



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Efecto de diferentes sales en la hidrosililación de una cetona
– α , β - insaturada con catalizadores de rodio (I) catiónicos
con ligantes trifenilfosfina y carbeno *N*-heterocíclico
funcionalizado con un derivado de urea

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

P R E S E N T A:

MÓNICA VIANEY MARTÍNEZ ORTÍZ

ASESOR: DRA. MARÍA GUILLERMINA RIVERA MARTÍNEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
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 comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Efecto de diferentes sales en la hidrosililación de una cetona α , β - insaturada con catalizadores de rodio (I) catiónicos con ligantes trifenilfosfina y carbeno N-heterocíclico funcionalizado con un derivado de urea.

Que presenta la pasante: Mónica Vianey Martínez Ortiz

Con número de cuenta: 310292805 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de Noviembre de 2017.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José Luis Arias Téllez	
VOCAL	Dra. Ana María Velázquez Sánchez	
SECRETARIO	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
1er. SUPLENTE	Dr. Alejandro Solano Peralta	
2do. SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	

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

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi madre María de la Paz y mis hermanas Jarumy, Daniela y Leilani, que han sido mis cómplices y me han dado apoyo incondicional, sin ustedes esto no sería posible, las amo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios que nunca me ha dejado sola, siempre ha estado conmigo en todo momento.

A mi madre María de la Paz por el gran ejemplo de fortaleza y resiliencia que siempre ha mostrado y que me ha motivado a actuar. Te agradezco todo lo que has hecho por mí, ya que esa es la razón por la que puedo estar ahora concluyendo un ciclo más de mi vida profesional.

A mis hermanas Jarumy, Daniela y Leilani por todo el ánimo y comprensión que me han mostrado.

A mis abuelos Pedro y Apolonia por la comprensión y el apoyo completo que nos han mostrado todo el tiempo a pesar de las dificultades.

A mis tías Margarita y Verónica, por todo el apoyo que me han dado a mí y a mi familia, gracias a ello he podido terminar este proyecto.

A Raúl por escucharme, levantarme y animarme en los momentos difíciles, por estar a mi lado y ser mi compañero de vida, ¡Te amo!

A Eli por su amistad, por toda la diversión y el ánimo que me has dado. Te deseo mucho éxito en todos tus planes.

A mi asesora, la Dra. María Guillermina Rivera Martínez por permitirme formar parte de su grupo de investigación, y por la atención y paciencia que me brindó.

Al Dr. José Luis Arias Téllez por su disponibilidad y orientación.

A los miembros del jurado:

Dr. José Luis Arias Téllez

Dra. Ana María Velázquez Sánchez

Dra. María Guillermina Rivera Martínez

Dr. Alejandro Solano Peralta

Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández

Al Dr. Hulme Ríos Guerra por obtener los espectros de RMN ^1H .

Al proyecto PIAPI1643 por el apoyo financiero.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, les estaré eternamente agradecida, por la formación de excelente calidad que me proporcionaron para ser la persona que hoy soy profesionalmente.

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 18 de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria (UIM) de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo cuatro, UNAM, para obtener el título de químico con la asesoría de la Dra. María Guillermina Rivera Martínez.

“Conocer significa ver la realidad desnuda, y no significa poseer la verdad, sino penetrar bajo la superficie y esforzarse crítica y activamente por acercarse más a la verdad”

-Erich Fromm



1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivo general	5
2.2. Objetivos particulares	5
3. ANTECEDENTES	6
3.1. Catalizadores	7
3.2. Catálisis homogénea	7
3.3. Reacciones de hidrosililación	10
3.3.1. Hidrosililación de cetonas - α , β -insaturadas	13
3.3.2. Catalizadores de rodio en la hidrosililación	15
de cetonas - α , β -insaturadas	15
3.4. Carbenos	18
3.4.1. Complejos metálicos con ligante carbeno	20
3.4.2. Carbenos tipo Fisher	21
3.4.3. Carbenos tipo Schrock	23
3.5. Ligantes carbeno <i>N</i> -heterocíclicos	24
3.5.1. Propiedades electrónicas de los carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	25
3.5.2. Propiedades estéricas de los carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	27
3.6. Ligantes fosfinas	28
3.6.1. Propiedades electrónicas	29
3.6.2. Propiedades estéricas de las fosfinas	30
3.7. Aniones débilmente coordinantes	31
3.8. Fuerzas intermoleculares	32
3.8.1. Fuerzas dipolo-dipolo	33
3.8.2. Fuerzas dipolo-dipolo inducido	34
3.8.3. Fuerzas de dispersión de London	34
3.8.4. Fuerzas ión-dipolo	35



3.8.5. Puentes de hidrógeno	36
3.9. Importancia de las fuerzas intermoleculares	37
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1. Generalidades.....	40
4.1.1. Material y Reactivos.....	40
4.1.2. Catalizadores.....	42
4.1.3. Disolvente y secado del disolvente.....	43
4.2. Técnica	43
4.3. Equipo	44
4.4. Metodología	44
4.4.1. Generalidades.....	44
4.4.2. Reacción de hidrosililación catalítica	46
4.4.3. Procedimiento experimental.....	46
4.4.4. Monitoreo y separación de los productos	47
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1. Seguimiento de las reacciones y caracterización de los productos.....	49
5.1.1. Seguimiento de las reacciones	49
5.1.2. Caracterización	50
5.2. Efecto de las sales utilizadas como aditivos en la reacción de hidrosililación de la 4-fenil-3-buten-2-ona	53
6. CONCLUSIONES.....	59
7. PROSPECTIVAS.....	61
8. REFERENCIAS	63



M	Metal
MT	Metal de Transición
Cat	Catalizador
P	Productos
CNH	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
$\delta+$	Carga parcial positiva
$\delta-$	Carga parcial negativa
ADC	Aniones débilmente coordinantes
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
RMN	Resonancia magnética nuclear
M. M.	Masa molecular
T_f	Temperatura de fusión
T_{eb}	Temperatura de ebullición
TMS	Tetrametilsilano
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
q	Quintuplete



dd	Doble de dobles
m	Multiplete
δ	Desplazamiento químico
J	Constante de acoplamiento



1. INTRODUCCIÓN



En los últimos años se han utilizado catalizadores organometálicos debido a numerosas síntesis industriales están basadas en reacciones organometálicas, y continuamente se están desarrollando nuevos procesos. Este tipo de catalizadores ha proporcionado métodos de síntesis muy efectivos sobre todo en el campo de la química orgánica y en catálisis homogénea observándose que son generalmente más selectivos que otros sistemas [1].

Como parte del proyecto “Reconocimiento molecular en catálisis homogénea” en este trabajo se pretende evaluar el efecto que tendrán diferentes sales como: tetrafluoroborato de sodio (NaBF_4), hexafluorofosfato de sodio (NaPF_6), tetrafenilborato de sodio ($\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) y tetrakis-[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]borato de sodio] ($\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$) en reacciones de hidrosililación de 4-fenil-3-buten-2-ona catalizada por complejos de rodio (I) catiónicos de fórmula general $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{CNH-R})\text{PPh}_3]$, COD es 1,5-ciclooctadieno, CNH es carbeno *N*-heterocíclico, R = H (complejo **1** en **Figura 1**), urea (complejo **2** en **Figura 1**) y PPh_3 es trifenilfosfina, los cuales fueron sintetizados previamente en el grupo de investigación [2]. El uso de dos tipos de ligantes carbeno *N*-heterocíclico: uno funcionalizado con urea y otro sin funcionalizar, tiene como objetivo que este último sea utilizado como experimento control. Con lo anterior se busca favorecer las interacciones ligante- sustrato, para mejorar la selectividad, pues se ha reportado que la adición de sales como aditivos en la hidrosililación catalítica de la 4-fenil-3-buten-2-ona con diferentes complejos de rodio(I) modifican la selectividad [3,4].

Para evaluar el efecto de las sales antes mencionadas, se llevó a cabo la reacción de hidrosililación de la 4-fenil-3-buten-2-ona con trietilsilano utilizando los catalizadores **1** y **2**; además se realizaron experimentos sin aditivos para tener una referencia bajo las mismas condiciones de trabajo.

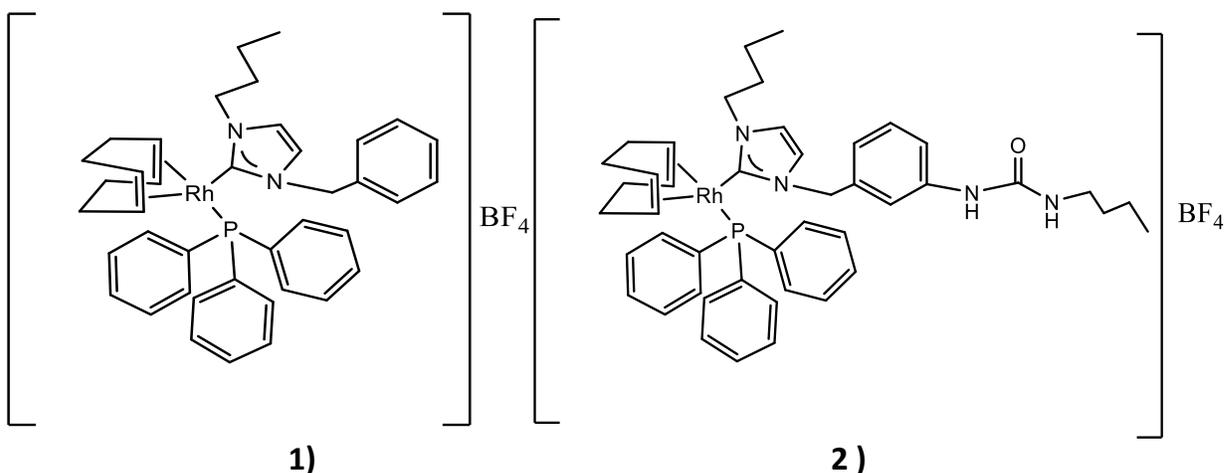


Figura 1. Complejos de rodio (I) catiónico con trifenilfosfina y carbeno *N*-heterocíclico: sin funcionalizar (**1**), funcionalizado con urea (**2**).

En este trabajo se abordan: 1) Antecedentes en donde se describen los fundamentos teóricos de las reacciones hidrosililación de manera general y aplicada, con énfasis en cetonas α , β - insaturadas, además de las propiedades más relevantes de los ligantes CNHs y de las fosfinas. También se consideran las propiedades de diferentes aniones considerando la naturaleza catiónica de los catalizadores y por último una breve consideración de las fuerzas intermoleculares. 2) Parte experimental. Aquí se consideran las generalidades de los reactivos, técnica y equipo usado, siguiente a esto se describen los dos tipos de reacciones estudiadas. 3) Resultados y discusión. Se dan a conocer los resultados obtenidos de la selectividad observada de acuerdo a las reacciones de hidrosililación llevadas a cabo y se explica la caracterización de los productos obtenidos; se analizan todos los datos generados y se discuten. Finalmente se explican las 4) Conclusiones y 5) perspectivas de este trabajo, además se proporcionan 6) Referencias para aquellos lectores interesados en el tema desarrollado.

El trabajo realizado se presentó en el octavo Encuentro de Química Inorgánica el 8 de septiembre de 2017 en la modalidad *ORAL* en el recinto del centro de las Artes de la Universidad de Sonora en la ciudad de Hermosillo.



