



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**ESTUDIO CATALÍTICO DE COMPUESTOS CATIONICOS  
DE RODIO (I) CON LIGANTES CARBENO  
N-HETEROCÍCLICOS FUNCIONALIZADOS  
CON UREA Y AMIDA**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A :**

**JULIETA ARÉVALO ARREOLA**

**ASESOR: DRA. MARÍA GUILLERMINA RIVERA MARTÍNEZ**

**CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2014**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ  
Jefa del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos la: Tesis

Estudio catalítico de compuestos catiónicos de rodio (II) con ligantes carbeno *N*-heterocíclico funcionalizados con urea y amida

Que presenta la pasante: Julieta Arévalo Arreola

Con número de cuenta: 406009209 para obtener el Título de: Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 17 de Junio de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M. en C. Bernardo Francisco Torres	
VOCAL	Dra. Esther Agacino Valdez	
SECRETARIO	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
1er. SUPLENTE	Dr. Fernando Ortega Jimenez	
2do. SUPLENTE	Q. Edna Berenice Zuñiga Zarza	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).



## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por nunca dejarme sola.

A mis padres Hilario Arévalo y Julieta Arreola por su inagotable amor e incondicional apoyo a lo largo de esta travesía.

A Guille por su infinita paciencia, apoyo y cariño; por enseñarme que no hay límites, que lo que me proponga lo puedo lograr y sólo dependerá de mí.

A Miguel por todo su cariño ilimitado, por permitirme soñar y crecer a su lado.

A Eli por su sincera amistad y todo lo que implica esa pequeña palabra.

Al proyecto PAPIIT (IN217011) por el apoyo otorgado para poder realizar este trabajo.

A la Dra. Rivera Martínez por la asesoría y dirección en el trabajo de investigación.

A la Universidad Autónoma Nacional de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por ser mi casa y el soporte institucional de lo que hoy soy profesionalmente.

A todas aquellas personas que de alguna u otra forma colaboraron o participaron en la realización de éste trabajo, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.



*La Ciencia siempre se equivoca. Nunca resuelve un problema sin crear otros diez.*

George Bernard Shaw

A mis padres, el mejor regalo de Dios.

A Ceci y Tania mis hermanas, confidentes y mejores amigas.



# ÍNDICE

<b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b> .....	<b>i</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
2.1 GENERAL .....	4
2.2 PARTICULARES.....	4
<b>3. ANTECEDENTES</b> .....	<b>5</b>
3.1 CARBENOS.....	5
3.1.1. <i>Carbenos de Fischer</i> .....	7
3.1.2. <i>Carbenos de Schrock</i> .....	7
3.1.3. <i>Complejos con carbenos N-Heterocíclicos (CNH)</i> .....	8
3.1.4. <i>Carbenos N-Heterocíclicos en catálisis</i> .....	10
3.2 COMPUESTOS DE RODIO .....	10
3.2.1. <i>Complejos de rodio catiónico</i> .....	11
3.3 HIDROSILILACIÓN .....	12
3.3.1. <i>Hidrosililación de cetonas <math>\alpha</math>, <math>\beta</math>-insaturadas</i> .....	13
3.4. FUERZAS INTERMOLECULARES .....	15
3.4.1 <i>Puente de hidrógeno</i> .....	17
<b>4. METODOLOGÍA</b> .....	<b>20</b>
4.1 GENERALIDADES .....	20
4.1.1. <i>Material y Equipo</i> .....	21
4.2 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO SIN ADITIVOS .....	23
4.2.1 <i>Procedimiento Experimental</i> .....	23
4.3 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO CON ADITIVOS .....	25
4.3.1. <i>Procedimiento Experimental</i> .....	25
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>27</b>
5.1 GENERALIDADES .....	27
5.2 SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES .....	29
5.3 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO SIN ADITIVOS .....	32



---

5.4 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO CON ADITIVOS .....	34
5.5. ANÁLISIS GLOBAL.....	36
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>37</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>38</b>



## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ADN	Ácido desoxirribonucleico
$\text{AgSO}_3\text{CF}_3$	Triflato de plata
$\text{CDCl}_3$	Cloroformo deuterado
CNH	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
CO	Monóxido de carbono
COD	Ligante 1,5-ciclooctadieno
d	Doblete
dd	Doble de doble
DMSO	Dimetilsulfóxido
$\text{Et}_3\text{SiH}$	Trietilsilano
h.	Hora
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
Hz	Hertzio
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
KJ/mol	Kilojoules sobre mol (unidad de energía)
$\mu$	Momento dipolar
m	Multiplete
MHz	Megahertz
min.	Minuto
mL	Mililitro
m.p.	Materia prima
MT	Metal de transición



mm	Milímetros
NaBF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de sodio
p.	Productos
pi	Piridina
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
q	Quintuplete
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
s	Singulete
SCN <sup>-</sup>	Sulfocianuro
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Azufre
t	Triplete
THF	Tetrahidrofurano



# 1. INTRODUCCIÓN

Los objetivos de un catalizador son aumentar la velocidad de reacción y conseguir una alta selectividad. Los catalizadores utilizados en catálisis homogénea son generalmente complejos organometálicos que conducen a mayores rendimientos químicos y generalmente más selectivos que los utilizados en catálisis heterogénea [1, 2].

Hoy en día existe una gran expectativa sobre el estudio de nuevos catalizadores en el área química, ya que en la industria casi un 90% de los procesos utilizados los emplean [3]. La investigación de nuevas tecnologías se traduce en encontrar aquellos productos que sean más activos y selectivos, sin olvidar el fin económico que esto conlleva.

Como parte del proyecto “Reconocimiento Molecular en Catálisis Homogénea” en el presente trabajo de tesis se plantea estudiar la reacción de hidrosililación de la *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona (cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada) catalizada con complejos de Rh (I) con fórmula general  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}]$  (COD es 1,5-ciclooctadieno y NHC es un carbeno de tipo *N*-heterocíclico) transformados a su forma iónica *in-situ*. Se emplearon tres ligantes carbeno *N*-heterocíclicos, dos funcionalizados con urea y amida, y otro no funcionalizado, éste con el objetivo de utilizarlo como experimento control (Figura 1). Con lo anterior, se busca favorecer las interacciones ligante-sustrato en el ciclo catalítico mediante puentes de hidrógeno, el experimento control servirá como indicativo de si esto se lleva a cabo o no.

Con el uso de los catalizadores en su forma iónica se pretende obtener una mayor actividad catalítica que con la forma neutra previamente estudiada por nuestro grupo de investigación [4]. La síntesis de los compuestos de rodio utilizados fue desarrollada previamente por Iveth Monroy dentro de éste grupo de investigación [54].

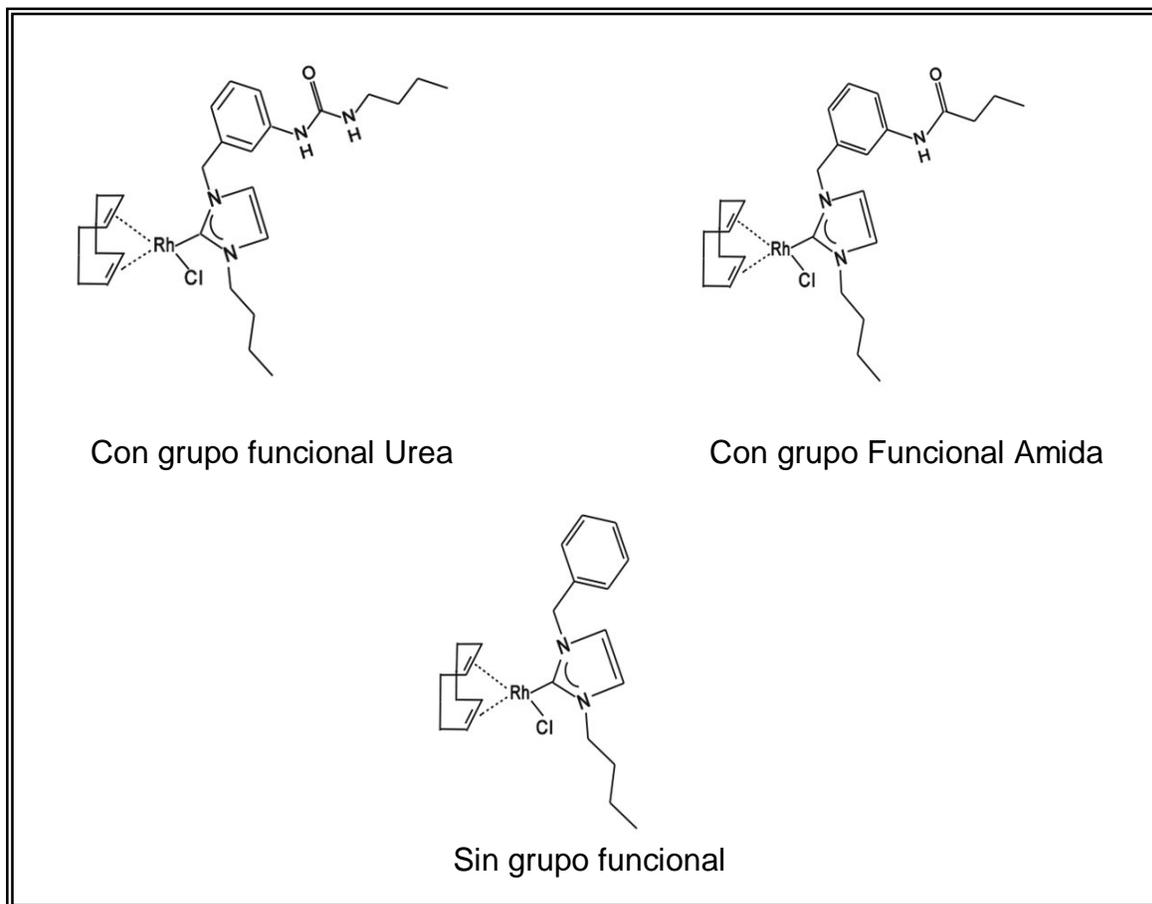


Figura 1. Complejos utilizados como catalizadores

La reacción de hidrosililación es un proceso catalítico ampliamente conocido, lo que facilitará el estudio del sistema. Adicionalmente, la reducción selectiva de un compuesto carbonil  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado a su correspondiente cetona saturada ha atraído mucho interés, en la industria éste tipo de reacciones se utilizan para la fabricación de gomas y elastómeros [3].

