

Metales activados de Rieke

Parte II. Síntesis de Zn*, Cu*, Al*, In* y Ni* y de compuestos orgánicos y organometálicos

Luis Ángel Garza Rodríguez, Boris I. Kharisov,
Facultad de Ciencias Químicas UANL
lagr199@yahoo.com, bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx
Ubaldo Ortiz Méndez
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica UANL
uortiz@ccr.dsi.uanl.mx

RESUMEN

En este artículo de revisión se describen las diferentes rutas para la formación de metales activados de Rieke, en particular Zn, Cu*, Al*, In* y Ni*. Se describe también la síntesis de compuestos orgánicos y organometálicos obtenidos mediante estos metales.*

PALABRAS CLAVE:

Metales de Rieke, activación, carbociclos fusionados, adición oxidativa, síntesis organometálica.

ABSTRACT

In this review article, different routes for formation of activated metals, in particular Rieke zinc, copper, aluminium, indium, and nickel, are described. The synthesis of organic and organometallic compounds obtained from these metals is also described.

KEYWORDS:

Rieke metals, activation, fused carbocycles, organic synthesis, oxidative addition, organometallic synthesis.

INTRODUCCIÓN

En los últimos 10 años, Rieke y colaboradores han realizado considerables descubrimientos acerca de las rutas de síntesis de compuestos como, las Spiro γ -lactosas y Spiro δ -lactosas, debido a la significativa actividad biológica que exhiben. Una de las aportaciones más importantes del empleo de los metales de Rieke en las reacciones de producción de compuestos, ha sido el incremento en la cantidad de alternativas sintéticas, variando, por ejemplo; los reactivos precursores, las condiciones de síntesis (composición de la atmósfera, la temperatura, el tiempo, etc.), entre otros logramos incrementar los rendimientos (por ejemplo; la síntesis de los polifenilcarbinos se incrementa de un 25% a un 46%) e inclusive llegar a producir compuestos que no habían podido ser sintetizados hasta ahora.



Reuben D. Rieke



La primera parte de este artículo se publicó en Ingenierías No. 26.

Tabla I. Sistemas reaccionantes empleados para la síntesis de reactivos dieno-magnesio.

Reactivos		Condiciones	Productos
Mg*	a) (E,E)-1,4-difenil-1,3-butadieno	THF, temp. ambiente	Correspondientes complejos de (2-butano-1,4-diil)magnesio
	b) 2,3-dimetil-1,3-butadieno		
	c) Isopreno		
	d) 2-fenil-1,3-butadieno		

PREPARACIÓN DE 1,3-DIENO-MAGNESIO

La preparación de los reactivos 1,3-dieno-magnesio mediante el uso de metales de *Rieke* tiene una amplia aplicación en la síntesis de compuestos orgánicos, tales como, carbociclos fusionados, β , γ -cetonas insaturadas, 3-ciclopentanoles, Spiro γ -lactonas, Spiro δ -lactosas, γ -lactamas y carbociclaciones.

Los sistemas de reacciones que comprenden la preparación de los reactivos dieno-magnesio son los siguientes (Tabla I):

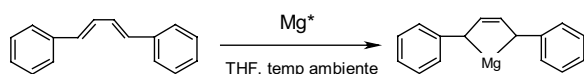
Tabla II. Reacción de 1,4-difenil-2-buteno-1,4-diil magnesio con algunos electrófilos.

Reactivo	Electrófilo	Producto	Rendimiento (%)
1,4-difenil-2-buteno-1,4-diil magnesio	Br(CH ₂) ₄ Br		40
	Cl(CH ₂) ₄ Cl		51
	Br(CH ₂) ₃ Br		65
	Cl(CH ₂) ₃ Cl		81
	Br(CH ₂) ₂ Br		-
	Cl(CH ₂) ₂ Cl		59
	BrCH ₂ Br		-
	ClCH ₂ Cl		76
	CH ₃ (CH ₂) ₂ Br		93
	Me ₂ SiCl ₂		66

CARBOCICLIZACIÓN DE COMPUESTOS DIHALORGÁNICOS CON (1,4-DIFENIL-2-BUTENO-1,4-DIIL) MAGNESIO

Las reacciones de carbociclización pueden llevarse a cabo mediante la reacción de 1,4-difenil-2-buteno-1,4-diil magnesio con electrófilos tales como 1,n-dibromoalcanos, obteniéndose una ciclación o una reducción del electrófilo (dependiendo del dibromuro inicial). La Tabla II ejemplifica algunas de las reacciones de este tipo.