2. OBJETIVOS



2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de diferentes sales empleadas como aditivos en la reacción de hidrosililación de una cetona α , β - insaturada con catalizadores de rodio (I) catiónicos con ligantes trifenilfosfina y carbeno *N*-heterocíclico, uno funcionalizado con urea y otro sin funcionalizar, para contribuir en el conocimiento de factores que mejoren el reconocimiento molecular en catálisis homogénea.

2.2. Objetivos particulares

- Desarrollar experimentos de hidrosililación catalítica con catalizadores de rodio (I) catiónicos con ligantes trifenilfosfina y carbeno *N*-heterocíclico uno funcionalizado con urea y otro sin funcionalizar en presencia de diferentes sales empleados como aditivos para evaluar el efecto de éstos en el sistema.
- Evaluar la selectividad de los catalizadores de rodio (I) catiónicos antes mencionados en presencia de aditivos en los experimentos desarrollados.
- Realizar la caracterización de los productos de reacción mediante RMN de ^1H .
- Analizar los datos obtenidos para evaluar la influencia del uso de sales como aditivos en las interacciones ligante-sustrato.



3. ANTECEDENTES



3.1. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que modifica una reacción química sin alterarse ni aparecer en combinación con los productos [5]. Disminuye la energía de activación de la reacción suministrando una vía alterna que evita la etapa lenta determinante de la velocidad correspondiente a la reacción no catalizada [6], al modificar el mecanismo de la reacción [7].

Aunque frecuentemente un catalizador puede variar la velocidad de las reacciones en miles o millones de veces; también se encuentra, para muchas reacciones, que el catalizador puede influir en su selectividad y de este modo, disminuir el número de productos obtenidos. Entendemos como selectividad la producción de una molécula preferentemente, entre muchas otras termodinámicamente viables [8].

3.2. Catálisis homogénea

Se le llama catálisis homogénea a todas las reacciones en las que los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase; presenta algunas ventajas como: la velocidad de reacción es similar en todos los puntos, los venenos son inofensivos y al existir la posibilidad de aislar especies intermediarias, se facilita el estudio de los mecanismos de reacción [9]. Otra ventaja de la catálisis homogénea radica en su selectividad ya que es muy alta en comparación con la catálisis heterogénea.

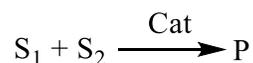
En una reacción catalítica selectiva, el catalizador participa preferente o exclusivamente en una reacción entre los reactivos, si esta permite la formación de un isómero estructural preferencialmente, se le llama regioselectiva y si se dispone de un sustrato que tiene varios grupos funcionales, pero solo uno reacciona se llama quimioselectiva mientras que si en una reacción, un estereoisómero predomina sobre otro es llamada estereoselectiva.[10].



Se ha mostrado un gran desarrollo en catálisis homogénea con la aplicación de complejos organometálicos como catalizadores, el uso de éstos ha revolucionado los procesos homogéneos incrementando la rentabilidad económica en algunos casos.

Los complejos organometálicos consisten en un centro metálico enlazado a ligantes orgánicos unidos al menos por un enlace metal-carbono. Este tipo de compuestos catalizan un gran número de reacciones, por ejemplo: reacciones de hidroformilación, hidrosililación, transferencia de hidrógeno, hidrogenación, carbonilación y descarbonilación, transposición, de hidrocarburos, oxidaciones parciales, etc. [11].

Las reacciones catalizadas homogéneamente se estudian de acuerdo a un ciclo catalítico; para poder explicarlo se usará como modelo la reacción entre dos sustratos S_1 y S_2 , dando un producto P bajo la influencia del catalizador Cat de acuerdo a la **Ecuación 1**:



Ecuación 1 [10].

El ciclo catalítico se describe en los siguientes pasos (**Esquema 1**):

Pasos 1-2: ocurre la formación del catalizador [Cat] a partir del pre-catalizador [Cat'].

Pasos 2-3: activación de los sustratos S_n vía formación del complejo [Cat- S_n] dado por la incorporación del sustrato a la estructura de la especie activa.

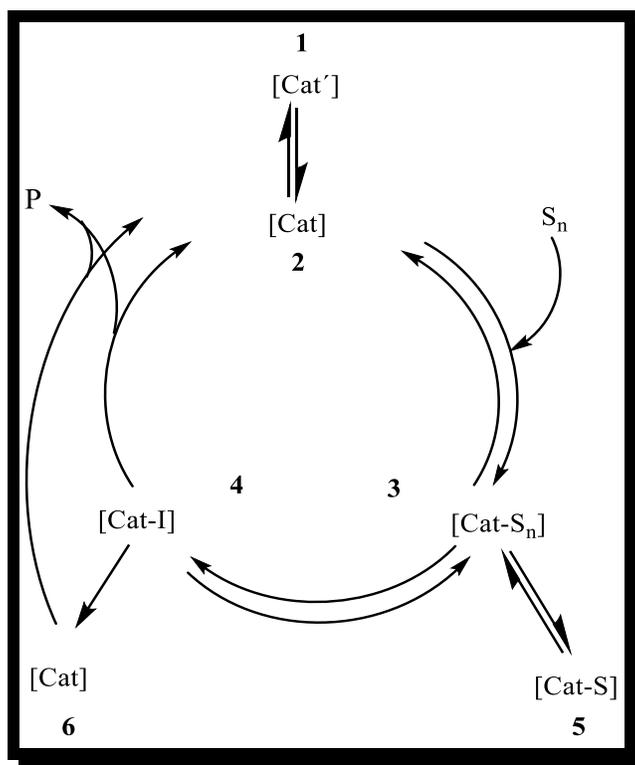


Pasos 3-4: transformación del complejo metal-sustrato $[\text{Cat}-\text{S}_n]$ a complejo intermediario-metal $[\text{Cat}]-\text{I}$.

3-5: formación alterna de un complejo catalíticamente inactivo $[\text{Cat}]-\text{S}'$.

Pasos 4-6: reacción alterna del complejo intermediario $[\text{Cat}]-\text{I}$ [7].

Pasos 4-2 : Liberación del producto y regeneración del catalizador para iniciar un nuevo ciclo.



Esquema 1. Ciclo catalítico general de una reacción catalizada por un compuesto organometálico [10].

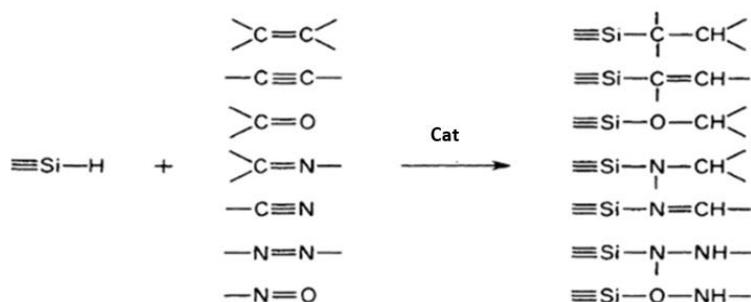


Para cada reacción catalítica se puede formular un ciclo análogo al **Esquema 1**; sin embargo, puede ser modificado para casos particulares [10].

3.3. Reacciones de hidrosililación

Actualmente los catalizadores organometálicos con metales de transición se han utilizado en catálisis homogénea por su selectividad en varias reacciones como por ejemplo: la hidrosililación de alquenos la cual constituye uno de los métodos más importantes para la preparación de compuestos organosilicio aplicados a nivel industrial y la hidrosililación de cetonas α , β - insaturadas, el más importante y valioso método para la preparación de silil enol éteres [12].

La hidrosililación es ampliamente usada para producir agentes acoplados al silicio, polímeros de silicona, así como también aceites, cauchos y resinas. También puede producir varios reactivos de organosilicio, los cuales son utilizados en síntesis de química fina para oxidaciones estereoespecíficas, reacciones de acoplamiento cruzado, etc. [13].



Ecuación 2 [14].



La hidrosililación describe reacciones de adición de hidrosilanos a enlaces múltiples como C=C, C=O, C=N, N=N y N=O (**Ecuación 2**). Esta reacción puede darse vía radical libre, por un agente que produzca radicales libres en el sistema o bien utilizando catalizadores como: ácidos de Lewis, sales metálicas, metales soportados y complejos de metales de transición como los del grupo VIII B de la tabla periódica.

Estudios de la estereoespecificidad de la hidrosililación como evidencia experimental, indican que estas reacciones no son retardadas por los inhibidores de radicales libres. Se demuestra que cuando son catalizadas por metales soportados, el mecanismo de reacción es generalmente heterolítico [14].

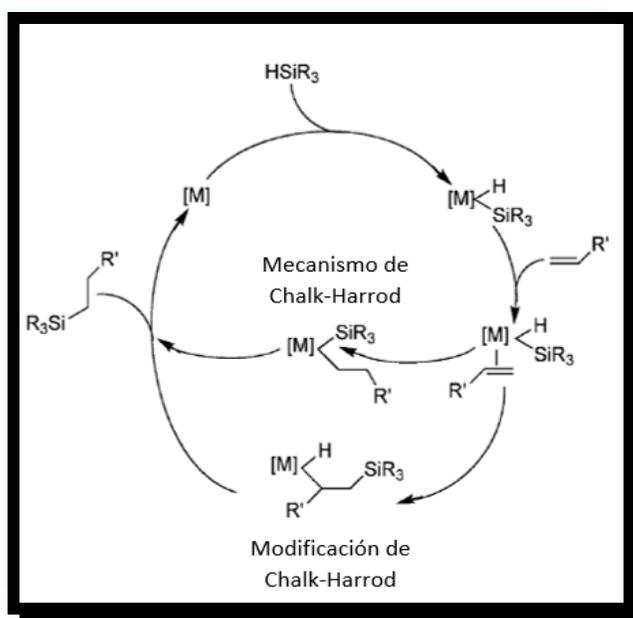
El mecanismo general para la adición de hidruros de silicio a alquenos catalizada por metales de transición (Pt) originalmente descrita por Chalk y Harrod ha sido ampliamente usada con varias modificaciones para dar una explicación racional a la hidrosililación de otros enlaces múltiples (C≡C, C=O, C≡N, etc.) la cual es catalizada homogéneamente por metales de transición.

El mecanismo antes mencionado propone los pasos de adición oxidativa-eliminación reductiva para explicar la hidrosililación. La adición oxidativa de silanos trisustituidos al complejo metal alqueno (usualmente con configuración d^8 y d^{10}) es seguido por inserción migratoria del alqueno dentro del enlace M-H y el complejo metal(silil)(alquil) resultante sufre eliminación reductiva por la formación del enlace Si-C y la regeneración del complejo metal-alqueno en exceso del alqueno.

Para la eliminación reductiva de silialcanos en especies [alquencil-M]-SiR₃ que no han sido bien establecidas en reacciones estequiométricas, se planteó una modificación al mecanismo de Chalk y Harrod para explicar la formación de compuestos organosilicio insaturados (vinilsilanos), los cuales involucran la inserción del alqueno dentro del enlace metal-silil seguido por eliminación reductiva de C-H (**Esquema 2**).

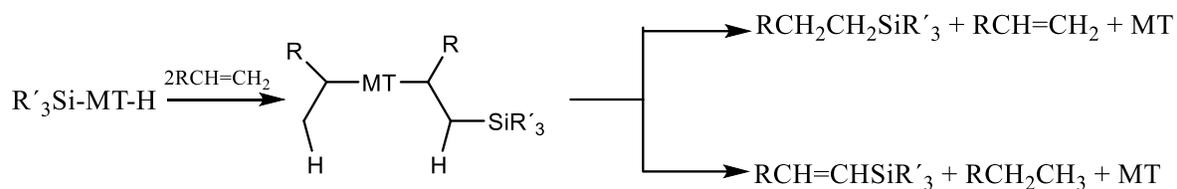


La hidrosililación de alquenos catalizada por complejos de metales de transición es acompañada frecuentemente por reacciones secundarias como isomerización, oligomerización, polimerización e hidrogenación de alquenos, así como una redistribución y dehidrogenación de hidruros de silicio y reacciones en las cuales ambos sustratos toman parte, por ejemplo, la sililación dehidrogenativa.