La elección de ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico (CNH) estuvo basada en lo reportado en la literatura, que describe la versatilidad, estabilidad y actividad catalítica que le confieren al metal al que se enlazan. De 1990 a la fecha se ha incrementado su estudio, surgiendo conceptos estructurales nuevos con varias



tendencias generales en el diseño de nuevos complejos con este tipo de ligantes [7, 8].

Se ha publicado que la velocidad y la selectividad de las reacciones con metales de transición en catálisis homogénea se ven afectadas al llevarse a cabo en medios iónicos [5, 6]. Por ello, se investigará qué tanto influye la adición de una sal, como tetrafluoroborato de sodio, en las interacciones ligante-sustrato.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GENERAL

Estudiar la actividad catalítica de hidrosililación de compuestos de rodio (I) con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico (funcionalizados con urea y amida) y trifenilfosfina mediante la preparación *in-situ* del catalizador iónico para compararlo con su análogo no funcionalizado y evaluar la influencia de los grupos urea y amida en el sistema catalítico mediante Resonancia Magnética Nuclear de Protón. Además, realizar un estudio catalítico que permita evaluar la influencia de un medio iónico mediante el uso de tetrafluoroborato para favorecer las interacciones ligante-sustrato.

### 2.2 PARTICULARES

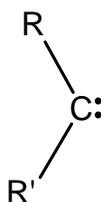
- Realizar reacciones catalíticas de hidrosililación de una cetona  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturada con tres catalizadores de rodio(I) (dos funcionalizados con grupos urea y amida y uno sin funcionalizar) en su forma catiónica preparada *in situ*, dándoles seguimiento mediante RMN  $^1\text{H}$  para evaluar la actividad catalítica.
- Separar los productos del medio de reacción y caracterizarlos por RMN  $^1\text{H}$  para evaluar la selectividad de las reacciones catalíticas.
- Analizar cada uno de los resultados obtenidos y determinar la influencia de los grupos amida y urea en el sistema.
- Realizar los experimentos catalíticos con los tres catalizadores mencionados en presencia de tetrafluoroborato de sodio para evaluar la influencia del medio iónico en las interacciones ligante-sustrato.



## 3. ANTECEDENTES

### 3.1 CARBENOS

Los carbenos son moléculas con un átomo de carbono divalente neutro (Figura 2). Generalmente son especies químicas inestables de tiempo de vida media corta [9]. Sin embargo, una forma de estabilizarlos es por coordinación a metales de transición [10].



[Figura 2] Representación esquemática de un carbeno.

Su estudio ha permitido entender diversos mecanismos en química orgánica y en el área de química inorgánica se han convertido en tema de creciente interés [11].

Los carbenos poseen ángulos de enlace entre  $100^\circ$  y  $150^\circ$  sugiriendo un estado de hibridación trigonal  $sp^2$ . Un carbeno con hibridación  $sp^2$  posee tres orbitales  $sp^2$  (baja energía) y un orbital  $p$  (alta energía) en los cuales se distribuyen los seis electrones, dando lugar principalmente a dos posibles configuraciones: 1) todos los electrones apareados, cada par ocupando uno de los orbitales  $sp^2$ ; 2) dos de los electrones quedan desapareados, uno en un orbital  $p$  y otro en un orbital  $sp^2$  y el resto de los electrones apareados en orbitales híbridos  $sp^2$ . Estas dos configuraciones tienen diferente multiplicidad que da lugar a los estados singulete y triplete y por ende a dos tipos de carbenos que explican los diferentes comportamientos experimentales. Éstos al coordinarse a metales de transición dan lugar a los carbenos Fischer y Schrock respectivamente [12].

La primera síntesis y caracterización de un complejo metal-carbeno fue hecha por Fischer y Maasböl en 1964 [13], llegando así a una completa revolución en el



campo de la química y la catálisis. Sin embargo, no fue hasta 1991 que se pudo describir la síntesis y caracterización del carbeno libre estable, el 1,3-di(1-adamantil)-2,3-dihidro-1H-imidazol-2-ilideno por Arduengo y col. [14]. Años después de la primera evidencia de complejos CNH con metales de transición descrito por Öfele y Wanzlick (1968) [15] y de los extensos trabajos de Lappert [16]. Este tipo de carbenos fueron los primeros aislados en forma estable; en los últimos años se han preparado una gran variedad de carbenos *N*-heterocíclicos estables [17, 18].

Los complejos metal-carbeno se pueden clasificar en varios grupos, en función de la capacidad del metal para aceptar electrones  $\sigma$  procedentes del ligante carbeno y de su capacidad de retrodonación al orbital  $p$  vacío del carbono carbenoide. De este modo, se podrían considerar cuatro tipos de complejos metal-carbeno en función de las propiedades electrónicas del fragmento metálico: (1) buen aceptor  $\sigma$  y buen retrodonador  $\pi$ ; (2) pobre aceptor  $\sigma$  y buen retrodonador  $\pi$ ; (3) buen aceptor  $\sigma$  y pobre retrodonador  $\pi$  y (4) pobre aceptor  $\sigma$  y pobre retrodonador  $\pi$ . Al primer tipo pertenecen los denominados carbenos de tipo Schrock, que se caracterizan por tener un enlace C=M fuerte y un carácter nucleofílico. En el segundo tipo se encuentran los catalizadores de Grubbs, empleados en reacciones de metátesis de olefinas, que también tienen carácter nucleofílico aunque presentan un enlace C=M más débil. Dentro del tercer grupo se encontrarían los carbenos electrófilos. Los complejos metal-carbeno de tipo Fischer y los resultantes de la reacción de carboxilatos de Rh(II) y Pd(II) con diazoalcanos son ejemplos típicos de carbenos pertenecientes a este grupo.

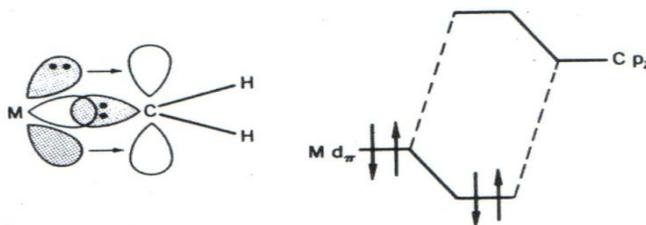
Los principales complejos carbeno con metales de transición son los carbenos tipo Fischer y carbenos tipo Schrock.



### 3.1.1. Carbenos de Fischer

Los complejos con carbenos de Fischer son generalmente compuestos de 18 electrones, de metales en bajo estado de oxidación, generalmente de los grupos 6-8, con sustituyentes en el ligante carbeno que contienen heteroátomos con pares de electrones libres (oxígeno, nitrógeno o azufre) o grupos arilo en el carbono carbénico. Además, están estabilizados por ligantes aceptores como carbonilos.

En los complejos con carbenos de Fischer (Figura 3), los orbitales  $nd$  son más bajos en energía y la diferencia con los  $2p$  del carbeno es grande, produciendo un solapamiento débil, con una retrodonación desde el metal al carbono carbénico poco eficiente. Ésta interacción es dominada por la componente  $\sigma$ , lo que conduce a una polarización con la carga positiva centrada en el átomo de carbono. Por tanto, éste posee cierta deficiencia de carga que le hace susceptible a ataques de nucleófilos y sus propiedades químicas son comparables con las de un carboxilo de éster [19].



[Figura 3] Enlace metal-carbeno en carbenos de Fischer.

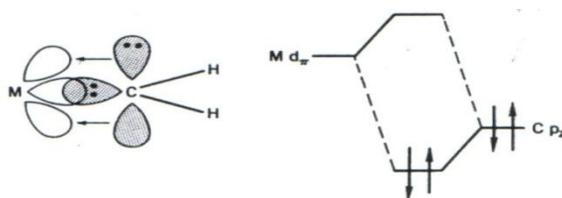
### 3.1.2. Carbenos de Schrock

Los complejos con carbenos tipo Schrock son normalmente compuestos deficientes de electrones, con metales de los primeros grupos en altos estados de oxidación, sin sustituyentes  $p$ -dadores en el ligante-carbeno y con ligantes no aceptores que crean un campo débil o moderado. Los complejos típicos de este



tipo son los de niobio, tántalo (V) y wolframio (VI) con ligantes como alquilos, halógenos, ciclopentadienilos y fosfinas [20].

La interacción de estos carbenos con el centro metálico se produce a través de dos enlaces (Figura 4), de simetría  $\sigma$  y  $\pi$  respectivamente, a los que ambos fragmentos contribuyen con un electrón cada uno, con lo que puede considerarse que existe un enlace doble  $M=C$  polarizado, con la carga negativa centrada en el fragmento carbénico, que presenta carácter nucleofílico [21].



[Figura 4] Enlace metal-carbénico de Schrock.