La síntesis de 1,4-difenil-2-buteno-1,4-diil magnesio se lleva a cabo mediante la reacción de (E,E)-1,4-difenil-1,3-butadieno con Mg*, ver esquema (1):



(1)

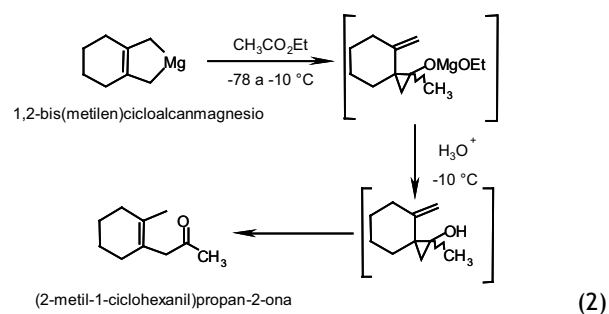
Este tipo de reacciones genera carbociclos de tres, cinco y seis miembros, las ciclaciones son siempre estereoselectivas y completamente regioselectivas.

Recientemente se ha sintetizado 1,4-difenil-2-buteno-1,4-diil bario, el cual, exhibe una reactividad superior a la de su contraparte dieno-magnesio.¹

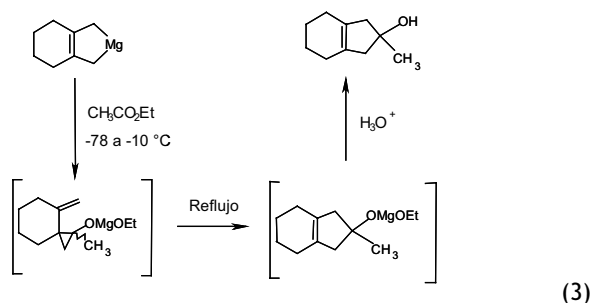
SÍNTESIS DE CARBOCICLOS FUSIONADOS, β , γ -CETONAS INSATURADAS Y 3-CICLOPENTANOLES

Los carbociclos fusionados pueden ser obtenidos mediante la reacción de los dieno magnesio con ésteres carboxílicos, mediante el debido control de la temperatura, además de obtenerse las β , γ -cetonas insaturadas.²

En el esquema (2) se ejemplifica el procedimiento para llevar a cabo la síntesis de las β , γ -cetonas insaturadas.



Si el intermediario que se produce de la reacción del dien magnesio, 1,2-bis(metilen)cicloalcan magnesio, con acetato de etilo, se somete a reflujo seguido de acidificación, se obtiene el biciclo fusionado enol 2,3,4,5,6,7-hexahidro-2-metil-1H-inden-2-ol, en el esquema (3) se ilustra la reacción.



Incorporando lactosas como agentes electrófilos se obtienen β,γ -cetonas alcohólicas insaturadas así como ciclopentanoles que contienen alcoholes primarios y terciarios. En la tabla III se ilustran diferentes reacciones para la producción de ciclopentanoles empleando los reactivos dieno-magnesio.

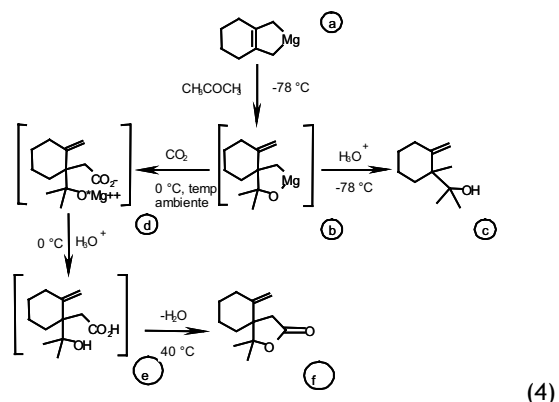
La síntesis de spiro γ -lactonas mediante el uso de complejos de coordinación, por ejemplo, los complejos dien magnesio preparados mediante las técnicas de *Rieke*, proporcionan la ventaja principal de llevar a cabo la síntesis de las spiro γ -lactonas, lactosas, dispiro lactosas, alcoholes terciarios mediante una reacción directa, es decir, en un solo paso, incluso se pueden sintetizar los 1,2-dioles desde los correspondientes reactivos conjugados dien magnesio. El esquema (4) muestra la reacción correspondiente a este tipo de productos.

Como se puede observar, la reacción del 1,2-bis(metilen)ciclohexano magnesio (a) con acetona a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ resulta en el aducto 1,2 (a), la acidificación del aducto 1,2 a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ produce el alcohol terciario (b), si el aducto 1,2 (a) se calienta a $0\text{ }^\circ\text{C}$ en la presencia de un agente electrófilico como el

Tabla III. Biciclos fusionados obtenidos bajo reflujo.

Dieno	Éster	Producto	Eficiencia
	CH_3COOEt		91
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOEt}$		96
	PhCOOEt		55
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOEt}$		59
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOEt}$		74

CO_2 , reacciona inmediatamente dando una sal de magnesio y un ácido γ -hidroxo (d), después de una hidrólisis ácida y un calentamiento suave, se obtiene la spiro γ -lactona 4,4-dimetil-6-metilén-3-oxaspiro[4.5]decan-2-ona (f).