Esquema 2. Mecanismo de Chalk-Harrod para la hidrosililación de olefinas catalizado por complejos de metales de transición [15].

Los complejos con metales de transición pueden catalizar ambas reacciones, la sililación dehidrogenativa y la hidrosililación competitivamente. El paso decisivo de ambas reacciones alternativas es la transferencia de hidrógeno β a los dos ligandos (σ -alquilo y σ -sililalquilo) del complejo formado durante la reacción (**Ecuación 3**).



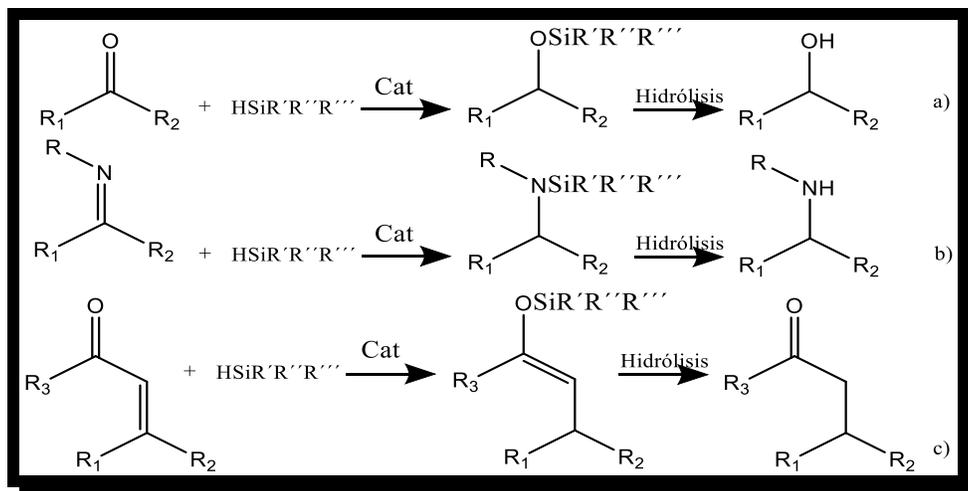
Ecuación 3 [15].

La inserción migratoria de un alqueno dentro del enlace M-Si (silil migración) es un paso clave en la sililación dehidrogenativa catalizada por complejos de metales de transición, estudios teóricos de la hidrosililación de etileno indicaron que hay preferencia de rodio(I) sobre platino(I) como catalizadores en estas reacciones [15].

3.3.1. Hidrosililación de cetonas - α , β -insaturadas

La reducción catalítica del enlace C=O y C=N es una de las transformaciones más importantes en química orgánica. Esta puede realizarse mediante el uso de un gran número de agentes reductores.

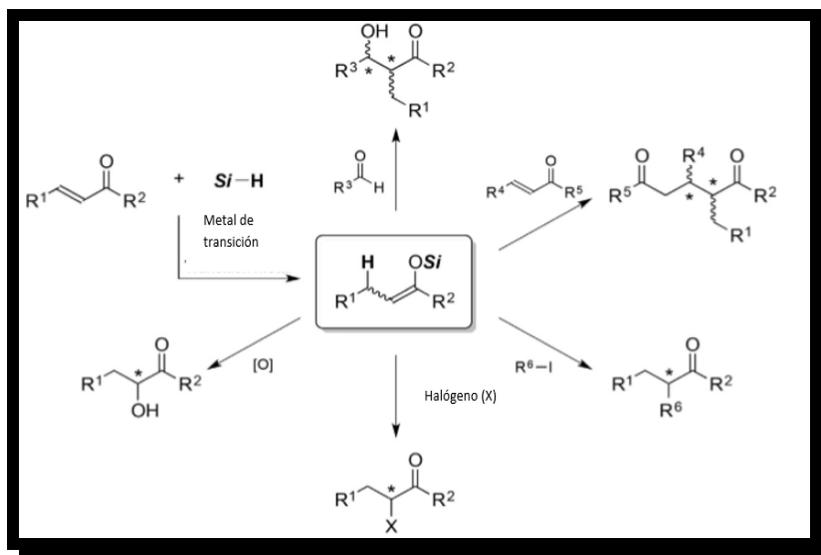
El descubrimiento de Ojima de la alta actividad catalítica de los catalizadores de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] en la hidrosililación de compuestos carbonílicos dio lugar a un gran desarrollo en la hidrosililación de enlace C=O y C=N lo cual hace de la hidrosililación catalítica uno de los más importantes y convenientes métodos para la obtención de alcoholes secundarios y aminas.



Esquema 3. Hidrosililación y posterior hidrólisis de **(a)** cetonas **(b)** iminas **(c)** 1,4 de enonas $-\alpha, \beta-$ insaturadas [14].

Formalmente la hidrosililación de cetonas produce éteres silílicos los cuales son formas protegidas de alcohol que son frecuentemente usadas en síntesis orgánica. De forma análoga, la hidrosililación de iminas da como producto aminas silílicas, las cuales se transforman a aminas como siguiente paso. Dentro de los reactivos que contienen enlace C=O y C=N existe un grupo específico que es formado por derivados $-\alpha, \beta-$ insaturados, para estos compuestos, la adición 1,2 y 1,4, son posibles (**Esquema 3**). La regioselectividad de la hidrosililación de sistemas $-\alpha, \beta-$ insaturados depende del tipo de la catálisis y del silano usado [14].

Los silil enol éteres generados a través de la hidrosililación de compuestos carbonílicos $-\alpha, \beta-$ insaturados pueden participar en varias reacciones subsecuentes como la reacción de aldol Mukaiyama, adición de Michelle, alquilación, halogenación, oxidación etc. (**Esquema 4**); por esta razón los productos de hidrosililación de este tipo de compuestos son de gran interés en síntesis orgánica [12].



Esquema 4. Aplicaciones sintéticas de los productos de hidrosililación de compuestos carbonílicos α -, β - insaturados [12].

3.3.2. Catalizadores de rodio en la hidrosililación de cetonas α -, β -insaturadas

Los catalizadores de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ fueron los primeros catalizadores que contenían rodio y que fueron empleados para la hidrosililación de compuestos carbonílicos, Ojima en 1972, reportó que el complejo clorotris(trifenilfosfina)rodio(I) catalizaba la hidrosililación de cetonas α -, β -insaturadas y aldehídos con monohidrosilanos generando aductos 1,4; mientras que con dihidrosilanos se obtenía el aducto 1,2, obteniendo un cambio en la selectividad, estos aductos fueron hidrolizados a los correspondientes productos insaturados y alcoholes alílicos respectivamente [16].



Poco después de esto, los grupos de investigación de Ojima, Kumada y Kagan reportaron las primeras variantes aplicando ligantes quirales. Las fosfinas fueron el primer ligante quiral utilizado como ejemplo el ligante monodentado P(BnMePh), presentó una inducción asimétrica moderada en la hidrosililación de acetofenona con Me_2PhSiH .

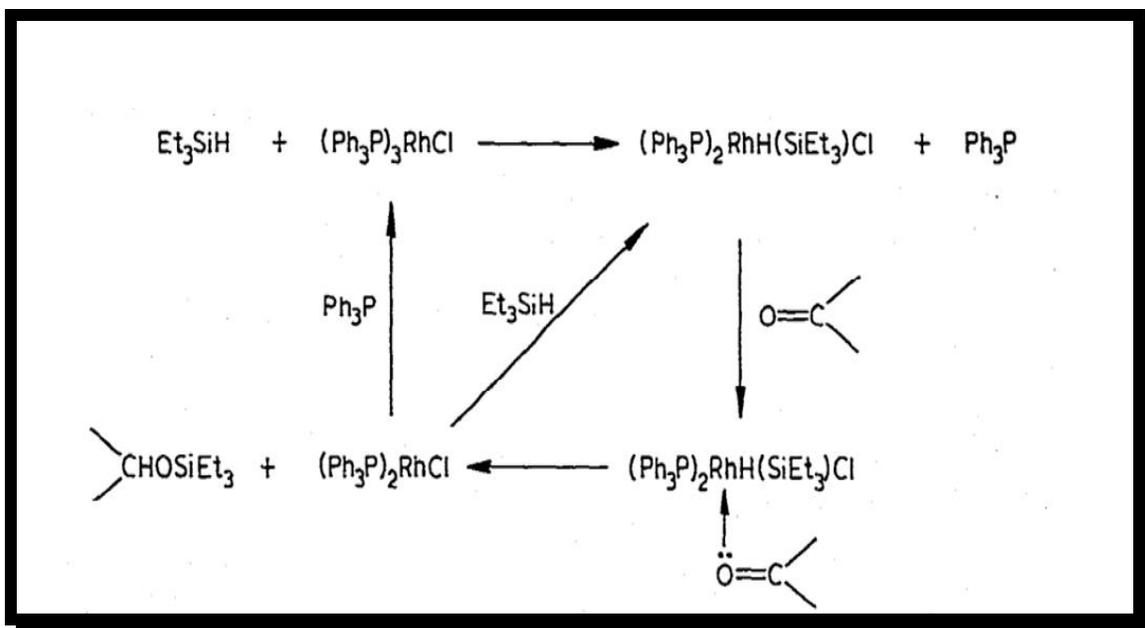
En los siguientes años se sumaron esfuerzos para desarrollar nuevos catalizadores, además de la utilización de diferentes cetonas, compuestos carbonílicos α -, β -insaturados y α -ceto ésteres como sustratos en la hidrosililación asimétrica [17]. Posteriormente se encontró que el complejo hidrotretrakis(trifenilfosfina)rodio (I) es un catalizador eficiente para la adición 1,4 de compuestos α -, β -insaturados y también en la adición 1,2 cuando son empleados sustratos di o trihidrosilanos, el catalizador mencionado ofrece condiciones suaves de reacción y una alta regioselectividad [18].

Aunque las reacciones de hidrosililación han sido conocidas por décadas; son escasos los reportes de investigación acerca del mecanismo de la hidrosililación de cetonas. El mecanismo comúnmente aceptado para esta reacción que es catalizada por rodio fue propuesto por Ojima [14].

Utilizando como catalizador al $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$, Ojima propuso un mecanismo adecuado a sus resultados experimentales para la hidrosililación de compuestos carbonílicos catalizados por rodio (I) (**Esquema 5**) [19].