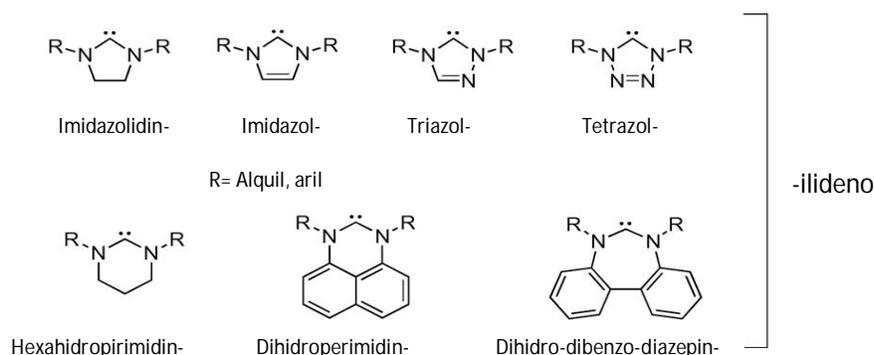
### 3.1.3. Complejos con carbenos *N*-Heterocíclicos (CNH)

Los complejos con carbenos *N*-heterocíclicos (CNH) se diferencian de los Fischer y Schrock en las características electrónicas de los ligantes CNH. Éstos son formalmente neutros, dadores de dos electrones que, a diferencia de los anteriores, se describen mejor como ligantes puramente  $\sigma$ -dadores, sin interacción  $\pi$  con el metal. Su capacidad  $\pi$ -aceptora es comparable a la de nitrilos y piridina. Pueden sustituir ligantes como aminas, éter o fosfinas en la esfera de coordinación.

La diferencia del tipo de enlace también se refleja en la reactividad de los complejos, que son resistentes a ataque nucleófilo y electrófilo en el carbono carbénico [22]. En cuanto a la química de coordinación, forman complejos con casi todos los metales de transición, tanto en altos como en bajos estados de oxidación [23].



Los CNH se comportan como excelentes donadores  $\sigma$ , constituyendo una alternativa a los ligandos más clásicos donadores de dos electrones en química de coordinación: fosfinas, aminas, iminas, éteres, tioéteres, etc. Dadas sus propiedades donadoras, se conocen complejos de CNH con metales alcalinos [24], alcalinotérreos [25], la inmensa mayoría de los MT (metales de transición) [26] e incluso lantánidos y actínidos [27]. Algunas formas generales de los carbenos *N*-heterocíclicos se muestran en la Figura 5.



[Figura 5] Formas generales de carbenos *N*-Heterocíclicos

La síntesis de complejos metálicos de CNH se puede realizar mediante 3 vías principalmente [28]:

- Reacción directa de carbeno con el precursor metálico.
- Reacción entre sal de azolio precursora del carbeno con una fuente metálica que contenga como ligante un anión suficientemente básico como para desprotonar dicha sal [29].
- Por transmetalación.



### 3.1.4. Carbenos *N*-Heterocíclicos en catálisis.

Los CNH coordinados a metales son más inertes que los complejos metal-carbeno tipo Fischer o Schrock [útiles para la transferencia de fragmentos  $CR_2$  ( $R =$  alquil, aril, alcoxi, etc.)] en reacciones de ciclopropanación o metátesis de olefinas, por lo que han sido usados como ligantes espectadores en reacciones catalíticas como metátesis [30], hidrogenación [31], ciclopropanación [32] y diversas reacciones de acoplamiento como las de tipo Heck [33], o Suzuki-Miyaura [34].

## 3.2 COMPUESTOS DE RODIO

El rodio es un metal escaso que comprende el 0.0001 ppm de la corteza terrestre y está asociado a la mena de platino. Sus estados de oxidación principales son I y III, otros estados de oxidación son raros. Es el metal más utilizado en catálisis homogénea, y el más extensamente empleado en hidrosililación. El estado trivalente es el más común, pero en catálisis el estado más importante es el monovalente.

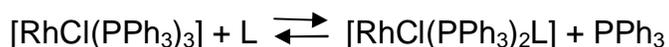
El Rh-(I) forma compuestos con geometría cuadrada, mientras que los compuestos de Rh-(III) son octaédricos generalmente [35]. Los complejos de Rh-(I) son numerosos, pero contienen casi exclusivamente ligantes  $\pi$ -aceptores que permiten estabilizar un estado de oxidación rico en electrones [36].

La mayoría de los complejos de Rh-(I) empleados en catálisis suelen contener ligantes fosfina y carbonilos o grupo hidruro. Según la bibliografía, cabe destacar dos complejos de Rh muy utilizados como catalizadores y como punto de partida para la obtención de otros complejos de rodio:

- 1)  $[RhCl(PPh_3)_3]$  (catalizador de Wilkinson), sintetizado a mediados de los años 60 a partir de  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  con trifenilfosfina en etanol [37]. Este complejo presenta una alta reactividad en disolución. Puede intercambiar muy fácilmente un ligante  $PPh_3$  por otro ligante neutro como pi (piridina), DMSO



(sulfóxido de dimetilo), MeCN (acetonitrilo), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, o incluso, por una molécula de casi cualquier tipo de disolvente orgánico (ecuación 3.1), siendo una buena base para la obtención de una larga lista de complejos de Rh [38].



### ECUACIÓN 3.1

También se puede intercambiar el Cl<sup>-</sup> por otros ligantes aniónicos (del tipo X<sup>-</sup>) haluros, H<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, N<sup>3-</sup>, etc.

- 2) [Rh(μ-Cl)(dieno)]<sub>2</sub> (dienes más utilizados: NBD= norbornadieno o COD= 1,5-cilcooctadieno) [39]. Se trata de un dímero en el que los dos iones de Cl<sup>-</sup> actúan de puente entre los dos átomos de rodio. Este complejo es muy utilizado para la obtención de complejos catiónicos del tipo [Rh(dieno)(L<sub>2</sub>)]X<sup>+</sup> o [Rh(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, donde L<sub>2</sub> puede ser o bien dos ligantes o un ligante bidentado. Los complejos que contienen ligantes bidentados son interesantes porque las propiedades quelantes suelen proporcionar mayor estabilidad y menos labilidad. Además, si son heterobidentados, es posible combinar el efecto de dos grupos ligante distintos.

#### 3.2.1. Complejos de rodio catiónico

Como se mencionó anteriormente, los complejos de rodio han atraído mucha atención como catalizadores eficaces en distintas reacciones catalíticas; en especial para la hidrosililación [40].

Existen diversos trabajos que manifiestan su capacidad catalítica en hidrosililación sobre todo en alquinos [41]; uno de ellos es el presentado por Ojima y col. que descubrieron que el RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> puede catalizar la hidrosililación de 1-alquino. El complejo neutro de rodio se ha conocido por dar (Z)-vinilsilano como producto principal a través de adición *trans* de Si-H al triple enlace carbono-carbono. En contraste con una gran cantidad de trabajo sobre el complejo neutro, la misma reacción catalizada por un complejo de rodio catiónico no ha tenido el mismo auge



[42]. Sin embargo hay reportes que demuestran que el carácter catiónico del complejo de rodio aumenta la estereoselectividad, opuesto a un homólogo neutro [43].

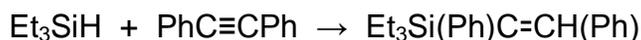
Los complejos catiónicos de rodio señalan características interesantes tanto en la reactividad como en la selectividad de alquinos y 1-alquenos respectivamente. En el caso de reacciones con cetonas catalizadas por complejos de rodio catiónico procede de manera selectiva para producir el correspondiente silileter. Finalmente se tiene que en hidrosililación de cetonas y aldehídos con éste tipo de catalizadores se obtendrán resultados más selectivos [44].

### **3.3 HIDROSILILACIÓN**

El enlace silicio-hidrógeno es más largo que el enlace C-H (148 frente a 105 pm de longitud de enlace), es más débil (299 frente a 338 kJ/mol de energía de enlace), y el átomo de silicio es considerablemente más voluminosos que el de carbono y su electronegatividad es menor. El compuesto de origen  $\text{SiH}_4$  se llama silano, es el monómero esencial de ésta familia y reacciona con diferentes sustratos insaturados.

La hidrosililación, también llamada sililación catalítica, describe la adición de H y un grupo sililo a compuestos orgánicos insaturados. Alquenos y alquinos dan alquil y vinil silanos; aldehídos y cetonas dan silil éteres.

La transformación catalítica representa un método importante para la preparación de compuestos orgánicos de silicio. Una transformación idealizada se ilustra mediante la adición de trietilsilano al difenilacetileno:



#### **ECUACIÓN 3.2**

La reacción es similar a la hidrogenación y a veces se emplean catalizadores similares para los dos procesos catalíticos. En la industria, el platino es el metal



que más frecuentemente se utiliza para la hidrosililación catalítica, pero diversos elementos del Grupo VIII B son también muy efectivos, tales como complejos con rodio, paladio y níquel que se han aplicado debido a la estereoselectividad, regioselectividad y/o enantioselectividad de esta reacción [45, 46].

Las reacciones de hidrosililación pueden iniciarse con luz UV a temperatura ambiente o con calor aplicado (temperaturas de reacción muy altas).

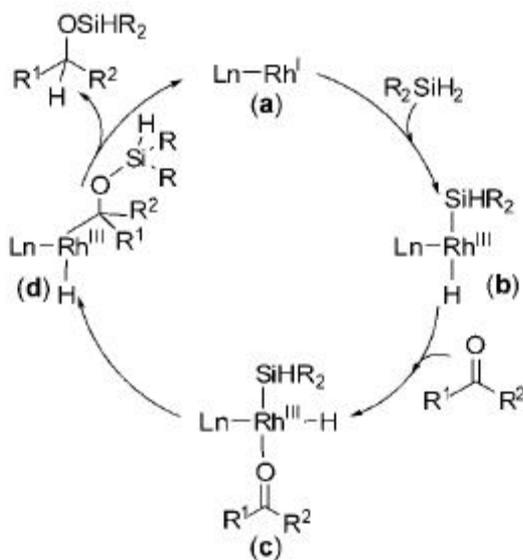
### 3.3.1. Hidrosililación de cetonas $\alpha$ , $\beta$ -insaturadas

En 1972, Nagai y Ojima descubrieron que  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (catalizador de Wilkinson) cataliza la hidrosililación de cetonas[47] y un año después, Kagan informó el primer ejemplo de una versión asimétrica de esta reacción [48].