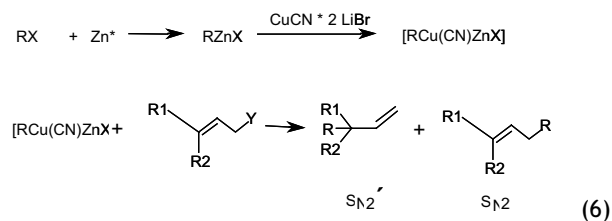


PREPARACIÓN DEL ZINC DE RIEKE

Haciendo referencia a la tabla II, de la parte I (Ingenierías: VIII.26), en la que brevemente se explican varios métodos para la síntesis de polvos activados de Zinc de *Rieke*, en esta sección se desarrollará de forma más completa la metodología mediante la cual se lleva a cabo la preparación de los polvos activados de Zinc de *Rieke*.

Se obtienen las di-cetonas de sus correspondientes bromuros y yoduros di organozinc. La reacción de los haluros de alilo con los cupratos formados de la transmetalación de los reactivos organozinc forman compuestos con una elevada regioselectividad, proporcionando un mecanismo S_N2' con altos rendimientos.

Por ejemplo las reacciones de $RZnX$ con haluros alílicos mediados por $CuCN \cdot 2LiBr$, ver (6):



Los reactivos organozinc pueden ser también transmetalados con paladio resultando en compuestos organopaladio que son utilizados en reacciones con haluros alílicos y vinílicos, obteniéndose productos “cross-coupled”. También pueden obtenerse los compuestos organoníquel mediante técnicas de transmetalación.

El Zinc de *Rieke* tiene diversos usos en la síntesis orgánica como, por ejemplo, la reacción del yoduro de alquilo a temperatura ambiente produce una ciclación intramolecular, ejemplo de este tipo de reacción se puede citar: la ciclación intramolecular de las enonas para formar anillos de cinco y seis miembros, se requieren de 50 min a 48 h a temperatura ambiente,³ generación de reactivos haluro heteroarilzinc (por ejemplo, la formación de la halo piridinazinc, la cual es formada por la interacción del zinc de *Rieke* con bromo o yodopiridina a temperatura ambiente⁴), producción de bromuros de alquilzinc terciarios y secundarios a temperatura ambiente,⁵ es un logro significativo, en el caso de la síntesis del bromuro de alquilzinc terciario debido, a que no se ha podido realizar mediante otras técnicas.

Se ha reportado la síntesis de un polvo metálico de zinc más reactivo, el cual ha sido obtenido mediante la reducción de cianuro de zinc empleando naftaleno o bifenilo como agente acarreador de electrones; esta nueva forma de zinc de *Rieke* reacciona con los cloruros de alquilo bajo condiciones suaves y con tolerancia a la presencia de ciertos grupos funcionales, tales como nitrilos, y amidas terciarias.⁶

COMPUESTOS ORGANOCOBRE

La síntesis de reactivos organocobre para formar diversos compuestos ha tenido un crecimiento enorme en las décadas pasadas. La preparación de estos reactivos organocobre resultaba de la siguientes reacciones:

- El cobre proveniente del material “copper bronze” se hace reaccionar con un yoduro de arilo de forma tal que se sintetiza el compuesto di-arílico,⁷⁻⁹ estas reacciones son llevadas a cabo en tubos sellados a temperaturas entre 100–300°C durante horas o días.
- Mediante la transmetalación de reactivos organometálicos con sales de Cu(I). Algunos ejemplos de compuestos organometálicos utilizados en estas reacciones son: compuestos organolitio y reactivos de Grignard, sin embargo, se presentaba la desventaja de tener límites respecto a los diferentes grupos funcionales.
- Mediante la síntesis de un reactivo metálico cero-valente altamente activo (Cobre de Rieke), esto se lograba haciendo reaccionar el polvo activado de cobre con compuestos haluro orgánicos¹⁰⁻¹⁹ mediante reacciones de adición oxidativa directa. Estos polvos metálicos de cobre pueden incorporar grupos funcionales, tales como, alílicos, nitrilos, cloruros, fluoruros, epóxidos y cetonas.

BREVE HISTORIA DEL DESARROLLO DEL COBRE DE RIEKE

1.- El método de preparación del cobre de *Rieke* comenzó con la reducción de sales anhidras de cobre, por ejemplo, yoduro cuproso; las cuales se mezclaban con una cantidad estequiométrica de potasio metálico y 10 % base molar de naftaleno, se dejaba la mezcla en reflujo con DME en condiciones de atmósfera de Argón durante un período de 8-12 h a temperatura ambiente.

Después de realizar pruebas se concluyó que el método mencionado producía una especie de cobre mucho más reactiva que el cobre ordinario, pero presentaba la desventaja de no poder trabajar con este polvo de cobre activado a temperaturas lo suficientemente bajas, para producir la reacción de adición oxidativa y formar un compuesto

organocobre estable. Otra desventaja era la aglomeración que sufrían las partículas de cobre activado, debido al efecto de la sinterización ocasionada por la falta de agitación y al largo tiempo de estancia, con esta aglomeración de las partículas de metal activo se presentaba una disminución de la reactividad.