El mecanismo consta de manera general de los siguientes pasos:

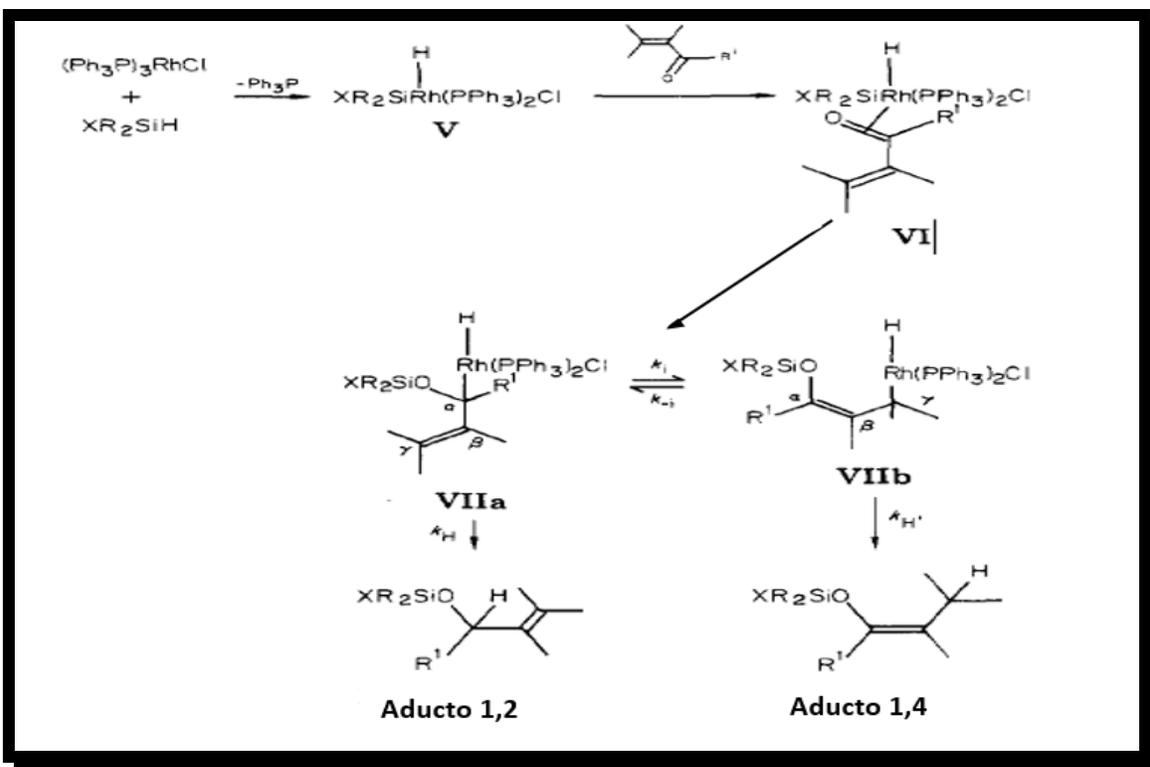
- I. Adición oxidativa del silano R_3SiH a Rh (I)
- II. Coordinación de la cetona al centro metálico e Inserción del O al enlace Rh-Si (formación de Rh(III))
- III. Eliminación reductiva para dar los productos $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH-O-SiR}_3$ y regenerar el catalizador RhL_n . [17].



Esquema 5. Mecanismo para la hidrosilación de compuestos carbonílicos propuesto por Ojima [19].

Para el caso de compuestos carbonílicos α , β - insaturados, Ojima propuso un mecanismo adaptando la hidrosilación de compuestos carbonílicos de acuerdo a la regioselección (**Esquema 6**).

El mecanismo propone lo siguiente: el complejo metálico sufre una adición oxidativa del enlace Si-H para dar el complejo hidruro silil metal (**V**); después se da la coordinación por electrones π del carbonilo con el complejo (**V**) dando (**VI**), la migración del silicio al oxígeno del carbonilo da (**VIIa**), alternativamente una transposición alílica de (**VIIa**), da el otro intermediario **VIIb**, y finalmente eliminación reductiva de (**VIIa**) y (**VIIb**) produce el aducto 1,2 y 1,4 respectivamente [16].



Esquema 6. Mecanismo propuesto por Ojima de hidrosililación de cetonas α,β -insaturadas de acuerdo a su regioselección [16].

3.4. Carbenos

Los carbenos $\text{R}_2\text{C:}$ son intermediarios de reacción que poseen un átomo de carbono divalente neutro con seis electrones en su capa de valencia [20]. Son donadores de dos electrones como el CO o las fosfinas, pero a diferencia de estos ligantes, los carbenos son altamente reactivos y especies inestables, por lo tanto, su uso como ligantes requiere estrategias sintéticas muy diferentes a las de otros ligantes donadores de electrones [21].

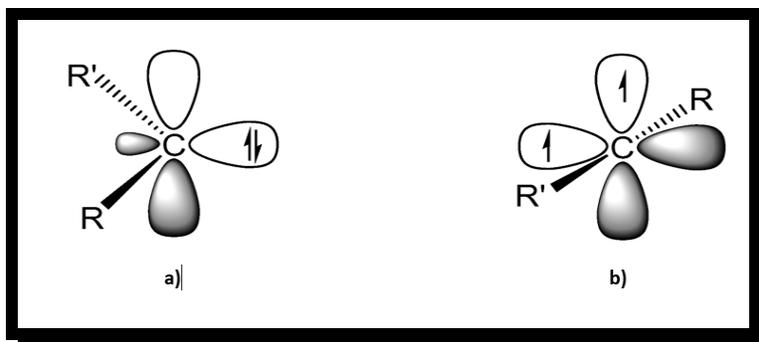


Figura 2. a) carbeno estado singlete, b) carbeno estado triplete [20].

Los carbenos pueden existir en cualquiera de dos estados electrónicos: singlete o triplete, estos términos se refieren a la multiplicidad; en el primero los dos electrones están apareados y ocupan un orbital, el cuarto orbital está vacante, mientras que en el segundo hay dos electrones desapareados en dos orbitales separados [22] (**Figura 2**). En el estado singlete no hay momento magnético y el átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 , pero en el triplete si hay momento magnético y tiene una hibridación sp [23].

La reactividad de los carbenos se encuentra fuertemente influenciada por las propiedades electrónicas de sus sustituyentes. Varios carbenos singlete se han caracterizado como nucleófilos, ambifílicos y electrofílicos. La principal característica estructural que determina la reactividad de los carbenos es la capacidad del sustituyente para que actúe como un donador de electrones. Si existe un par de electrones sin compartir directamente unido al átomo de carbono carbenoide, su deficiencia electrónica se compensa en algún grado por la deslocalización electrónica que puede ocurrir en la molécula, lo que aumenta su estabilidad [24].



3.4.1. Complejos metálicos con ligante carbeno

En estos complejos las especies carbénicas se pueden estabilizar de varias formas. Una forma general para estabilizar estas especies consiste en su complejación con un metal de transición. Los complejos de metales de transición con un ligante carbeno en su estructura se denominan genéricamente complejos metal-carbeno. De modo general, la unión entre el metal y el ligante carbeno consiste en un enlace dador de tipo σ del ligante al metal y un enlace π , que se establece por retrodonación desde un orbital d ocupado del metal hacia el LUMO del ligante carbeno (**Figura 3**).

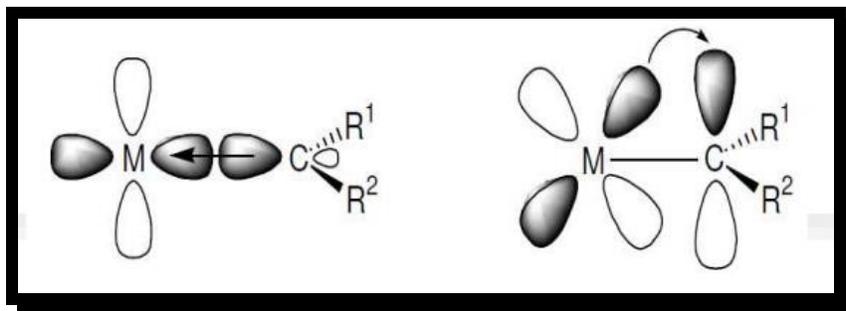


Figura 3. Representación de un complejo metal-carbeno [24].

La estabilidad y reactividad de los complejos metal-carbeno depende de la retrodonación del metal al carbeno. Si esta es baja, los complejos son altamente reactivos y aumentará su carácter nucleofílico; si la retrodonación se da de forma considerable el carbeno será menos electrofílico y las reacciones se centrarán principalmente en el metal.



La segunda forma se debe a que la reactividad de los carbenos está fuertemente influenciada por las propiedades electrónicas de sus sustituyentes. Si un átomo con un par libre de electrones (O, N o S) está directamente enlazado al átomo de carbono en el carbeno, el déficit electrónico del carbeno, será compensado hasta cierto punto por la deslocalización de electrones, resultando en la estabilización de las especies reactivas.

Si ambos sustituyentes son capaces de donar electrones al orbital p del carbeno puede resultar el aislarlo, por ejemplo: los diaminocarbenos.

Se pueden distinguir dos tipos de carbenos coordinados a metales: Fisher y Schrock. Cada uno representa una formulación diferente en el enlace del grupo CR_2 al metal [24].

3.4.2. Carbenos tipo Fisher

Los complejos de carbeno tipo Fisher son carbenos coordinados a metales con bajos estados de oxidación, con ligantes π -aceptores y sustituyentes π -donadores como $-OMe$ o $-NMe_2$ sobre el átomo de carbono del carbeno. Tal carbeno se comporta como si llevara una parcial de carga $\delta+$ y por lo tanto son electrófilos, se caracterizan generalmente por la fórmula $LM=C(X)R$ (L= buenos aceptores π , un ejemplo es el CO; M= Metales con bajos estados de oxidación, por ejemplo: Cr (0), Mo (0), W (0), Fe (0), Co(II); X= sustituyentes π -donadores; R=alquil, aril, alquenal, alcoxi y grupos amino) (**Figura 4**) [25].

Contienen heteroátomos que pueden ser oxígeno, nitrógeno y azufre que generan una gran estabilidad en el carbeno en su estado singulete, como son los aminocarbenos y alcoxicarbenos. Se caracterizan por formar un enlace metal-carbono constituido por la interacción donador-aceptor del metal y carbeno, esta unión se da por donación y retrodonación simultánea de electrones [25].

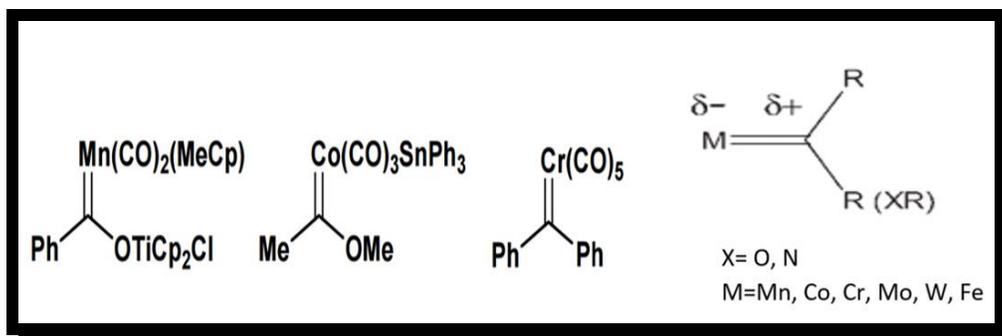
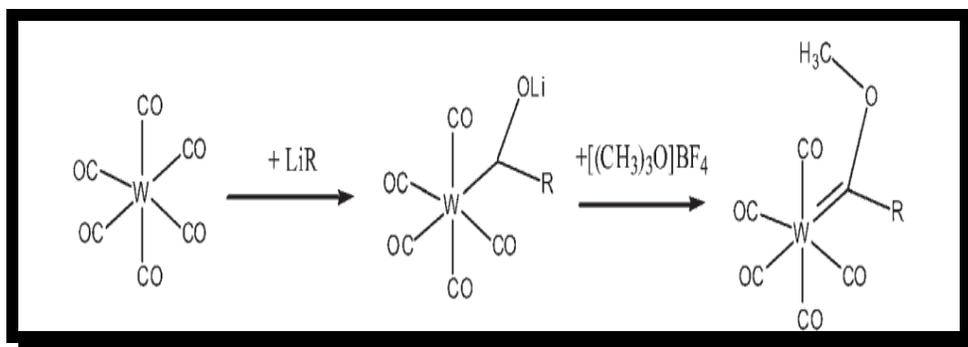


Figura 4. Complejos de carbeno tipo Fisher [25,26].