Durante años, la hidrosililación asimétrica de cetonas catalizada por rodio se ha convertido en un objeto clásico de estudio en catálisis molecular, y el potencial de muchos ligantes quirales recién sintetizados ha sido probado con esta reacción de referencia [49].

Aunque se ha realizado extenso trabajo en el desarrollo de nuevos catalizadores selectivos de Rh para esta transformación, ha habido pocas investigaciones de su mecanismo. En 1975, Ojima *et al.* aislaron el producto de una adición oxidativa del catalizador de Wilkinson por trietilsilano,  $[(\text{PPh}_3)_2\text{RhH}(\text{SiEt}_3)\text{Cl}]$ , que se interpreta como la primera reacción intermediaria del ciclo catalítico [50].

También se observó que el rendimiento del producto dependía de la estructura del silano y obtuvieron productos de configuración absolutamente opuesta en hidrogenaciones o hidrosililaciones con el mismo catalizador. Lo anterior, sugirió un esquema mecanístico que está generalmente aceptado, y se conoce como el mecanismo de Ojima (Figura 6).



[Figura 6] Mecanismo propuesto por Ojima para hidrosililación de cetonas catalizadas por Rh.

La reacción de hidrosililación del mecanismo anterior consiste en los siguientes pasos fundamentales:

- i. *Adición oxidativa* del hidruro de silicio ( $R_2SiH_2$ )
- ii. *Insertión* del enlace múltiple C-O al enlace Si-Rh.
- iii. *Eliminación* reductiva para dar la formación del nuevo enlace Si-O.

La reducción selectiva de compuestos carbonil  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados a su correspondiente cetona o aldehído saturado por una gran variedad de agentes reductores ha atraído un gran interés [51]. De los procedimientos usados, la hidrosililación homogénea catalizada por metales o complejos con metales de transición ha servido como el único método efectivo. En primera instancia, Sadykh-Zade y Petrov [55] reportaron en 1959 que el ácido cloroplatínico catalizó la hidrosililación de cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas y aldehídos procediendo vía adición



1,4 para dar la correspondiente cetona saturada y aldehído después de la hidrólisis.

Yoshii [56] aplicó éste sistema a la reducción selectiva de esteres  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados en sistemas esteroidales. En 1972, se reportó brevemente que el clorotris(trifenilfosfina)rodio(I) catalizó la hidrosililación de cetonas y aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados con monohidrosilanos dando aductos 1,4 mientras que con dihidrosilanos daba aductos 1,2 con alta selectividad, los aductos 1,4 y 1,2 fueron hidrolizados para obtener los productos saturados y alcoholes alílicos respectivamente.

De acuerdo al trabajo presentado por Ojima, la regioselectividad de la hidrosililación de cetonas y aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados es gobernada por el tipo de hidrosilano empleado, cuando fue usado el trietilsilano o difenilsilano daba una mezcla de aductos 1,4 y 1,2. El trabajo de Ojima también indica que la selectividad de la adición 1,4 de monohidrosilanos es dependiente de la estructura del sustrato. El impedimento estérico en las posiciones del  $C^\alpha$  y el  $C^\beta$  parece causar un decremento de regioselectividad [51].

### **3.4. FUERZAS INTERMOLECULARES**

Las fuerzas atractivas entre moléculas, las llamadas *fuerzas intermoleculares*, son las responsables del comportamiento no ideal de los gases. Ellas juegan un papel importante también en los distintos estados de agregación de la materia (líquido, sólido o gas).

Las atracciones intermoleculares son más débiles que los enlaces covalentes porque no son el resultado de compartir pares de electrones entre átomos; es decir, son *interacciones no covalentes*, fuerzas de atracción que no son enlaces iónicos y que son diferentes de los enlaces covalentes. Las interacciones no covalentes entre moléculas (fuerzas intermoleculares) explican el punto de fusión, el punto de ebullición y otras propiedades.



- ☞ **Fuerzas ion-dipolo.** Es la fuerza que existe entre un ión y una molécula polar neutra que posee un momento dipolar permanente, las moléculas polares son dipolos que tienen un extremo positivo y un extremo negativo. Los iones positivos son atraídos al extremo negativo de un dipolo, en tanto que los iones negativos son atraídos al extremo positivo. La magnitud de la energía de la interacción depende de la carga sobre el ión ( $Q$ ), el momento dipolar del dipolo ( $\mu$ ), y de la distancia del centro del ión al punto medio del dipolo ( $d$ ).
- ☞ **Fuerzas de orientación o de Keeson (dipolo-dipolo)** Este tipo de interacción aparece solamente entre moléculas polares como el dióxido de azufre ( $SO_2$ ) o el monóxido de carbono ( $CO$ ). Además, son proporcionales a los valores de los momentos dipolares de las moléculas. Esta interacción se produce por las atracciones electrostáticas que se producen entre la zona cargada negativamente de una molécula y la positiva de otra, lo que provoca que las moléculas se vayan orientando unas con respecto a otras. Estas fuerzas siguen siendo débiles pero son más intensas que las fuerzas de dispersión.
- ☞ **Fuerzas de inducción (dipolo-dipolo inducido).** Donde una molécula polar induce un dipolo en otra molécula no polar; originándose, de esta forma, la atracción electrostática. Esta fuerza explica la disolución de algunos gases apolares como  $Cl_2$  en disolventes polares. Este tipo de fuerzas son las responsables de que estas sustancias puedan ser licuadas e incluso solidificadas. En movimiento constante la densidad electrónica alrededor de las moléculas o de los átomos producen dipolos instantáneos con una orientación determinada, pero de vida muy breve ya que un instante después el dipolo tiene la orientación contraria. Estos dipolos pueden inducir otra deformación en las moléculas contiguas y originan fuerzas de atracción entre ellas.

Las fuerzas ión-dipolo son importantes en líquidos iónicas.



- ☞ **Fuerzas ion-dipolo inducido.** Parecida a la anterior, pero el dipolo es previamente inducido por el campo electrostático del ion. Por ejemplo, la existencia de la especie ion triyoduro ( $I_3^-$ ), se explica con base a la interacción entre el yodo ( $I_2$ ) y el ion yoduro ( $I^-$ ).
- ☞ **Fuerzas de dispersión de London (dipolo instantáneo-dipolo inducido).** Son fuerzas intermoleculares atractivas, poco intensas, que se ejercen a distancias muy cortas entre moléculas y son las más débiles de todas las fuerzas de atracción. Son de origen eléctrico que pueden tener lugar entre dipolos instantáneos o inducidos. Las fuerzas de London aumentan rápidamente con el peso molecular, o en forma más apropiada con el volumen molecular y con el número de electrones polarizables.

### 3.4.1 Puente de hidrógeno

Es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno que está formando un enlace polar, tal como N—H, O—H, ó F—H, y un átomo electronegativo como O, N ó F. Esta interacción se representa de la forma siguiente:

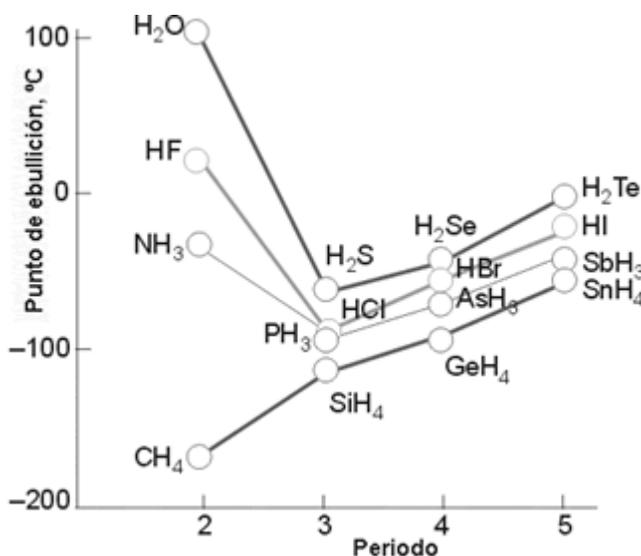


A y B representan O, N ó F; la línea de puntos representa el puente de hidrógeno.

La energía media de un enlace de hidrógeno es bastante grande para ser una interacción dipolo-dipolo (mayor de 40 KJ/mol). Esto hace que el enlace de hidrógeno sea una de gran importancia a la hora de la adopción de determinadas estructuras y en las propiedades de muchos compuestos.



Las primeras evidencias de la existencia de este tipo de interacción vinieron del estudio de los puntos de ebullición. Normalmente, los puntos de ebullición de compuestos que contienen a elementos del mismo grupo aumentan con el peso molecular. Pero, como se puede observar en la Figura 7, los compuestos de los elementos de los grupos 15, 16 y 17 no siguen esta norma. Para cada uno de los grupos, los compuestos de menor peso molecular ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ) tienen el punto de ebullición más alto, en contra de lo que se podría esperar en principio. Ello es debido a que existe algún tipo de interacción entre las moléculas en estado líquido que se opone al paso de estado de vapor. Esa interacción es el enlace de hidrógeno, y afecta a los primeros miembros de los grupos pues son los más electronegativos, y por ello el enlace X-H es el más polarizado, lo que induce la mayor interacción por puente de hidrógeno.