- 2.- Variando el agente reductor, de potasio a litio metálico, se encontró una disminución en el tiempo de preparación, pero el polvo de cobre activo resultó ser relativamente no-reactivo. El método mediante el cual se estandarizó la forma de medir si un polvo metálico activado era más reactivo que otro, fue mediante su capacidad de formar compuestos homoacoplados a partir de compuestos haluro-orgánicos.
- 3.- Comparado con los demás metales activados por el método de *Rieke*, el cobre sufre una sinterización, provocando la reducción de reactividad. Aparentemente, debido al excepcionalmente largo tiempo de reducción.
- 4.- Se encontró que la reacción de reducción de una especie compleja soluble de cobre (I), tal como, complejos de halo fosfinas de cobre (I), complejos de cianuro de cobre – haluro de litio ($\text{CuCN}\cdot n\text{LiX}$ [$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$]) y de 2-tienilcianocuprato de litio, reaccionando con una cantidad estequiométrica de naftalenuro de litio previamente formado, un disolvente etéreo, a una temperatura ambiente, en condiciones de atmósfera inerte y minimizando el tiempo de reducción, se obtenían especies más reactivas de cobre. Este procedimiento da lugar a una especie de cobre activado que no se aglomera al estar sin agitación. Esta nueva clase de cobre activado puede reaccionar bajo condiciones de adición oxidativa con grupos funcionales tales como haluros alquílicos y arílicos.

A continuación se presenta una exploración general de los reactivos que complejan al cobre.

LIGANTES FOSFINAS

En general, el ligante fosfina con la mayor tendencia donadora de electrones produce el polvo activado de cobre con mayor fuerza para llevar a cabo las reacciones de adición oxidativa, también el compuesto organocobre formado es en general más nucleofílico.

La serie de reactividad de los ligantes fosfina es el siguiente: $\text{P}(\text{NMe}_2)_3 > \text{PEt}_3 > \text{P}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3 > \text{P}(\text{ciclohexilo})_3 > \text{PBu}_3 > \text{PPh}_3 > \text{ligante "Diphos"} > \text{P}(\text{OEt})_3$.

Se observan variaciones en los rendimientos de las homoacoplaciones en función del haluro de alquilo, del ligante fosfina, de la temperatura, de la relación entre la cantidad del haluro de alquilo y la de cobre activado y de la forma en la cual el haluro de alquilo se añade al medio de reacción.

2-TIENILCIANOCUPRATO DE LITIO

Una alternativa a los ligante fosfina fue la utilización de 2-tienilcianocuprato de litio con lo cual, se demostró que se podía obtener cobre activo de sales de cobre que no contenían al grupo fosfina.

Una de las ventajas de utilizar este tipo de reactivos era la fácil purificación y aislamiento del producto. Se pueden preparar compuestos organocobre con grupos funcionales diversos tales como ésteres, nitrilos, cloruros, fluoruros, epóxidos y aminas.

CIANURO DE COBRE [$\text{CuCN}\cdot n\text{LiX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$)]

Al igual que la trifenilfosfina, el cobre activo formado por la reacción de la especie compleja $\text{CuCN}\cdot n\text{LiX}$, conduce a bajos rendimientos de productos homoacoplados cuando se emplean los bromuros de alquilo.

El cloruro y bromuro de litio produjeron resultados comparables respecto a la activación del cianuro de cobre al emplearse como agentes complejantes; se obtuvieron mejores rendimientos cuando se aplicaron 2 equivalentes de la sal de litio para solubilizar el cianuro de cobre ($n=2$), se empleó naftalenuro de litio preformado en la síntesis.

Se ha encontrado que el cobre activado mediante el ligante fosfina es más reactivo que el correspondiente obtenido del complejo de $\text{CuCN}\cdot n\text{LiX}$.

Las ventajas del uso de $\text{CuCN}\cdot n\text{LiX}$ son:

- a) El CuCN es una fuente estable de Cu(I) que no requiere de purificación y es económico (se ha comprobado que la pureza es importante cuando se involucra el Cu(I) en la formación

de cobre activo).^{20,21}

- b) El aislamiento es fácil y la pureza del producto es más alta que cuando se utilizan los ligante fosfinas fuentes de Cu(I), las sales de litio se remueven fácilmente durante trabajos en medio acuoso.

Los polvos de cobre activados obtenidos en base al CuCN, tiene una amplia tolerabilidad a grupos funcionales permitiendo la fácil formación de alcoholes altamente funcionalizados, β,γ -cetonas insaturadas y aminas con excelentes rendimientos.

UN ANIÓN FORMAL DE COBRE

La interacción de 2 equivalentes de naftalenuro de litio con un complejo de cobre (I), produce una especie de cobre altamente reactivo que se comporta químicamente como una disolución de un anión formal de cobre.^{22, 23} Se cree que una extensión de la investigación en el ramo del cobre cero-valente puede ser la reducción de Cu⁰ a Cu⁻¹ [$4s^1 3d^{10} + e^- = 4s^2 3d^{10}$] dando un anión de cobre con la “capa cerrada”.

