, Akito; Kasano, Atsushi; Sakamoto, Takao. *Organometallics* (1998), 17(21), 4754-4756.

26. Hojo, Makoto; Yoshizawa, Junji; Funahashi, Yoshihiro; Okada, Ryo; Nakamura, Shin-Ya; Tateiwa, Jun-Ichi; Hosomi, Akira. *Heterocycles* (1998), 49, 85-88.
27. Leslie-Pelecky, D. L.; Bonder, M.; Martin, T.; Kirkpatrick, E. M.; Zhang, X. Q.; Kim, S.-H.; Rieke, R. D. *IEEE Transactions on Magnetics* (1998), 34(4, Pt.1), 1018-1020.
28. Talukdar, Sanjay; Nayak, Sandip K.; Banerji, Asoke. *J. Org. Chem.* (1998), 63(15), 4925-4929.
29. Hojo, Makoto; Yoshizawa, Junji; Funahashi, Yoshihiro; Okada, Ryo; Nakamura, Shin-Ya; Tateiwa, Jun-Ichi; Hosomi, Akira, *Heterocycles* (1998), 49, 85-88.
30. Wu, Tse-Chong; Xiong, Heping; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 55 (17), 5045-5051 (1990).
31. Pryor, Lara; Kiessling, Anthony. *Am. J. Undergraduate Res Vol. 1* 2002.
32. T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* 1977, 353 – 356.
33. S. T. Ioffe, A. N. Nesmayanov, *Methods of Elemento-Organic Chemistry, Vol. 2*, North Holland, Amsterdam 1967.
34. M. Gomberg, L. H. Cove, *Ber.* 1906, 39, 3274-3297. [35] H. S. Pink, *J. Chem. Soc.* 1923, 123, 3418-3420.
35. Krause, E.; Weinberg K., *Ber.* 1929, 62, 2235-2241.
36. E. St. John, N. St. John, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1936, 55, 585-588.
37. H. Normant, *C. R. Acad. Sci.* 1954, 239, 1510.
38. Burns, T. P.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 4141-4143.

Anúnciese en

Ingenierías

Informes:
Tel: (52) (81) 8329-4020 Ext. 5854
Fax: (52) (81) 8332-0904
Correo Electrónico: fjelizon@ccr.dsi.uanl.mx
Página en Internet:
<http://ingenierias.uanl.mx>