Pueden prepararse a partir de $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$) por reacción de un compuesto de organolitio con uno de los ligantes carbonilo para formar un complejo litio acil aniónico (**Esquema 7**). Esto es posible debido al efecto de estabilización aniónica y deslocalización de los restantes cinco ligantes de CO que aceptan los electrones [27].



Esquema 7. Síntesis del primer complejo de carbeno tipo Fisher [27].



3.4.3. Carbenos tipo Schrock

Los complejos de carbeno tipo Schrock contienen metales con altos estados de oxidación, por ejemplo: Ta(V), Ti(IV), W(VI), Mo(IV); ligantes donadores π como ciclopentadienil y sustituyentes R en el carbono carbénico que son grupos con poco carácter dador π como hidrógenos y alquilo, en este caso el carbeno se comporta como un nucleófilo teniendo un carbono con parcial de carga δ^- (**Figura 5**) [25].

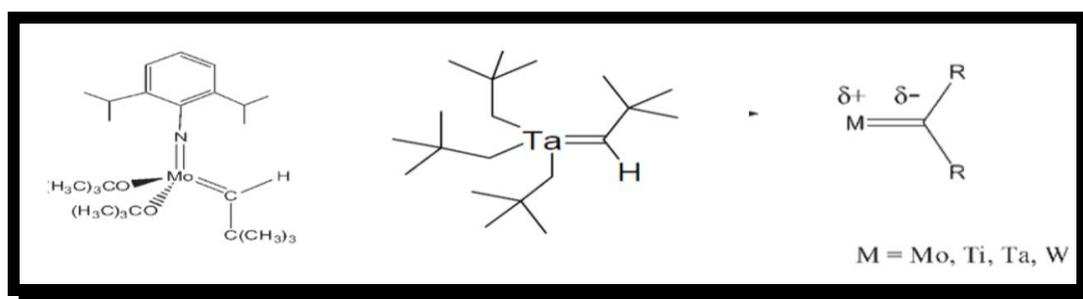


Figura 5. Complejos de carbeno tipo Schrock [25,26].

Los complejos de carbeno tipo Schrock son considerados como resultado del acoplamiento de spin entre el carbeno en estado triplete y los dos electrones en el metal. A menudo son especies que no contienen 18 electrones y son más susceptibles a ataque electrofílico [28]. Los electrones π tienen una distribución cercana entre el metal y el carbeno, por lo que es visto como un típico enlace doble [29].

Los complejos tipo Schrock se preparan fácilmente por la reacción de un haluro metálico con un alquil litio o un reactivo de Grignard. La reacción requiere la generación de un grupo termodinámica y cinéticamente favorecido, usualmente un alcano o un ácido conjugado débil [20].



3.5. Ligantes carbeno *N*-heterocíclicos

En las dos décadas pasadas, los carbenos *N*-heterocíclicos han mostrado un rápido desarrollo como una de las clases más populares de ligantes para catálisis con metales de transición [30]. Este tipo de compuestos ofrece grandes posibilidades para fijar la estructura del ligante y por lo tanto, las propiedades catalíticas a través de la introducción de sustituyentes al átomo de nitrógeno o a los átomos de carbono en el anillo de cinco miembros [31].

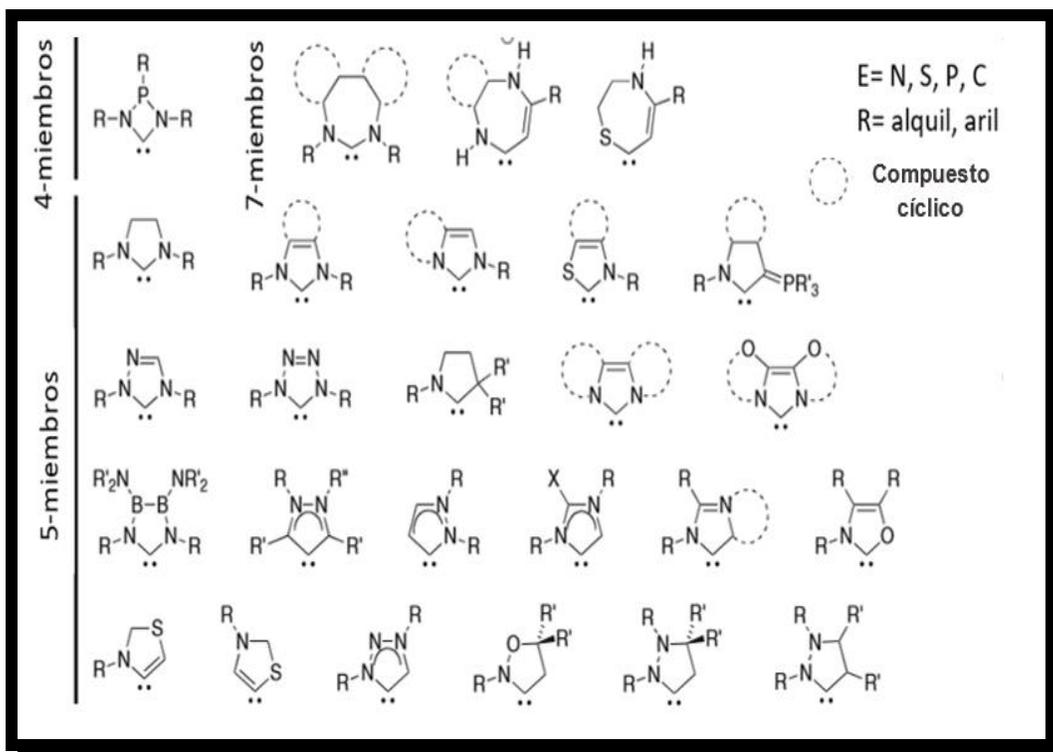


Figura 6. Diversidad estructural de ligantes CNH [32].



Desde el primer reporte hecho por Öfele en 1968 que indica la síntesis de dos nuevos complejos con CNH, la coordinación química de carbenos *N*-heterocíclicos a metales, derivados de imidazol, pirazol y triazol ha sido estudiada ampliamente [33]. En 1960 Wanzlick fue el pionero en investigaciones sobre CNH, realizó la primera descripción de los CNH como ligantes para complejos metálicos y posteriormente Arduengo aisló y caracterizó un CNH libre estable.

Existe una gran diversidad estructural de CNH (**Figura 6**), esta área de desarrollo es notable. Los compuestos de cinco miembros, aunque son los más comunes, solo son una parte de todos los posibles tipos de CNH [32].

3.5.1. Propiedades electrónicas de los carbenos *N*-heterocíclicos

El enlace característico de los carbenos *N*-heterocíclicos se compara con las bien estudiadas fosfinas terciarias, las cuales destacan en su rol como ligantes en procesos catalizados con metales de transición. Sin embargo, se ha hecho evidente que existen diferencias sustanciales entre las dos familias de ligantes, ya que los ligantes CNH son más electrodonantes y estéricamente diferentes a los ligantes de fosfinas con gran volumen como se explicará posteriormente [34].

Los CNH tienen en su estructura el anillo de imidazol. Este sistema rico en electrones provee una adecuada red que estabiliza el carbeno central localizado entre los dos átomos de nitrógeno y se comportan como donadores fuertes $-\sigma$ [30]. Estos ligantes presentan un par de electrones disponibles y una alta energía en el orbital σ (**Figura 7a**), lo cual le confiere una donación- σ claramente más fuerte que la de las fosfinas de tipo PCy_3 . Esta característica clave está acompañada por la presencia de un orbital π^* vacío de baja energía (**Figura 7b**) lo cual permite a los CNH actuar como aceptores de densidad electrónica desde los orbitales llenos de los metales, por lo tanto, es una clásica retrodonación $d \rightarrow \pi^*$.



Finalmente, con los metales deficientes de electrones, los CNH pueden enlazarse en una donación de electrones $\pi \rightarrow d$, en la cual la densidad electrónica es donada de una combinación apropiada de orbitales π llenos y vacíos de los CNH al metal, estas contribuciones dependen de la estructura del CNH [32,35].

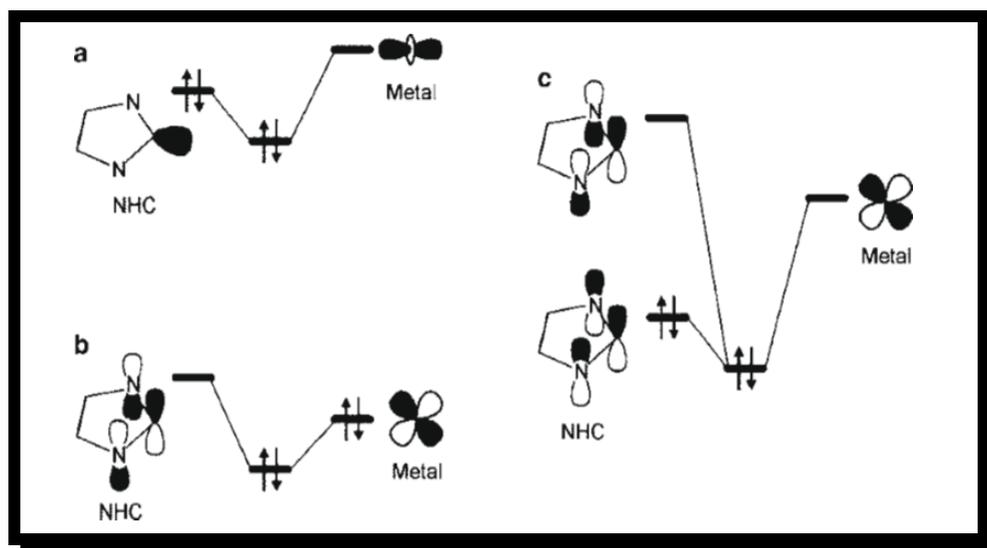


Figura 7. Formas de enlace entre los CNH y metales de transición. a) Donación $\sigma \rightarrow d$, b) $d \rightarrow \pi^*$ y c) $\pi \rightarrow d$ [32].

Las propiedades electrónicas de estos ligantes pueden afectar drásticamente la eficiencia catalítica del complejo metálico correspondiente. Los parámetros estructurales que pueden ser modificados y con esto las propiedades electrónicas de los CNH de cinco miembros son: (a) el esqueleto; (b) la naturaleza de los sustituyentes sobre los carbonos C^4 y C^5 y (c) los N -sustituyentes [32] (**Figura 8**).

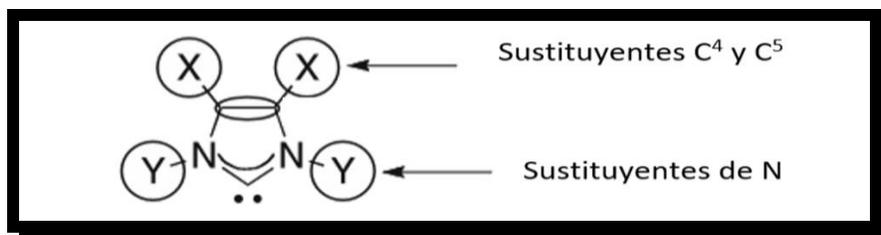


Figura 8. Puntos característicos de los CNH [32].