[Figura 7] Variación de los puntos de ebullición de los hidruros moleculares.

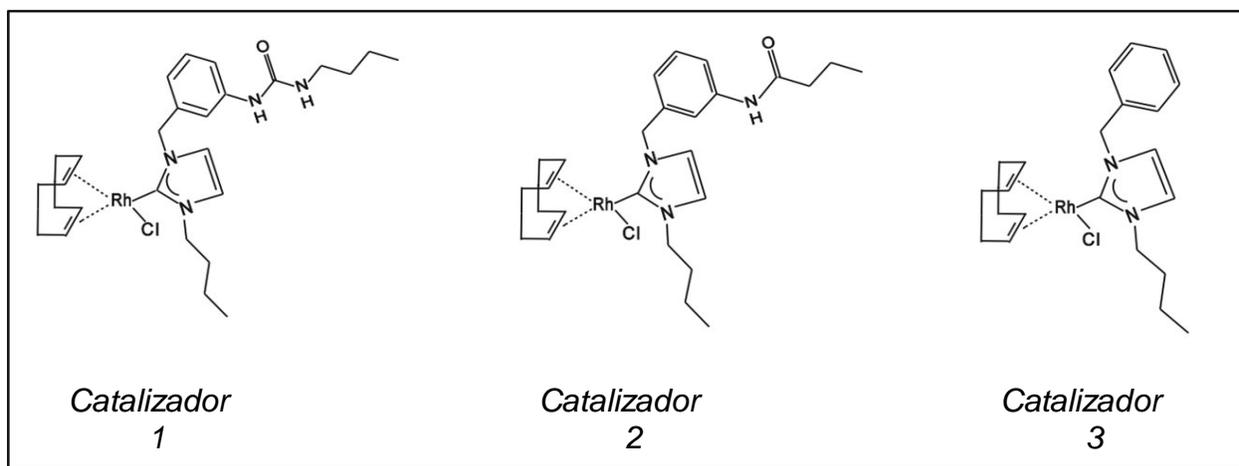


Los puentes de hidrógeno son especialmente fuertes entre las moléculas de agua y son la causa de muchas de las singulares propiedades de esta sustancia. Los compuestos de hidrógeno de elementos vecinos al oxígeno y de los miembros de su familia en la tabla periódica, son gases a la temperatura ambiente:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{HCl}$ . En cambio, el  $\text{H}_2\text{O}$  es líquida a la temperatura ambiente, lo que indica un alto grado de atracción intermolecular. Los puentes de hidrógeno juegan también un papel crucial en la estructura del ADN, la molécula que almacena la herencia genética de todos los seres vivos.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 GENERALIDADES

Se llevó a cabo la hidrosililación catalítica del compuesto *trans*-4-fenil-3-buten-2-ona (cetona insaturada) con trietilsilano, utilizando los catalizadores 1-3 (Figura 8) en su forma iónica preparada *in situ*, previamente sintetizados en el grupo y usados en este trabajo.



[Figura 8] Catalizadores estudiados

Se llevaron a cabo dos series de reacciones:

- 1) Reacciones catalíticas con el sistema iónico sin aditivos. Corresponden a las reacciones de hidrosililación de la cetona insaturada con trietilsilano utilizando los catalizadores 1-3 en forma catiónica preparada *in situ*.
- 2) Reacciones catalíticas con el sistema iónico con aditivos. Corresponden a las reacciones de hidrosililación de la cetona insaturada con trietilsilano utilizando los catalizadores 1-3 en forma



catiónica preparada *in situ* y adicionando como aditivo la sal tetraflouoroborato de sodio.

#### 4.1.1. Material y Equipo

- ∞ Los reactivos utilizados en las reacciones se obtuvieron de la compañía Sigma-ALDRICH. Los disolventes se adquirieron de Honey-Well grado HPLC con 99.9 % de pureza y los disolventes deuterados fueron de la compañía Sigma-Aldrich. La sílica-gel 60 (0.063-0.2 mm), se adquirió en la compañía Macherey-Nagel.
- ∞ El disolvente utilizado fué tetrahidrofurano seco (THF), para ello se colocó el disolvente a reflujo en presencia de sodio metálico, teniendo como indicador el cambio de color de la benzofenona de acuerdo a lo reportado por Perrin [53].
- ∞ Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno utilizando material tipo Schlenk en una línea de doble vacío/nitrógeno. Esta línea doble vacío/nitrógeno, consiste en un tubo de vidrio con varios puertos; donde uno de los tubos está conectado a un tanque de nitrógeno, mientras que el otro tubo está conectado a una bomba de vacío. La presión de la línea de nitrógeno se reguló con un manómetro y un burbujeador. Las llaves de paso, permiten seleccionar el vacío o la atmósfera de gas inerte, sin necesidad de colocar una línea independiente. Trabajar con éste método es útil para la manipulación de los reactivos sensibles al medio ambiente y llevar a cabo la reacción bajo atmósfera inerte para que ésta parte de la experimentación se pueda controlar. Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz Schlenk, el cual tiene un tapón de vidrio en la parte superior y una llave de vidrio a un costado para permitir el paso de nitrógeno o vacío según se requiera.

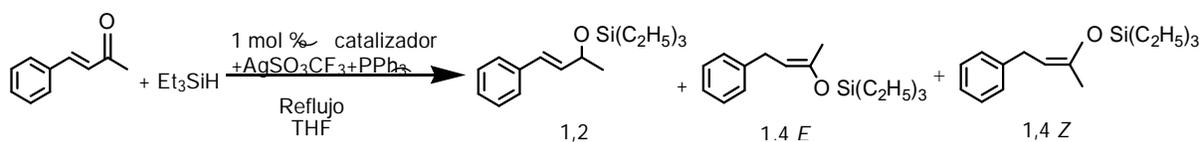


∞ Tanto el seguimiento de la reacción, como el análisis de los productos, se llevaron a cabo por Resonancia Magnética Nuclear. El equipo de RMN utilizado fue Varian Mercury 200 MHz de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, usando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como estándar interno y disolvente.



## 4.2 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO SIN ADITIVOS

Las reacciones catalíticas a estudiar con la preparación de los catalizadores iónicos *in-situ* se representan en la Ecuación 4.1



**Ecuación 4.1**

### 4.2.1 Procedimiento Experimental

Se pesaron 10 mg del catalizador de rodio(I), que representan  $1.7431 \times 10^{-5}$  moles del catalizador **1**,  $2.1383 \times 10^{-5}$  moles del catalizador **2** y  $2.6201 \times 10^{-5}$  moles de catalizador **3** respectivamente. La cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada y el trietilsilano se utilizaron en una cantidad molar de 100 veces mayor a la cantidad de catalizador empleado. La trifenilfosfina y el triflato de plata se utilizaron en la misma cantidad molar del catalizador utilizado.

Se purgó el sistema de catálisis para tener atmósfera inerte.

Se fueron vertiendo los reactivos en el matraz tipo Schlenk en el siguiente orden: catalizador de rodio (I) + triflato de plata + trifenilfosfina + cetona + trietilsilano bajo atmósfera de nitrógeno.

El volumen de tetrahidrofurano fue ajustado a 15 ml aproximadamente para cada reacción. Posteriormente el sistema se coloca a reflujo por un tiempo de 48h., la reacción fue monitoreada mediante RMN <sup>1</sup>H.

En las primeras pruebas realizadas, como se desconocían los tiempos de reacción se llevaron a cabo monitoreos a diferentes tiempos. Se tomó una pequeña muestra de la reacción (siempre bajo atmósfera de nitrógeno) a los 15 min. de



reflujo; la segunda fue después de 1h. 30 min, la tercera en 4 h., la cuarta 8 h., la quinta 12 h., la sexta 24 h. y otras 2 muestras en intervalos de 12 h. cada una.

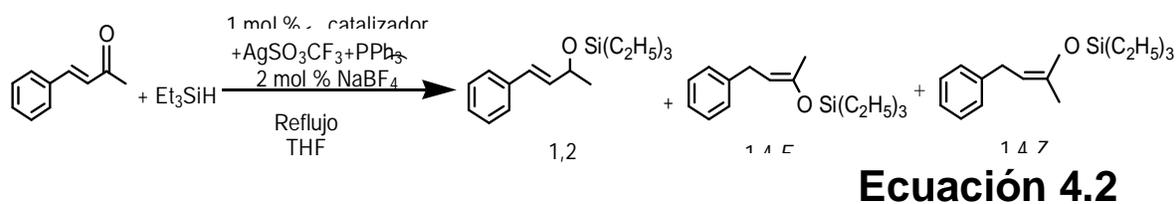
Al término de las 48 h., se retiró el matraz de reacción del sistema, se eliminó el disolvente para la posterior separación de los productos del medio de reacción mediante cromatografía, utilizando hexano como eluyente y una micro columna elaborada con una pipeta Pasteur y sílica gel.

Los productos fueron separados del medio de reacción y como mezcla fueron analizados mediante resonancia magnética nuclear de protón. Cada una de las reacciones que se llevaron a cabo se realizó por triplicado para verificar su reproducibilidad.



### 4.3 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO CON ADITIVOS

La reacción catalítica a estudiar con la preparación de los catalizadores iónicos *in-situ* con en un medio iónico se representan en la Ecuación 4.2



#### 4.3.1. Procedimiento Experimental

Se pesaron 10 mg de cada uno de los catalizadores de rodio(I), que representan  $1.7431 \times 10^{-5}$  moles del catalizador **1**,  $2.1383 \times 10^{-5}$  moles del catalizador **2** y  $2.6201 \times 10^{-5}$  moles de catalizador **3** respectivamente. La cetona  $\alpha, \beta$ -insaturada y el trietilsilano se utilizaron en una cantidad molar 100 veces mayor a la cantidad de catalizador utilizado. La trifenilfosfina y el triflato de plata se utilizaron en la misma cantidad molar del catalizador utilizado; la sal de sodio fue utilizada al doble del mismo.