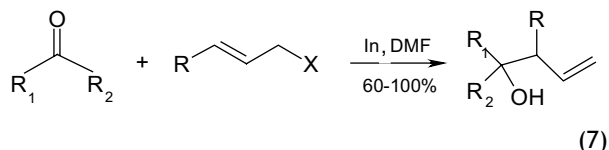
Por ejemplo, la reducción de CuI*PPh₃ con 2 equivalentes de naftalenuro del litio en THF a -108°C, produce una disolución homogénea. Este tipo de cobre reacciona de igual manera que los anteriormente mencionados, por ejemplo: mediante el mecanismo de adición oxidativa y 1,4 adición conjugada.

ALUMINIO DE RIEKE

Haciendo referencia a la tabla IIIn de la parte I (Ingenierías:VII.26), se describe brevemente el método de reducción de sales anhídras de aluminio. Se encontró que el Aluminio de *Rieke* ofrece ventajas en la formación de compuestos organometálicos, tales como, los haluros fenilaluminio (Ph₃Al₂I₃), partiendo de yodobenceno y bromobenceno en reflujo con xileno, los resultados obtenidos son de hasta un 100%. Efectuando una comparación con otros investigadores que han tratado de obtener el mismo tipo de reactivos organoaluminio se encuentra lo siguiente: Grosse²⁴ preparó el Ph₃Al₂I₃ haciendo reaccionar rebanadas delgadas de aluminio con yodobenceno a 100°C durante 44 h. Se obtuvieron rendimientos del 84%; el cloro y bromobenceno no reaccionaron bajo estas condiciones.

INDIO DE RIEKE

Comenzando en los años 70's, el Indio empezó a tomar importancia en las transformaciones organometálicas. Los primeros en reportar el uso del indio en síntesis orgánica fueron *Rieke* y colaboradores en 1975.²⁵ *Butsugan* et. al. investigó el uso de indio en reacciones de alquilación,²⁶ esquema (7), de cetonas y aldehídos con haluros de alilo en disolventes orgánicos y atmósfera inerte:



Chan y colaboradores demostraron el atractivo de las reacciones de adición de alilindio a compuestos carbonilo llevadas a cabo en agua, sin el uso de atmósfera inerte o disolventes libres de agua.²⁷

Se han reportado varios intentos de preparar reactivos organoindio pero con resultados muy pobres, por ejemplo, *Schumb* y *Crane* intentaron hacer reaccionar indio metálico con varios haluros de alquilo sin éxito, solo con yoduro de metileno ocurrió reacción.²⁸ *Deacon* reportó la reacción de indio metálico con C₆F₅I,²⁹ *Gynane* et al. reportó la reacción de bromuros y yoduros de metilo, etilo y propilo con indio metálico.³⁰ Sin embargo, las reacciones son lentas y requieren de 1-5 días para completarse dando mezclas de R₂InX y RInX₂.

La reducción de la sal de indio (InCl₃ anhidro) llevadas a cabo con potasio metálico en condiciones de reflujo en xileno conduce a la producción de polvos activos de Indio de *Rieke*.³¹ Los disolventes etéreos no funcionan, el tiempo de reducción varía entre 4 y 6 h.

NÍQUEL DE RIEKE

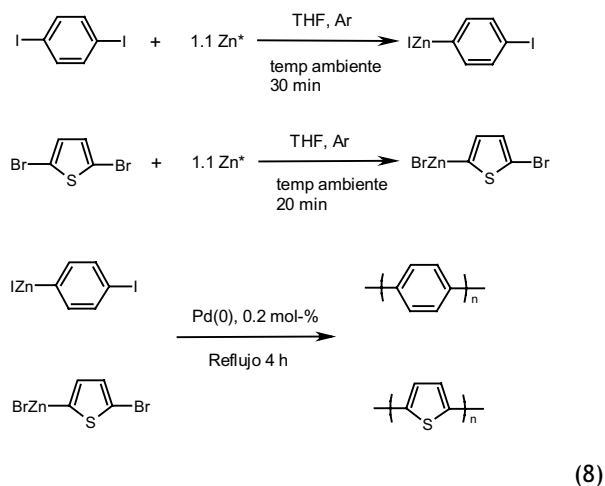
El procedimiento mediante el cual se obtienen los polvos metálicos reactivos, se llevan a cabo mediante la reacción de una sal anhidra de níquel en DME durante 12 h a temperatura ambiente en presencia de litio metálico y una pequeña cantidad de naftaleno (10%-mol).³²⁻³⁷

El bromobenceno y el yodobenceno reaccionan con el Níquel de *Rieke* a 85°C para dar el correspondiente producto bifenilo con buenos rendimientos. El níquel de *Rieke* demostró ser

útil en la deshalogenación de dihaluros vecinales, en la conversión de polihaluros bencílicos a las correspondientes oleofinas vía un intermediario dihaluro vecinal y en la homoacoplación de haluros bencílicos a temperatura ambiente entre otros.