3.5.2. Propiedades estéricas de los carbenos *N*-heterocíclicos

Con base a la experiencia en investigaciones con fosfinas terciarias, las propiedades estéricas de los ligantes CNH tienen una gran influencia en su comportamiento químico

Se encuentran varias diferencias entre las fosfinas y los CNH, debido a que las primeras presentan una hibridación sp^3 , por lo que su distribución espacial se presenta en una forma de cono, mientras que los CNH, donde se incluyen los derivados de imidazol más empleados, presentan una forma parecida a un abanico (**Figura 9**) con los sustituyentes de nitrógeno adyacentes al carbeno orientado hacia el metal, como resultado de esto los CNH se presentan como ligantes con una alta demanda estérica debido a los sustituyentes presentes en el nitrógeno, alterando el comportamiento del metal y evitando que reaccionen con otros ligantes voluminosos [29].

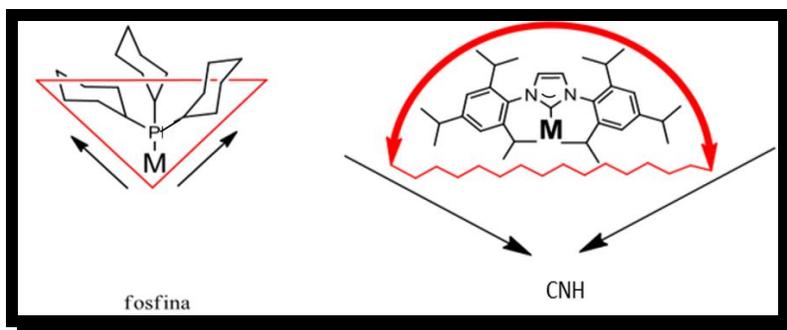


Figura 9. Comparación estérica de un CNH y una fosfina terciaria [29].

El efecto estérico de este tipo de ligantes en particular tienen un impacto significativo sobre la actividad catalítica ya que el volumen de ligante está típicamente dirigida hacia el centro metálico, en contraste con las fosfinas, donde el volumen está situado lejos del centro metálico. La fuerte habilidad de electrodonación de los CNH, en conjunto con este efecto estérico, provee la capacidad de estabilizar intermediarios electrodeficientes en algunas reacciones [36].

3.6. Ligantes fosfinas

Generalmente las propiedades estéricas, electrónicas y geométricas de los ligantes de fósforo han tenido efectos muy significativos en la actividad catalítica y selectiva de los complejos metálicos correspondientes [37].

Las fosfinas son uno de los ligantes más ampliamente usados como ligantes de metales de transición porque son extremadamente versátiles debido a que es posible variar el tamaño y las propiedades de donación electrónica de las fosfinas e introducir grupos quirales o heteroátomos [38].



3.6.1. Propiedades electrónicas

Los ligantes fosfina son usualmente donadores σ fuertes y débiles aceptores π , este efecto puede incrementarse por grupos electrodonadores en los grupos R.

Como el NH_3 , las fosfinas tienen un par libre de electrones sobre el átomo central que puede ser donado al metal, pero a diferencia de NH_3 son π -ácidas en una medida que depende de la naturaleza de los grupos R presentes en el ligante PR_3 . Para alquilfosfinas, la acidez $-\pi$ es débil, aril, dialquilamino y grupos alcoxi son sucesivamente más efectivos en promover la acidez $-\pi$ [25].

Por otro lado, con el incremento de la electronegatividad de R, el orbital σ^* y el σ , ambos del enlace P-R, dan estabilidad. Consecuentemente, la contribución del orbital atómico del átomo de fósforo al orbital σ^* del enlace P-R incrementa, lo cual eventualmente aumenta el tamaño del orbital σ^* de P-R. Esto facilita un mejor solapamiento del orbital σ^* del enlace P-R con el orbital del metal d durante la retrodonación del metal al ligante fosfina [39] (**Figura 10**).

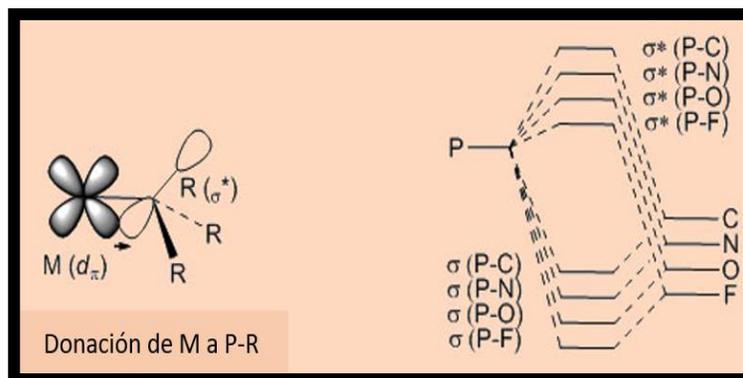


Figura 10. Retrodonación del orbital d del metal al orbital σ^* del enlace P-R del ligante fosfina [38].



3.6.2. Propiedades estéricas de las fosfinas

Para las fosfinas, una característica importante de su estructura es el tamaño estérico variable de éstas que puede ser ajustado por el cambio de R. Por ejemplo: los ligantes CO son tan pequeños que varios pueden enlazarse para alcanzar los 18 electrones. En contraste esto es rara vez cierto para las fosfinas donde un cierto número de fosfinas se puede fijar al metal. Esto puede ser una gran ventaja, ya que usando ligantes PR_3 voluminosos pueden favorecer la formación de metales de baja coordinación o se puede dejar espacios para ligantes pequeños, pero débilmente coordinantes que se excluirían por competencia directa con un ligante más pequeño.

Con respecto a las propiedades estéricas de las fosfinas, Tolman ha cuantificado los efectos estéricos de las fosfinas a través de su ángulo de cono. Este se obtiene construyendo un modelo espacial del grupo MPR_3 , haciendo que los grupos R se plieguen hacia atrás al máximo, y midiendo el ángulo del cono que contiene a todo el ligante tomando como vértice de este ángulo al metal (**Figura 11**).

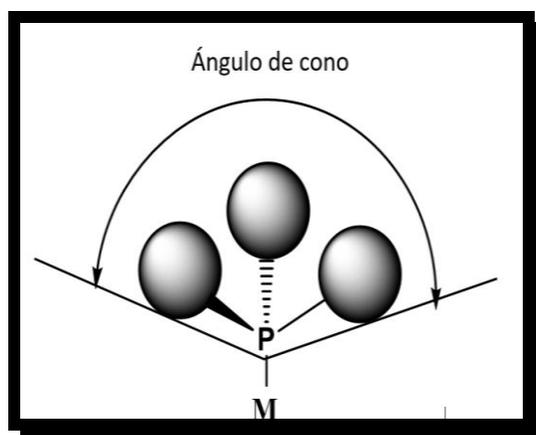


Figura 11. Ángulo de cono de una fosfina terciaria



Esta propiedad es de gran utilidad a la hora de escoger el ligante más apropiado para un caso determinado [1].

Finalmente, una característica importante de las series de ligantes PR_3 es que podemos cambiar relativamente fácil los efectos electrónicos sin cambiar los efectos estéricos o cambiar los efectos estéricos sin cambiar radicalmente los efectos electrónicos [25].

3.7. Aniones débilmente coordinantes

Los aniones débilmente coordinantes (ADC en sus siglas) han recibido gran atención por sus propiedades y se han vuelto indispensables en catálisis homogénea [40], esto debido a sus numerosas aplicaciones, una de las más destacadas es el uso como contraiones en la preparación de ácidos de Bronsted fuertes y catalizadores catiónicos [41].

Para que un anión pueda clasificarse en esta categoría debe tener las siguientes propiedades: tener una carga total baja y un alto grado de deslocalización de carga, todos los nuevos ADC deberían tener carga -1, pero en algunos casos especies con carga -2, podrían tener ciertas ventajas y dar buenos resultados. La carga debe estar deslocalizada sobre todo el anión, de tal manera que ningún átomo individual o grupo de átomos tenga una alta concentración de carga. Obviamente esto sugiere que cuanto más grande es el anión (los átomos que contiene), más deslocalizada está la carga y por lo tanto será un coordinante más débil. Una propiedad igualmente importante es la presencia de sitios básicos muy débiles en la periferia del anión, por lo tanto, aniones con solo átomos de hidrógeno o átomos de flúor son válidos para unirse al catión y deberían ser coordinantes más débiles que aniones que contengan átomos de oxígeno accesibles o átomos de cloro; varios estudios sugieren que BF_4^- y PF_6^- son coordinantes más débiles que ClO_4^- o $SO_3CF_3^-$ [42].



Además de los ADC ya mencionados, algunos de los aniones más comunes son $B(C_6H_5)_4^-$ y los más recientes $B(C_6F_5)_4^-$, $[B(OTeF_5)_4]^-$ o bien, SbF_6^- [43]. Las características antes mencionadas tienen un propósito ya que la deslocalización de la carga minimiza las interacciones electrostáticas catión-anión. El uso de sustituyentes que contienen flúor crea una periferia poco polarizable. Por consiguiente, la accesibilidad de ataques electrofílicos puede ser reducida, la cual protege el anión de la abstracción del ligante [44].

3.8. Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares son fuerzas atractivas entre moléculas. Son responsables del comportamiento no ideal de los gases y ejercen mucha más influencia en las fases condensadas de la materia.

Generalmente este tipo de fuerzas son mucho más débiles que las fuerzas intramoleculares, por eso usualmente se requiere mucho menos energía para evaporar un líquido que romper los enlaces presentes en las moléculas del líquido. El punto de ebullición de las sustancias refleja la intensidad de las fuerzas moleculares operando a lo largo de la molécula.

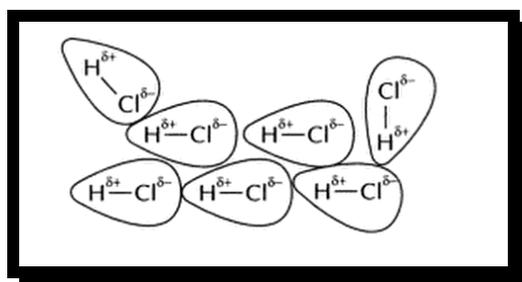
Existen diferentes tipos de fuerzas o interacciones intermoleculares: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y las fuerzas de dispersión que en conjunto integran a las fuerzas de Van der Waals, cada una de ellas posee una energía que define sus propiedades (**Tabla 1**). En tanto, los iones y los dipolos son atraídos uno al otro por fuerzas electrostáticas llamadas ión-dipolo las cuales no son fuerzas de Van der Waals. Los puentes de hidrógeno son un tipo especial de interacción dipolo-dipolo particularmente fuerte y solo algunos compuestos pueden participar en esta interacción, a continuación, se dará una ligera descripción de ellos.

**Tabla 1.** Energías de interacción de las Fuerzas intermoleculares [45].

Tipo	Energía KJ/mol
Ión-dipolo	40-600
Dipolo-dipolo	5-25
Dipolo-dipolo inducido	2-10
Puentes de hidrógeno	10-40
Fuerzas de dispersión	0.05-40

3.8.1. Fuerzas dipolo-dipolo

Son fuerzas atractivas entre moléculas polares que poseen momento dipolar diferente de cero. Su origen es en principio electrostático y cuanto mayor sea el momento dipolar mayor es la fuerza [45]. Ocurren entre los polos opuestos de estas moléculas, son más fuertes que las fuerzas de dispersión, pero más débiles que las atracciones iónicas un ejemplo es la molécula de HCl en fase gaseosa, existe un dipolo en el cual la carga parcial negativa se localiza en el cloro al ser más electronegativo y la positiva en el hidrógeno (**Figura 12**).