Se purgó el sistema de catálisis para tener atmósfera inerte.

Se fueron vertiendo los reactivos en el matraz tipo Schlenk en el siguiente orden: catalizador de rodio (I) + triflato de plata + trifenilfosfina + cetona + trietilsilano + tetrafluoroborato de sodio (bajo atmósfera de nitrógeno).

El volumen de tetrahidrofurano fue ajustado a 15 ml aproximadamente para cada reacción. Posteriormente el sistema se coloca a reflujo por un tiempo de 48h., la reacción fue monitoreada mediante RMN  $^1\text{H}$ .



Los monitoreos de reacción, la separación de los productos y el análisis de la mezcla se llevaron a cabo de la misma manera que en el sistema iónico sin aditivos.

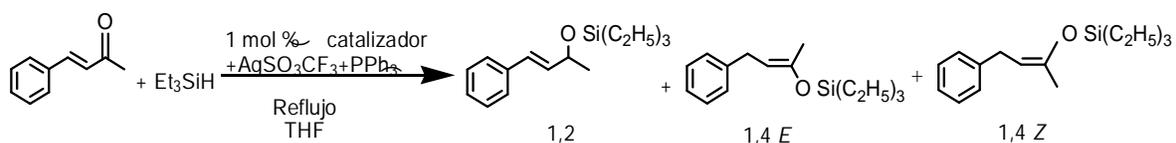


## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 GENERALIDADES

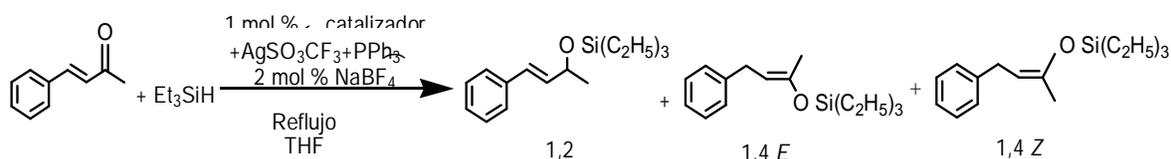
A continuación se presentan las reacciones generales de las dos series estudiadas para la hidrosililación de la cetona  $\alpha, \beta$ -insaturada con trietilsilano:

#### I. Reacción sin aditivos (Ecuación 5.1):



**ECUACIÓN 5.1**

#### II. Reacción con aditivos (Ecuación 5.2):

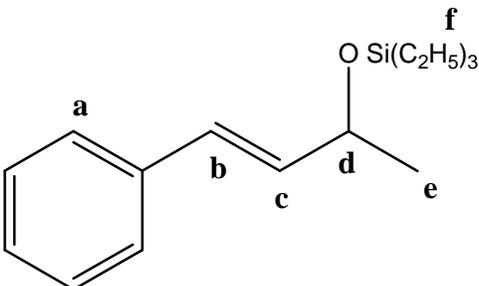
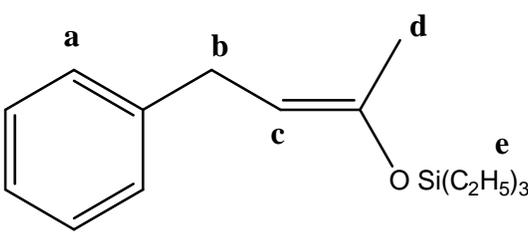


**ECUACIÓN 5.2**

Los datos reportados por Ojima [52] para cada uno de los productos esperados se transcriben en la Tabla 1.



Tabla 1. Datos espectrales reportados y datos espectrales obtenidos de los productos de hidrosililación

PRODUCTOS DE HIDROSILILACIÓN	DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS REPORTADOS (ppm)	DESPLAZAMIENTOS QUÍMICOS EXPERIMENTALES (ppm)
<p>Producto de adición 1,2</p> 	<p>0.30-1.15 (m, 15 H) (H<sup>f</sup>)</p> <p>1.31 (d, 3H, J=6Hz) (H<sup>e</sup>)</p> <p>4.45 (q, 1H, J=6Hz) (H<sup>d</sup>)</p> <p>6.18 (dd, 1H, J<sub>b-c</sub> = 15 Hz, J<sub>c-d</sub> = 6 Hz) (H<sup>c</sup>)</p> <p>6.53 (d, 1H, J<sub>b-c</sub> = 15Hz) (H<sup>b</sup>)</p> <p>7.00-7.40 (m, 5H) (H<sup>a</sup>)</p>	<p>0.7 (m, 15 H) (H<sup>f</sup>)</p> <p>1.3 (d, 3H, J=6.10Hz) (H<sup>e</sup>)</p> <p>4.4 (q, 1H, J=5.99Hz) (H<sup>d</sup>)</p> <p>6.1 (dd, 1H, J<sub>b-c</sub> = 15.00 Hz, J<sub>c-d</sub> = 5.98 Hz) (H<sup>c</sup>)</p> <p>6.5 (d, 1H, J<sub>b-c</sub> = 15.00 Hz) (H<sup>b</sup>)</p> <p>7.3 (m, 5H) (H<sup>a</sup>)</p>
<p>Producto de adición 1,4 E</p> 	<p>0.30-1.15 (m, 15 H) (H<sup>e</sup>)</p> <p>1.82 (s, H) (H<sup>d</sup>)</p> <p>3.36 (d, 2H, J=7Hz) (H<sup>b</sup>)</p> <p>4.59 (t, 1H, J= 7 Hz) (H<sup>c</sup>)</p> <p>7.00-7.40 (m, 5H) (H<sup>a</sup>)</p>	<p>0.7 (m, 15 H)(H<sup>e</sup>)</p> <p>1.8 (s, H) (H<sup>d</sup>)</p> <p>3.7 (d, 2H, J= 6.79 Hz) (H<sup>b</sup>)</p> <p>4.5 (t, 1H, J= 7.19 Hz) (H<sup>c</sup>)</p> <p>7.3 (m, 5H) (H<sup>a</sup>)</p>

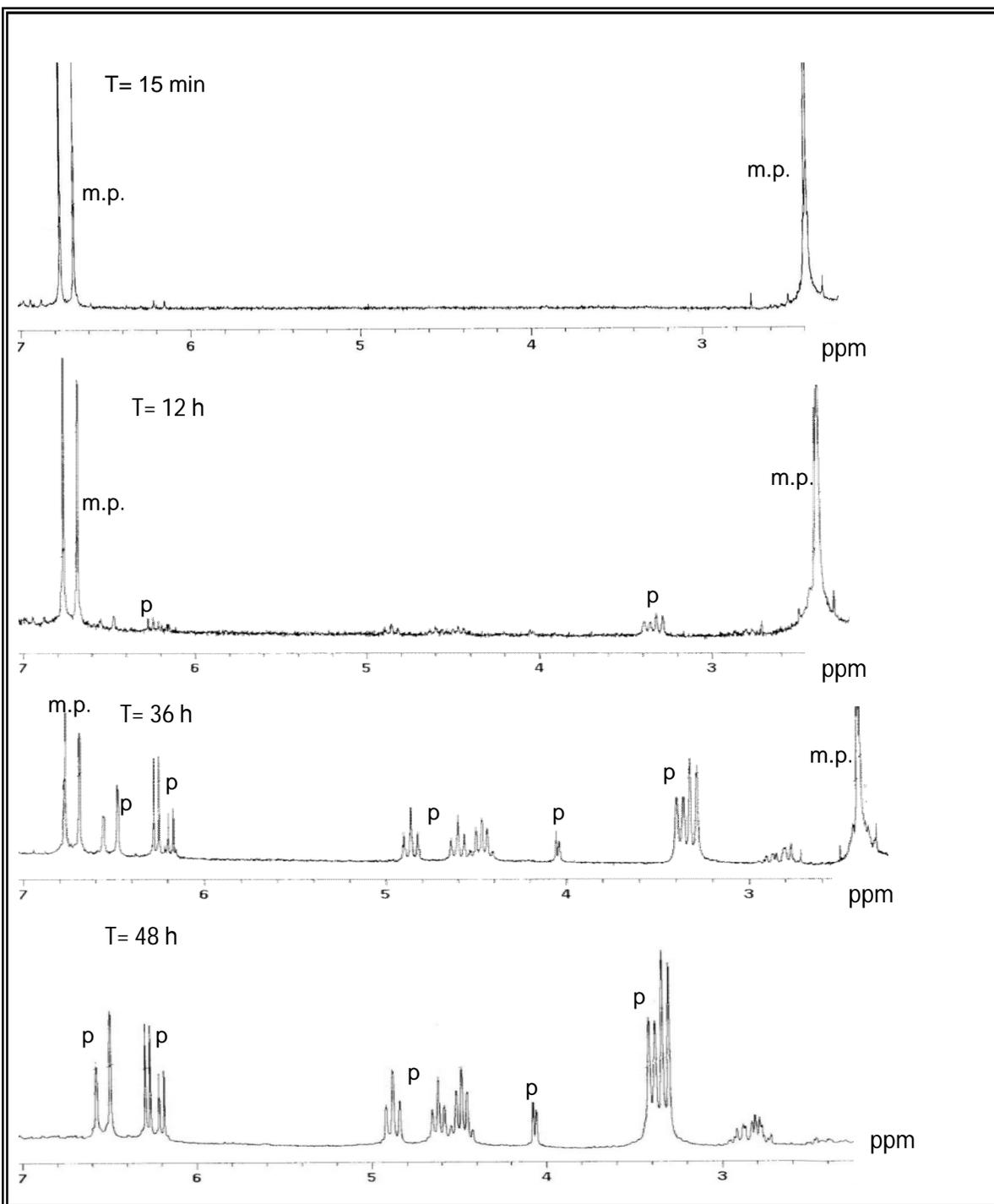


Producto adición 1,4 Z		
	0.30-1.15 (m, 15 H)(H <sup>e</sup> )	0.7 (m, 15 H)(H <sup>e</sup> )
	1.82 (s, H) (H <sup>d</sup> )	1.8 (s, 3H) (H <sup>d</sup> )
	3.29 (d, 2H, J= 7 Hz) (H <sup>b</sup> )	3.3 (d, 2H, J= 6.99 Hz) (H <sup>b</sup> )
	4.86 (t, 1H, J= 7 Hz) (H <sup>c</sup> )	4.8 (t, 1H, J= 7 Hz) (H <sup>c</sup> )
	7.00-7.40 (m, 5H) (H <sup>a</sup> )	7.3 (m, 5H) (H <sup>a</sup> )

Las letras asignadas para los valores de multiplicidad son representadas por *s* singulete, *d* doblete, *dd* doble de doble, *t* triplete, *q* quintuplete, *m* multiplete.