SÍNTESIS DE POLÍMEROS ESPECIALIZADOS Y NUEVOS MATERIALES

La formación de poliarilenos, tales como, *para*-fenilenos (PPP) y politiofenos (PTh), se puede llevar a cabo mediante la reacción de metales activos de *Rieke* y haluros orgánicos tales como Zinc de *Rieke* con dihaloarenos o con dihalotiofenos, ver esquema (8).

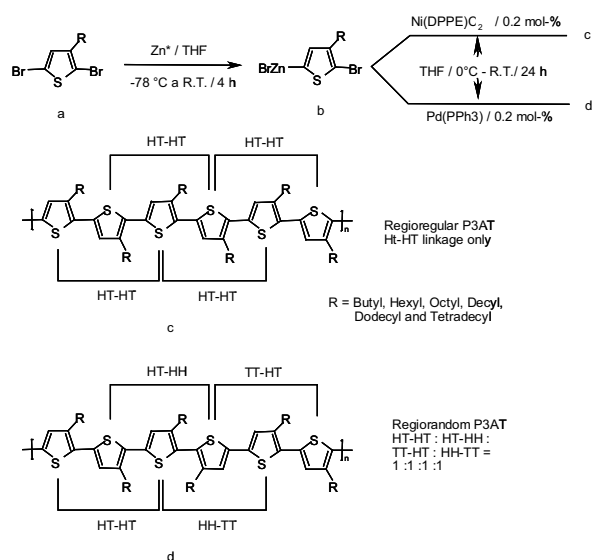


Esta reacción se lleva a cabo mediante la inclusión de una pequeña cantidad de un catalizador de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3$ en una proporción de alrededor de un 0.2 mol.%, las ventajas del uso del Zinc de *Rieke* son:

- 1) su selectividad por los dihaloarenos,
- 2) la utilización de condiciones suaves,
- 3) el uso de pequeñas cantidades del catalizador y
- 4) altos rendimientos en la obtención del polímero.

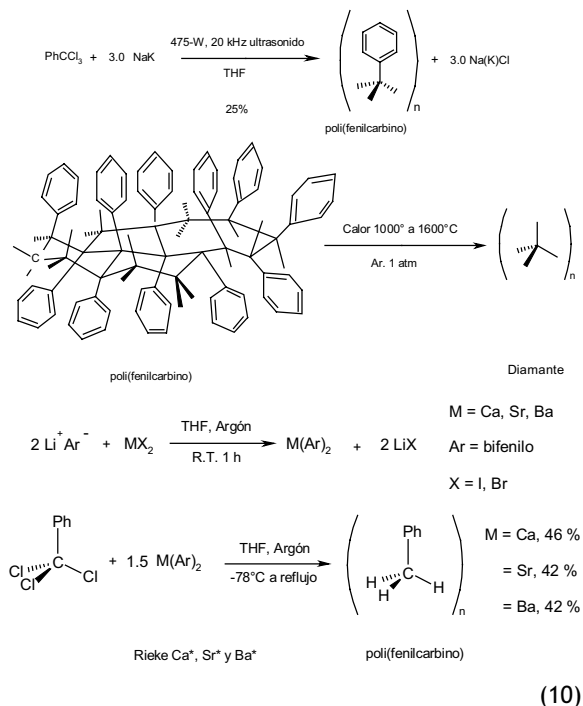
SÍNTESIS REGIOCONTROLADA DE POLI(3-ALQUILTIOFENOS)

Las siguientes reacciones de los polímeros que contienen derivados del tiofeno, esquema (9), han sido reportadas.



SÍNTESIS DE POLIFENILCARBINOS MEDIANTE Ca^* , Sr^* , Ba^* DE RIEKE

Los polifenilcarbinos son los precursores en la producción sintética de los diamantes, se sintetizan, normalmente, como se muestra en la parte superior del esquema 1-10.



Como se puede observar, en esta reacción es necesario emplear condiciones de agitación ultrasónica, además es necesario trabajar con mezclas de sodio y potasio metálicos en THF, obteniéndose resultados alrededor del 25%.

Mediante la reacción entre los metales activos de Rieke (Ca*, Sr*, Ba*) y α,α,α -triclorotolueno en THF, a una temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se lleva a cabo la formación de polifenilcarbino con rendimientos de alrededor del 42-46%, la síntesis no requirió del uso del ultrasonido.³⁸

USOS DE METALES DE RIEKE EN SÍNTESIS ORGÁNICA

Se han realizado estudios sobre el uso de los metales de Rieke en la reducción de compuestos nitroarenos a sus correspondientes compuestos azo,³⁹ utilizando Mg*, Zn* y Al* en una relación molar 1:2 (nitro compuesto: M*); en contraste, los metales Mg, Zn y Al, disponibles comercialmente, resultaron ser inertes frente a la reducción de estos compuestos.