**Figura 12.** Atracciones dipolo-dipolo entre las moléculas de HCl [46].



3.8.2. Fuerzas dipolo-dipolo inducido

En este tipo de fuerza una molécula polar interactúa con una molécula no polar, surge de la capacidad de una molécula de inducir un momento dipolar en otra [47], en este caso la molécula polar le induce un dipolo a la no polar.

Por ejemplo: cuando la molécula de agua se acerca a una de oxígeno que es apolar, los electrones del oxígeno pueden desplazarse hacia un lado de la molécula produciendo un momento dipolar muy pequeño [48] (**Figura 13**) lo cual ocasiona una interacción entre las moléculas del agua y del oxígeno manifestándose con su alta solubilidad en agua, lo mismo ocurre cuando una molécula de acetona se acerca a una de hexano generando una interacción dipolo-dipolo inducido.

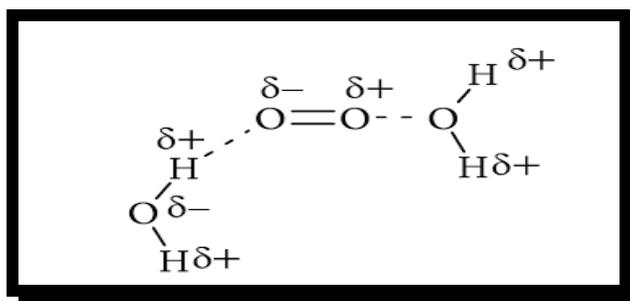


Figura 13. Dipolo inducido de moléculas de agua a una molécula de oxígeno [46].

3.8.3. Fuerzas de dispersión de London

Son las más débiles; ocurren principalmente entre moléculas no polares. A causa del movimiento de los electrones en las moléculas, se originan pequeñas cargas superficiales e instantáneas, positivas o negativas, que dan como resultado una ligera atracción entre las moléculas.



Un ejemplo son las moléculas no polares del etano que es un gas a temperatura ambiente, pero se puede licuar empleando altas presiones y, en este estado, las moléculas se atraen débilmente por estas fuerzas de dispersión [46] (**Figura 14**).

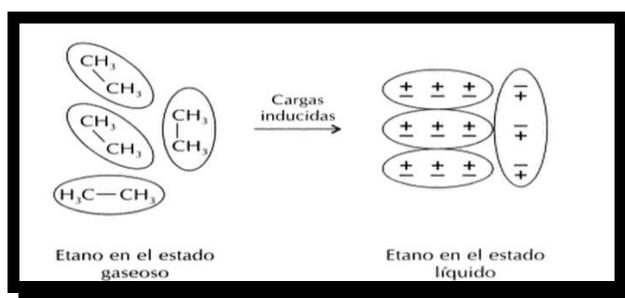


Figura 14. Fuerzas de dispersión en moléculas de etano [46].

3.8.4. Fuerzas ión-dipolo

La ley de Coulomb permite explicar estas fuerzas, las cuales atraen entre sí un ión (ya sea un catión o un anión) y una molécula polar (**Figura 15**). La intensidad de esta interacción depende de la carga y el tamaño del ión, así como de la magnitud del momento dipolar y el tamaño de la molécula. Las cargas en los cationes están más concentradas porque estos iones suelen ser más pequeños que los aniones. En consecuencia, con una carga de igual magnitud, un catión experimenta una interacción más fuerte con los dipolos que un anión, por ejemplo, en una disolución de NaCl los iones sodio son atraídos por el oxígeno de la molécula de agua, mientras que los iones cloruro por la parte parcialmente positiva que son los hidrógenos.

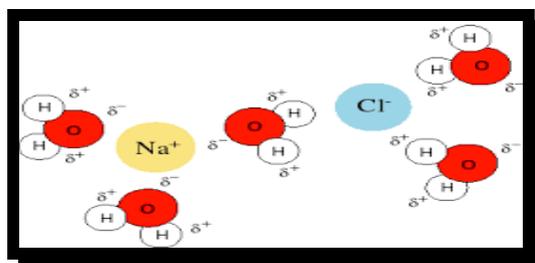


Figura 15. Interacción ión-dipolo de una disolución de NaCl en agua [49].

3.8.5. Puentes de hidrógeno

Normalmente, los puntos de ebullición de una serie de compuestos similares que contienen elementos del mismo grupo periódico se incrementan con la masa molar. No obstante, los compuestos con hidrógeno de los elementos del segundo periodo de los grupos VA, VIA y VIIA no siguen esta tendencia. En cada una de estas series, los compuestos más ligeros (NH_3 , H_2O y HF) tienen el punto de ebullición más alto, lo contrario a lo esperado considerando la masa molar. Esta observación debe implicar que existen atracciones intermoleculares más fuertes en estos compuestos, en comparación con otras moléculas de los mismos grupos. De hecho, este tipo particularmente fuerte de atracción intermolecular se denomina enlace o puente de hidrógeno, es un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N-H, O-H, F-H, y un átomo electronegativo de O, N o F con pares de electrones libres en la molécula vecina.

La energía de un puente de hidrógeno puede variar entre 10-40 kcal/ mol dependiendo de la molécula, siendo en gran parte energías grandes para una interacción dipolo-dipolo. Por esta razón, los puentes de hidrógeno tienen un fuerte efecto en la estructura y propiedades de muchos compuestos químicos y sistemas de interés biológico. Sin embargo, una unión por puente de hidrógeno no es explícitamente un enlace covalente [45].



Para entender mejor este tipo de interacción podemos imaginar a la molécula de agua la cual cuando se acerca a otra, el átomo de oxígeno electronegativo ejerce una fuerte atracción sobre los electrones de enlace del átomo de hidrógeno, y el protón queda casi completamente desprotegido, al ser tan pequeño puede acercarse mucho a uno de los pares de electrones libres del átomo de oxígeno de otra molécula de agua y formar el puente de hidrógeno (**Figura 16**) [47].

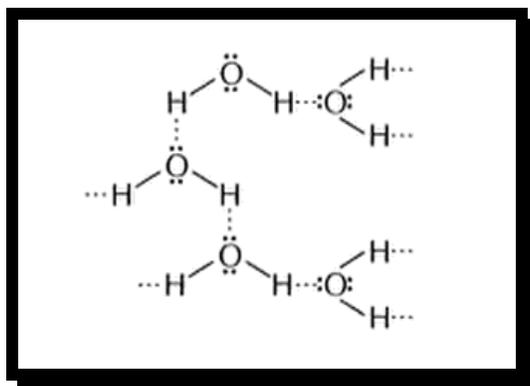


Figura 16. Puentes de hidrógeno en moléculas de agua [46].

3.9. Importancia de las fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares tienen un papel crucial en procesos químicos y biológicos debido a que están directamente relacionadas a propiedades como el punto de fusión, punto de ebullición y la energía necesaria para que un sólido se convierta a un líquido o de un líquido a un gas; también son importantes en la determinación de la solubilidad de los gases, líquidos y sólidos en varios solventes, e incluso en la determinación de estructuras de importancia biológica.



Un ejemplo sobresaliente son los puentes de hidrógeno [47] ya que determinan propiedades físicas de los compuestos y tienen un papel vital en el mantenimiento de las proteínas y enzimas que están constituidas en gran parte por este tipo de interacción. Debido a las características que presentan se han estudiado en catálisis, pues en los últimos años se ha mostrado un gran desarrollo en reconocimiento molecular basado la formación de puentes de hidrógeno, siendo utilizados como un punto clave para controlar la actividad y/o selectividad (regioselectividad, estereoselectividad) en ciertas transformaciones catalíticas organometálicas y de organocatálisis, por ejemplo: reacciones de Diels-Alder, epoxidación, adición de Michael, hidrogenación, cicloadición e hidrosililación [50-52]. Este tipo de interacción no ha sido la única que modifica la velocidad, actividad y la selectividad de una reacción, ya que se ha reportado que la utilización de medios iónicos en reacciones orgánicas y en reacciones catalizadas con metales de transición afectan estos parámetros [53-54, 3]



4. PARTE EXPERIMENTAL



4.1. Generalidades

4.1.1. Material y Reactivos

En la **Tabla 2** se muestran algunas propiedades físicas de los reactivos utilizados y en la **Tabla 3** lo correspondiente a los disolventes (los reactivos y disolventes fueron empleados sin purificación adicional, a excepción del THF que fue secado previamente).

Tabla 2. Reactivos utilizados

Reactivos	Propiedades
4-fenil-3-buten-2-ona ($C_{10}H_{10}O$)	M.M. = 146.19 g/mol Pureza = 99.5% $T_f = 66^\circ C$
Trietilsilano (Et_3SiH)	M.M. = 116.29 g/mL Pureza = 99% $T_{eb} = 107-108^\circ C$ Densidad = 0.728 g/mL
Tetrafluoroborato de sodio ($NaBF_4$)	M.M. = 109.8 g/mol Pureza = 98% $T_f = 384^\circ C$
Hexafluorofosfato de sodio ($NaPF_6$)	M. M. = 167.95 g/mol Pureza = 98% $T_f > 200^\circ C$
Tetrafenilborato de sodio $NaB(C_6H_5)_4$	M. M. = 342.22 g/mol Pureza = 99.5%
Tetrakis-[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]borato de sodio $NaBAr^F_4$	M. M. = 886.22 g/mol Pureza = 99%



Los reactivos utilizados se obtuvieron de la compañía Sigma-Aldrich. Los disolventes: THF, acetona grado HPLC, hexano de la compañía Honey Well. El disolvente para RMN de ^1H , cloroformo deuterado, se obtuvo de Cambridge Isotope Laboratories, Inc. Finalmente la sílica gel 60 (0.063-0.2nm) fue de Macherey-Nagel.

Tabla 3. Disolventes utilizados

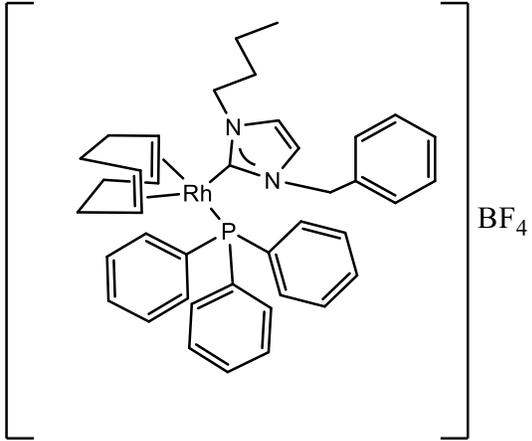
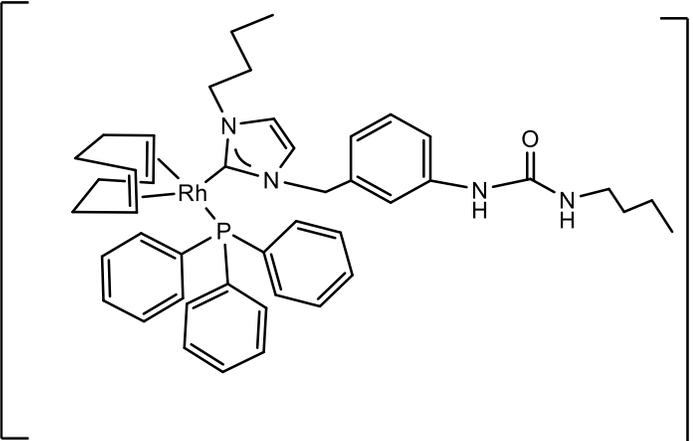
Disolventes	Propiedades
Tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)	M.M. = 72.11 g/mol Pureza = 99.99% Densidad = 0.888 g/mL $T_{\text{eb}} = 66^\circ\text{C}$
Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)	M. M. = 58.08 g/mol Pureza = 99.9% Densidad = 0.79 g/mL $T_{\text{eb}} = 56^\circ\text{C}$
Hexano (C_6H_{14})	M. M. = 86.18 g/mol Pureza = 99.99% Densidad = 0.659 g/mL $T_{\text{eb}} = 68.7^\circ\text{C}$



4.1.2. Catalizadores

Los catalizadores empleados en este trabajo se sintetizaron de acuerdo a la técnica reportada por nuestro grupo de investigación [2] y se ilustran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Catalizadores de rodio(I) catiónicos con ligantes carbeno *N*-heterocíclico y trifenilfosfina.