## 5.2 SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES

Para evaluar la actividad catalítica y conocer los tiempos de reacción, fueron analizados los espectros de RMN <sup>1</sup>H en los diferentes intervalos, basándose en las señales de materia prima y productos reportados en la literatura (Tabla 1). Así, el final de la reacción se consideró cuando dejaron de observarse las señales que correspondían a la materia prima. En la Figura 9 se observa los espectros de RMN <sup>1</sup>H a diferentes tiempos; como en los primeros tiempos de reacción las señales más abundantes son las que corresponden a la materia prima (m.p.) con desplazamientos químicos de 6.7 - 6.6 y 2.3 ppm, no es hasta el tiempo de reacción de 12 h que se observa la aparición de señales correspondientes a los productos (p). En los casos en los que no se agota la materia prima, se evalúa el rendimiento con base a la cantidad residual de materia prima con respecto a la de los productos.

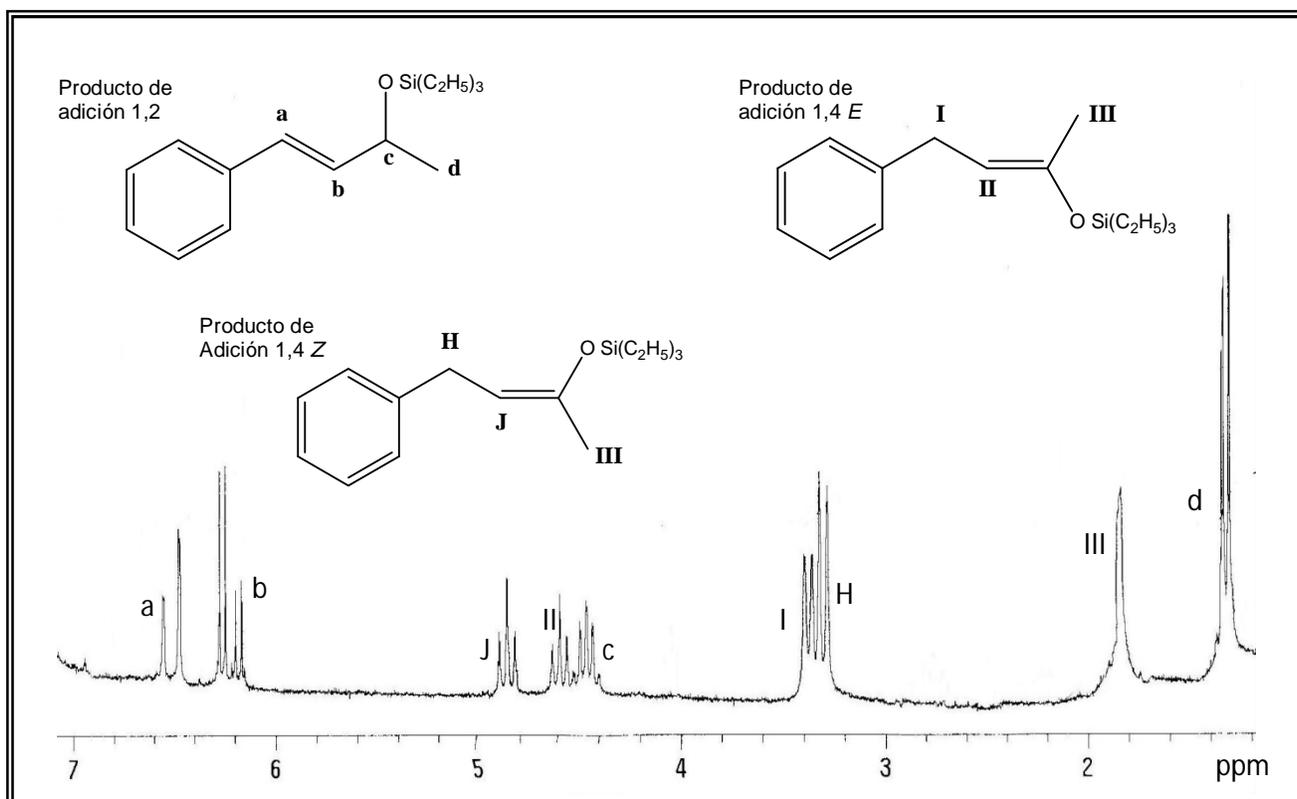


[Figura 9] Espectro representativo del seguimiento de los tiempos de reacción del catalizador I a 200 MHz (materia prima=m.p. productos=p).



Una vez que transcurren 48 h de reacción se separan los productos del medio de reacción se evalúan por RMN  $^1\text{H}$ . Con base en los datos reportados en la tabla 1, se determinan en primer lugar los productos obtenidos en cada uno de los casos y en segundo lugar la proporción de cada uno de ellos para de esta manera evaluar la selectividad.

Por ejemplo en el espectro de la Figura 10, se observa un grupo de señales con los desplazamientos químicos 6.53 ppm (a), 6.17 ppm (b), 4.44 ppm (c) y 1.32 ppm (d) que corresponden al isómero de adición 1,2; otro grupo de señales 1.83 ppm (III), 4.58 ppm (II), 3.37 ppm (I) que son los desplazamientos que corresponden al isómero *E* de adición 1,4 y por último, 3.30 ppm (H) y 4.83 ppm (J) que corresponden al isómero *Z* de adición 1,4. De acuerdo a las integrales que presentan se calculan las proporciones obtenidas, para este caso se obtuvieron 41.49% del isómero 1,2; 33.54% del isómero *E* 1,4; 12.36% del isómero *Z* 1,4.

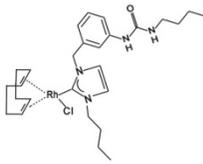
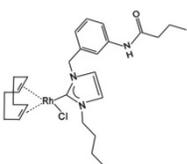
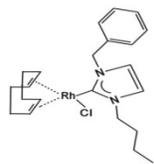


[Figura 10] Mezcla de productos de la reacción del sistema iónico sin aditivos con el catalizador 1

**5.3 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO SIN ADITIVOS**

Siguiendo la ecuación 5.1 para cada uno de los catalizadores y realizando un análisis como se explicó en la sección anterior, se obtuvieron los resultados que se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados del sistema iónico sin aditivos.

REACCIÓN	PRODUCTOS			RENDIMIENTO O %
	Adición 1,4		Adición 1,2 %	
	E %	Z %		
Catalizador 1 	32.24	10.94	35.62	78.82±12.12*
Catalizador 2 	15.12	21.46	14.63	51.21
Catalizador 3 	23.91	20.65	26.36	70.93±6.19*

\*Desviación estándar.

Aunque los rendimientos no están en el intervalo de 90-100%, son buenos y superan a los obtenidos con los catalizadores neutros que estuvieron alrededor del 50% [4].



El catalizador que está funcionalizado con urea (catalizador 1) es el que presenta mayor rendimiento total en comparación con los otros catalizadores. Esto se traduce en que las interacciones intermoleculares entre la urea y el sustrato (la cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada) son mayores que las producidas con los otros catalizadores.

Con respecto a los resultados que arroja el catalizador 2, se realizaron más repeticiones del mismo pero los resultados son muy aleatorios, por lo que se optó por tomar el más consistente con el resto de los experimentos.

En cuanto a la selectividad del catalizador, el que presenta mejores resultados con una amplia diferencia entre isómeros es el catalizador 1 (funcionalizado con urea); ya que los isómeros *E* y el de la adición 1,2 se obtuvieron en cantidades tres veces mayor que el *Z*.

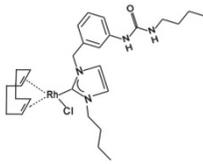
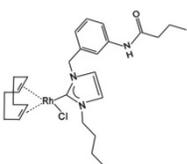
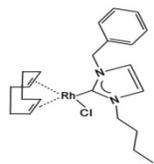
Con respecto a los otros catalizadores, el 2 es más favorecido hacia el isómero *Z*; mientras que el catalizador control (3) no muestra una diferencia considerable entre los isómeros.

Por consiguiente la tendencia nos marca que el catalizador 1 es más selectivo que el catalizador 2, y por último el que reporta una selectividad menor es el catalizador sin funcionalizar.

**5.4 REACCIONES CATALÍTICAS CON EL SISTEMA IÓNICO CON ADITIVOS**

De acuerdo al análisis que se realizó de las reacciones cada uno de los catalizadores en relación a la ecuación 5.2, se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados sistema iónico con aditivos

REACCIÓN	PRODUCTOS			RENDIMIENTO O %
	Adición 1,4		Adición 1,2 %	
	E %	Z %		
Catalizador 1 	15.42	16.63	13.94	45.99±27.61*
Catalizador 2 	29.66	14.34	21.71	65.73±3.71*
Catalizador 3 	15.47	16.07	20.86	52.41±4.26*

\*Desviación estándar.