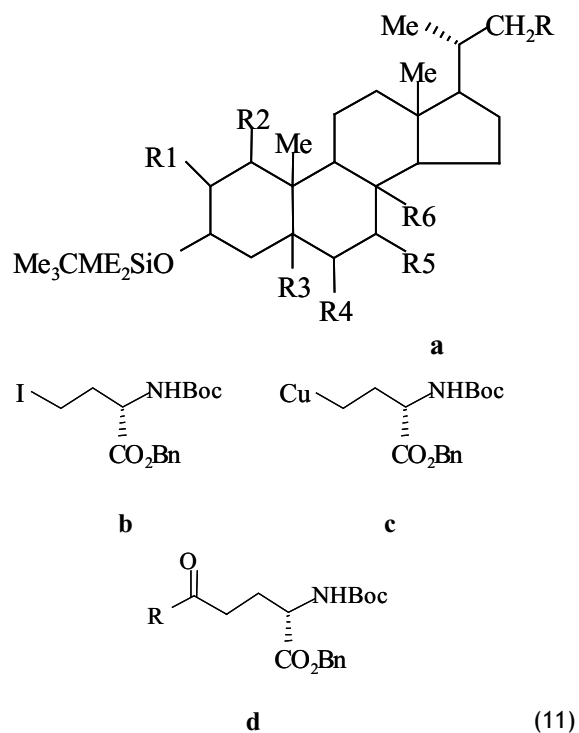
En el área farmacológica el uso de los metales de Rieke tiene participación en la preparación de compuestos para el tratamiento de enfermedades como el SIDA.⁴⁰

El Mn* se utiliza en la preparación de compuestos organomanganeso mediante reacciones de adición oxidativa directa; las reacciones de sulfonatos y fosfatos bencílicos con manganeso de Rieke facilita la formación de estos compuestos, los cuales toman parte en reacciones de "cross-coupling" con una variedad de electrófilos tales como, cloruros ácidos, aldehídos y cetonas.⁴¹

El Mn* de Rieke promueve reacciones de haluros alquílicos con electrófilos como cloruros de acilo, aldehídos y cetonas, obteniéndose productos de alquilación, tales como; los N-Haloalquil-N-aliltosilamidas son transformados mediante ciclación en derivados piperidina y piperidina con altos rendimientos.⁴² A través de la reacción de bromuros alquílicos con Mn* de Rieke, es posible obtener compuestos bromuro organomanganeso bajo condiciones moderadas de síntesis.⁴³

El metal activo Cu* de Rieke reacciona con el 22-bromoesteroide (a) para dar lugar al correspondiente cupriesteroide.⁴⁴

El tratamiento de los derivados ioduro del ácido glutámico (b) [Boc = Me₃CO₂C, Bn = bencilo] con cobre de Rieke a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, forma el compuesto funcionalizado alquilcobre (c), α -amino ácido γ -anión equivalente, el cual reacciona *in situ* con cloruros ácidos RCOCl (R = Ph, Me, n-C₅H₁₁, ciclopentil, 2-furilo) a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ para dar la cetona (d).⁴⁵ Ver esquema (11).



(11)

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 presenta muy buen número de ventajas tales como:

1. Se obtienen compuestos que no pueden ser sintetizados mediante ninguna otra técnica debido a restricciones inherentes a los compuestos con los cuales se está trabajando, por ejemplo; ciertos grupos funcionales son reactivos a los compuestos organolitio de tal forma que es imposible obtener (en el caso específico) a través del proceso de transmetalación ciertos compuestos organozinc.
2. Algunas veces la formación de ciertos compuestos organometálicos se ve afectada, debido a que son

sensibles a las temperaturas en las cuales se llevan a cabo las reacciones de síntesis, de tal forma que es imposible formarlos, por ejemplo; la interacción del 3-halofenoxilpropano con reactivos de *Grignard* a temperatura ambiente o superior provoca la pérdida del grupo fenoxil generando ciclopropano, si el reactivo de *Grignard* se prepara mediante metales de *Rieke* se evita que lo anterior ocurra.

3. En general, la activación de los metales a través del método propuesto por *Rieke* ofrece ciertamente la posibilidad de obtener compuestos organometálicos de muchos de los metales (In, Al, Ni, Ca, Ba, Cu, Sr, Mg, Zn, etc), que de otra forma sería imposible de lograr.
4. El aumento en el rendimiento y la alta selectividad para la síntesis de una gran variedad de compuestos, hace de los metales de *Rieke* una herramienta de gran utilidad en el campo de la química orgánica y organometálica.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