Este sistema muestra resultados de rendimiento alrededor del 50-65% concluidas las 48 h. de reacción. El catalizador que muestra un mejor resultado respecto a lo anterior es el catalizador funcionalizado con amida.



Teniendo en cuenta que el sistema iónico generaría mayor interacción intermolecular, el rendimiento se vería afectado con respecto a los resultados del sistema en el que no se utilizó aditivos. Los resultados reflejan lo contrario, no se ven favorecidos. En cuanto a su actividad, el catalizador **1** presenta rendimiento por debajo del 50%, en el caso del catalizador **2** el rendimiento se ve favorecido con respecto al sistema anterior, mientras que el catalizador no funcionalizado mostró una disminución de 18 puntos porcentuales.

Con respecto a la selectividad, ésta disminuyó con respecto a la serie **1**, la diferencia porcentual entre los isómeros es muy pequeña. Los catalizadores **1** y **3** no reflejan una selectividad favorable hacia algún producto, tienen una proporción muy similar. Para el catalizador **2** la selectividad se podría considerar hacia el isómero *E*, producto de la adición 1,4; ya que éste isómero está en cantidades dos veces mayor al *Z* y 5 puntos porcentuales arriba que el de la adición 1,2.



## 5.5. ANÁLISIS GLOBAL

La finalidad de tener catalizadores funcionalizados es mejorar la actividad y selectividad en las reacciones donde se utilizan. En éste caso en particular los catalizadores estudiados están funcionalizados con urea y amida, estos grupos tienen el propósito de favorecer las interacciones de tipo puente de hidrógeno entre los átomos de H y el oxígeno del sustrato.

Los resultados en el sistema iónico sin aditivos nos muestran que el catalizador **1** (grupo urea) es quien presenta mayor actividad, el grupo amida tiene menor actividad que el catalizador control. Con respecto a la selectividad, los resultados favorecen a los catalizadores funcionalizados. El catalizador funcionalizado con urea reporta mejores resultados que el funcionalizado con amida y éste último tiene mejores resultados que el catalizador sin funcionalizar, se puede decir que las interacciones intermoleculares si participan en el sistema, puesto que el comportamiento de los catalizadores funcionalizados dan resultados diferentes al catalizador control.

En el sistema iónico con aditivos se utilizó  $\text{NaBF}_4$  para tener un medio propicio para incrementar las interacciones ligante-sustrato. Los resultados muestran que el catalizador **2** mejoró ligeramente su rendimiento y selectividad, con el catalizador **1** se ven disminuidos considerablemente, pero su desviación estándar es muy amplia. El catalizador **3** no mostró mejoría en ningún aspecto. Teniendo como antecedente los resultados obtenidos en el sistema sin aditivos, el hecho de agregar la sal al sistema no influye en forma significativa, a excepción del catalizador **2** (grupo amida) que presenta una ligera mejora.



## 6. CONCLUSIONES

La evaluación catalítica de tres catalizadores (dos funcionalizados con amida y uno sin funcionalizar) en un medio sin aditivos dió como resultado que el catalizador más activo es el funcionalizado con urea, indicando que las interacciones intermoleculares entre ligante y sustrato ayudan a la optimización de la reacción.

En cuanto a la selectividad del sistema sin aditivos, se obtuvieron mejores resultados en los casos de los catalizadores funcionalizados. El catalizador funcionalizado con urea presenta mayor selectividad que el de amida y éste último nos muestra una selectividad mayor que el catalizador sin funcionalizar; indicando mayor interacción entre los grupos funcionalizados y la cetona.

La influencia de la sal en el sistema catalítico estudiado marcó ligeros cambios en la forma de interaccionar el ligante con la cetona en un medio iónico, la actividad del catalizador **2** se ve incrementada mientras que la del catalizador **1** muestra una tendencia negativa pero con una desviación amplia. La selectividad en ésta serie de reacciones no es muy favorable en comparación al sistema sin aditivos; el hecho de agregar una sal al sistema no mejora considerablemente las interacciones ligante-sustrato.

Se propone seguir investigando los catalizadores de rodio (I) con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico (funcionalizados con urea y amida) con el propósito de optimizar el sistema catalítico y seguir estudiando las interacciones ligante-sustrato.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D.F. Shriver, P. William Atkins, C.H. Langford. *Química inorgánica*, Volumen 2, quinta edición, Reverté. España. **2010**, 775.
- [2] K. Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. *Química orgánica industrial*, Reverté, España, **1981**, 168-169. [www.scribd.com/doc/23685872](http://www.scribd.com/doc/23685872). Consultada mayo 2013.
- [3] J. Escobar, M. C. Barrera, *J. Mex. Chem. Soc.* **2002**, 46(2), 73-78.
- [4] J. Arévalo. Reporte de Servicio Social. Programa: *Síntesis de compuestos inorgánicos y organometálicos para usos catalíticos*, clave 2010-12/41-928, **2010**.
- [5] L. Pedzisa, B. P. Hay, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74 (6), 2554-2560.
- [6] C. Pérez-Casas, A. K. Yatsimirsky, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 2275-2284.
- [7] S. Bellemin-Laponnaz, Lutz H. Gade, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 619-636.
- [8] Y. Yuan, G. Raabe, C. Bolm, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5747-5752.
- [9] N. Imlinger, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4433-4440.
- [10] A. Geuther, M. Hermann, *J. Liebigs. Ann Chem.*, **1855**, 95, 211-255.
- [11] F.P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of Transition Elements*. J.P. Fackler Jr. Plenum Press, New York, **1990**, Chap. 5.
- [12] G. Bertrand, R. Reed, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 323-355.
- [13] F Hahn, J Ekkehardt, C. Mareike. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122-3172.
- [14] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 3, 580-581.
- [15] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361-363.
- [16] P.S. Skell, S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 2024-2025.
- [17] D.J. Cardin, B. Çetinkaya, M.F. Lappert, *Chem. Rev.*, **1972**, 72, 545-574.
- [18] W .A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 1290-1309.
- [19] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467-5473.
- [20] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*. John Wiley & Sons, New York, **2005**, Chap. 11.
- [21] F. Zaragoza-Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, **1999**. Cap 6.
- [22] T. Strassner, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, 13, 1-20.
- [23] R. H. Crabtree. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 595-896.
- [24] R. W. Alder, M. E. Blake, C. Bortolotti, S. Bufali, *Chem. Comm.* **1999**, 22, 241-242.
- [25] W.A. Herrmann, O. Runte, G. Artus. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, C1-C4.
- [26] W. A. Herrmann. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309.



- [27] P. L. Arnold, S.A. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5981-5984.
- [28] W. A. Hermann, T. Weskamp, V. P. Böhn. *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, 48, 1-69.
- [29] G. Frey, C. Rentzsch, D. Preysing, T. Scherg, M. Mühlhofer, E. Herdtweck, W. A. Herman. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5725-5738.
- [30] T. M. Trenka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. Choi, S. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2546-2558.
- [31] M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D.R. Hou, K. Reibenspies, K. J. Burgess. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 113-123.
- [32] B. Cetinkaya, I. Özdemir, P. H. Disneuf. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 534, 153-158.
- [33] M. Shibasaki, E. M. Vogl. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 1-15.
- [34] A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168.
- [35] F.H. Jaradine, *Rhodium: Inorganic and Coordination Chemistry*. John Wiley and Sons: London, **1994**; pag. 3488
- [36] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, third edition, Pergamon Press: Oxford, **1975**; pag. 228-230
- [37] J.A. Osborn, F.H. Jaradine, J.F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A) Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1711-1714.
- [38] J.L.G. Fierro, M. Martínez-Ripoll, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 544, 243-255.
- [39] Z. Zhou, G. Facey, B.R. James, H. Alper, *Organometallics*, **1996**, 15, 2496-2503.
- [40] R. Takeuchi, S. Nitta, D. Watanabe, *J. Org. Chem.*; **1995**, 60, 3045-3051
- [41] M.P. Doyle, K. High, G. Nesloney, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 10, 1225-1226
- [42] S. H. Bergens, P. Noheda, J. Whelan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2121- 2128
- [43] R. Takeuchi, N. Tanouchi. *J. Chem Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 1319-1320.
- [44] N. Imlinger, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem*, **2005**, 690, 4433-4440
- [45] B. Marciniak, J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 253, 349-362.
- [46] A. Onopchenko, E.T. Sabourin, D.L. Beach, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5101-5105.
- [47] I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 3722-3726
- [48] W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8295-8299.
- [49] S. P. Shum, S. D. Pastor, A. D. DeBellis, P. A. Odorisio, L. Burke, F. H. Clarke, G. Rihs, B. Piatek, R. K. Rodebaugh, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5097-5106.
- [50] I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 449-461.



- [51] E. House, *Modern Synthetic Reactions*; second edition, Menlo Park: California, **1972**; pag 321-327. [www.scribd.com/doc/38847917](http://www.scribd.com/doc/38847917). Consultada mayo 2011
- [52] I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics* **1982**, 1, 1390-1399.
- [53] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, third edition Pergamon Press, **1988**.
- [54] Monrroy, I., Rivera G. *Resultados sin publicar*.
- [55] S.I. Sadykh-Zade, A. D. Petrov, *Zh Obshch. Khim.* **1959**, 29, 3194.
- [56] E. Yoshii, T. Koizumi, H. Ikeshima, K. Ozaki, I. Hayashi, *Chem. Pharm. Bull.* **1975**, 23, 2496.