1. Sell, M. S.; Rieke, R. D. Resultados aún no publicados. Mencionado en la referencia¹⁵.
2. Xiong, H.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 4415-4417.
3. Bronk, B. S.; Lippard, S. J.; Danheiser, R. L. *Organometallics* 1993, 12, 3340-3349.
4. T. Sakamoto, Y. Kondo, N. Murata, H. Yamanaka, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 5373-5374.
5. Hanson, M. V.; Brown, J. D.; Niu, Q. J.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 7205-7208.
6. Hanson, M.; Rieke, R. D. *Synth. Commun.* 1995, 25, 101-104.
7. Ullman, F. *Ann.* 1904, 332, 38.
8. Fanta, P. E. *Chem. Rev.* 1964, 64, 613.
9. Bacon, R. G.; Hill, H. A. *Proc. Chem. Soc.* 1962, 113.
10. Rieke, R. D.; Wehmeyer, R. M.; Wu, T. C.; Ebert, G. W. *Tetrahedron* 1989, 45, 443-454.
11. Ebert, G. W.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4482-4488.
12. Wehmeyer, R. M.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 4513-4516.
13. Wu, T. C.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 6753-6756.
14. Wu, T. C.; Wehmeyer, R. M.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 5057-5059.
15. Wehmeyer, R. M.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1987, 52, 5056-5057.
16. Ebert, G. W.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 5280-5282.
17. Rieke, R. D.; Rhyne, L. D. *J. Org. Chem.* 1979, 44, 3445-3446.
18. Rieke, R. D.; Kavaliunas, A. V. K.; Rhyne, L. D.; Frazier, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 246-248.
19. Rieke, R. D. *CRC Critical Reviews in Surface Chemistry* 1991, 1, 131-136; *Science* 1989, 1260-1264.
20. Whitesides, G. M.; Fisher, W. F.; SanFilippo, J.; Basche, C. M.; House, H. O. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4871-4882.
21. Lipshutz, B. H.; Whitney, S.; Kozolowski, J. A.; Breneman, C. M. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4273-4276.
22. Stack, D. E.; Klein, W. R.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3063-3066.
23. Rieke, R. D.; Dawson, B. T.; Stack, D. E.; Stinn, D. E. *Synth. Commun.* 1990, 20, 2711-2721.
24. Grosse, A. V.; Mavity, J. M. *J. Org. Chem.* 1940, 5, 106-121.
25. Rieke, R. D.; Chao, L. C. *J. Org. Chem.* 1975, 40, 2253-3355.
26. S. Araki, N. Katsamura, K. Kawasaki, Y. Butsugan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1991, 53, 499-504.
27. T. H. Chan, C. J. Li, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 7017-7020.
28. Schumb, W. C.; Crane, H. I. *J. Am. Chem. Soc.* 1938, 60, 306-308.
29. Deacon, G. B.; Parrot, J. C. *Austral. J. Chem.* 1971, 24, 1771-1779.

30. Gynane, M. J. S.; Waterworth, L. G.; Worrall, I. J. *J. Organomet. Chem.* 1972, 40, C9-C10.
31. Chao, L. I.; Rieke, R. D. *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 1975, 5, 165-173; *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 1974, 4, 373-378; *J. Org. Chem.* 1975, 40, 2253-2255.
32. Inaba, S.; Matsumoto, H.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Lett.* 1998, 23, 4215-4216.
33. Kavaliunas, A. V.; Taylor, A.; Rieke, R. D. *Organometallics* 1983, 2, 377-383.
34. Matsumoto, H.; Inaba, S.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1983, 48, 840-843.
35. Inaba, S.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 2451-2452.
36. Inaba, S.; Matsumoto, H.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 2093-2098.
37. Inaba, S.; Rieke, R. D. *Chem. Lett.* 1984, 25-28; *Synthesis*, 1984, 842-843; *Synthesis*, 1984, 844-845; *J. Org. Chem.* 1985, 50, 1373-1381; *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 155-156.
38. Rieke, R. D.; Chen, T.-A., *Chem. Mater.* 1994, 6, 576-577.
39. Sang Hyeun Pyo, Byung Hee Han, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 1995, 16, 181-183. <http://www/kcsnet.or.kr/publi/bul/bu95n2/bu95n2t23.html>.
40. Rodgers, J. D.; Johnson, B. L.; Wang, H.. *PCT Int. Appl.* (2000), 97 pp. US 6,462,037.
41. Kim, S.-H.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* (2000), 65(8), 2322-2330.
42. Burkhardt, E. R.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* 1985, 50, 416.
43. Kim, S.-H.; Hanson, M. V.; Rieke, R. D. *Tetrahedron Letters* (1996), 37(13), 2197-200.
44. Scherlitz-Hofmann, Ina; Boessneck, Ulrich; Schoenecker, Bruno. *Inst. Organische Makromolekulare Chemie.* (1996), (2), 217-22.
45. Jackson, R. F. W.; Wishart, N.; Wythes, M. J. *Dep. Chem.*, (1993), (3), 219-20.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



Simposio Internacional sobre

DURABILIDAD DEL CONCRETO

en honor al

Prof. Dr. Raymundo Rivera



12 y 13 de mayo de 2005
Monterrey, N.L. México.



INFORMES Y REGISTRO:
Instituto de Ingeniería Civil
Departamento de Tecnología del Concreto
Tel.: +52 (81) 83 52 49 69 Ext. 156
Fax: +52 (81) 83 76 04 77
E-mail: dtefic@fic.uanl.mx

CANMET