Catalizador 1	
Catalizador 2	



4.1.3. Disolvente y secado del disolvente

Se utilizó como disolvente THF y para eliminar el agua del medio de reacción, fue necesario secar el disolvente a reflujo con sodio metálico y benzofenona como indicador, hasta que adquiriera un color azul; finalmente se colectó el THF seco para llevar a cabo las reacciones de hidrosililación.

4.2. Técnica

Las reacciones se llevaron a cabo mediante la técnica Schlenk la cual implica el uso de una línea doble vacío/nitrógeno. Consiste en un tubo doble con varias llaves de paso; donde uno de los tubos está conectado a una bomba de vacío y el otro a un tanque de nitrógeno; de esta manera se pudo seleccionar el vacío o nitrógeno sin una línea independiente para cada uno. La presión de nitrógeno se controló mediante un manómetro y burbujeador. Se utilizó esta técnica ya que es muy útil para compuestos que son sensibles al oxígeno y la humedad para controlar las condiciones de reacción. Se utilizaron matraces Schlenk, los cuales tienen un tapón de vidrio en la parte superior y en un costado una llave que permite la conexión a la línea Schlenk (**Figura 17**).



Figura 17. Línea de Schlenk



4.3. Equipo

El seguimiento y análisis de la reacción y de los productos se llevaron a cabo mediante RMN de ^1H . El equipo utilizado fue Varian Mercury 200 MHz de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, utilizando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3) y TMS como estándar interno.

4.4. Metodología

4.4.1. Generalidades

Se llevó a cabo la reacción de hidrosililación de la 4-fenil-3-buten-2-ona con trietilsilano utilizando los catalizadores **1** y **2** con diferentes sales (**Tabla 5**) como aditivos. Además, se llevó a cabo otra reacción a las mismas condiciones que la anterior, pero sin aditivos como referencia (**véase Ecuación 4**).

Cada una de las reacciones se llevó a cabo en atmósfera inerte utilizando 0.01 g de catalizador en cada una, los sustratos 4-fenil-3-buten-2-ona y trietilsilano se emplearon en una cantidad 100 veces mayor referidos a los moles de catalizador; para el caso de los aditivos a usar se utilizó el doble de moles igualmente referidos al catalizador (**Tabla 5**).



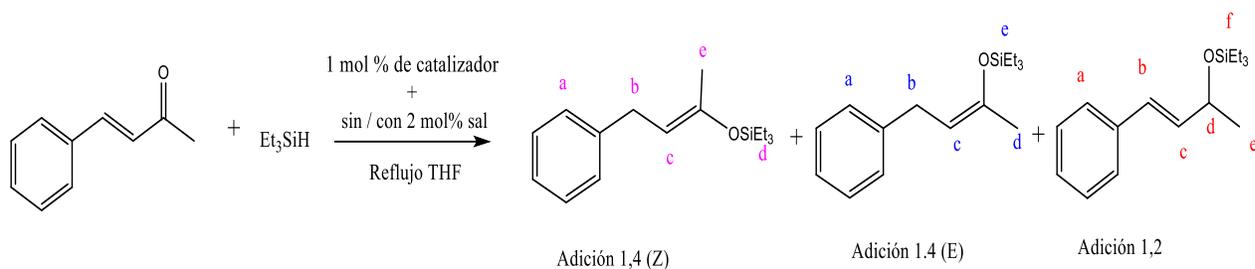
Tabla 5. Cantidades de reactivos utilizadas en las reacciones de hidrosililación

Experimento	Tipo de catalizador	Cantidades de reactivos utilizadas (mmol)						
		Catalizador	4-fenil-3-buten-2-ona	Trietilsilano	NaBF ₄	NaPF ₆	NaBPh ₄	NaBAr ^F ₄
1	1	0.0129	1.29	1.29				
2	2	0.0112	1.12	1.12				
3	1	0.0129	1.29	1.29	0.0258			
4	2	0.0112	1.12	1.12	0.0225			
5	1	0.0129	1.29	1.29		0.0258		
6	2	0.0112	1.12	1.12		0.0225		
7	1	0.0129	1.29	1.29			0.0258	
8	2	0.0112	1.12	1.12			0.0225	
9	1	0.0129	1.29	1.29				0.0258
10	2	0.0112	1.12	1.12				0.0225



4.4.2. Reacción de hidrosililación catalítica

La reacción de hidrosililación de la 4-fenil-3-buten-2-ona con trietilsilano es representada en la **Ecuación 4**.



Ecuación 4

4.4.3. Procedimiento experimental

Se pesaron las cantidades a utilizar de catalizador de rodio(I) **1** y **2**, además de la cetona y se midió el trietilsilano (**Tabla 5**).

Se purgó el sistema de catálisis para tenerlo en atmósfera inerte y se fueron agregando los reactivos en el siguiente orden:

- 4-fenil-3-buten-2-ona
- Trietilsilano
- Catalizador

En el caso de las reacciones con aditivos, se agregaron 2 mol de la respectiva sal al final del orden de adición.



Finalmente se ajustó a 10 mL el volumen de THF seco, la reacción se mantuvo a reflujo durante 24 horas. Esto se realizó por duplicado para cada catalizador sin aditivos y por triplicado para las reacciones con aditivos.

4.4.4. Monitoreo y separación de los productos

Cada una de las reacciones se siguió a las 2.0 h y 24.0 h mediante RMN de ^1H . Posterior a esto, los productos fueron separados de la mezcla de reacción mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria sílica gel 60 y como fase móvil una mezcla de hexano-acetona 4.5:0.5 respectivamente.

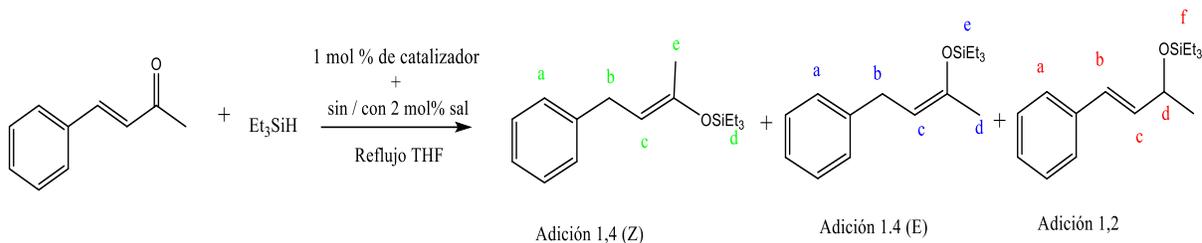


5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



5.1. Seguimiento de las reacciones y caracterización de los productos

La hidrosililación catalítica de la 4-fenil-3-buten-2-ona, puede dar como resultado una mezcla de isómeros de productos de adición (**Ecuación 4**):



Ecuación 4

Esta reacción se estudió haciendo uso de diferentes sales como aditivos para evaluar la existencia de interacciones que favorezcan la selectividad, para analizar este comportamiento se realizaron dos experimentos, uno con aditivos y otro sin aditivos, se utilizó este último como control.

En esta sección se presentará una descripción general de los experimentos, para posteriormente abordar los resultados y el análisis de los resultados.

5.1.1. Seguimiento de las reacciones

El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo mediante RMN de ^1H a dos tiempos, primero a las 2.0 h y finalmente a las 24.0 h, teniendo como indicador las señales que presenta la materia prima en el avance de la reacción (**Figura 18**).



La señal que fue empleada para indicar el avance de la reacción es el doblete que aparece en un desplazamiento químico de 6.68 ppm que corresponde al átomo de hidrógeno del carbono alfa de la 4-fenil-3-buten-2-ona.

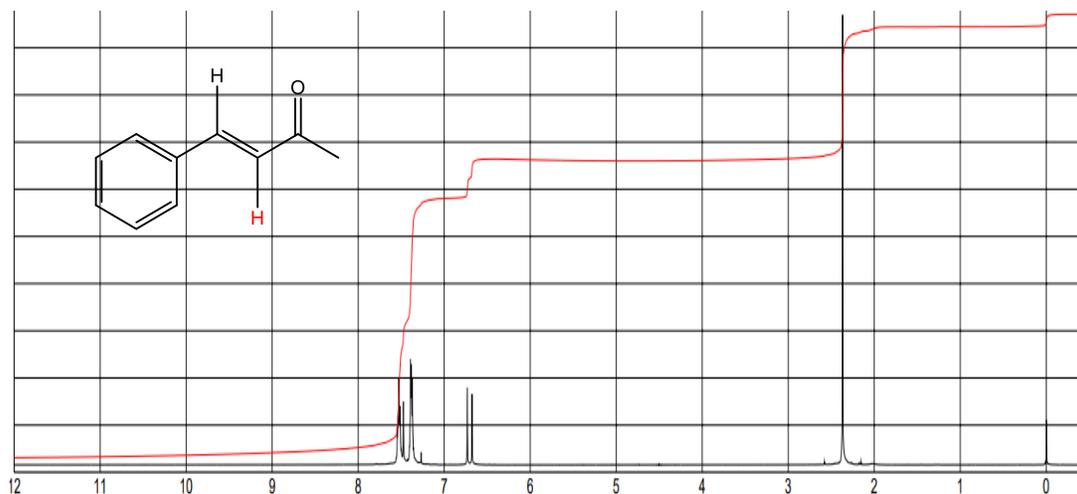


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H de la 4-fenil-3-buten-2-ona.

5.1.2. Caracterización

A continuación, se muestra el espectro de RMN de ^1H (**Figura 19**) así como los datos de desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) (**Tabla 6**) de la mezcla de reacción a 24 horas de la hidrosililación catalítica de la 4-fenil-3-buten-2-ona con el catalizador **1** y NaBF_4 como aditivo. En ello, es importante señalar los hidrógenos del producto de adición 1,2 en color rojo: (b) 6.50 ppm, (c) 6.18 ppm, (d) 4.45 ppm y (e) 1.30 ppm; para el producto de adición 1,4 E en color azul: (b) 3.36 ppm, (c) 4.59 ppm, y (d) 1.80 ppm; finalmente para el producto 1,4 Z en color rosa: (b) 3.29 ppm, (c) 4.86 ppm y (d) 1.82 ppm; las señales de los grupos etilo de los isómeros se encuentran traslapadas en el intervalo de 0.6-1.15 ppm, así como las señales del grupo aromático en 7.1-7.7 ppm.

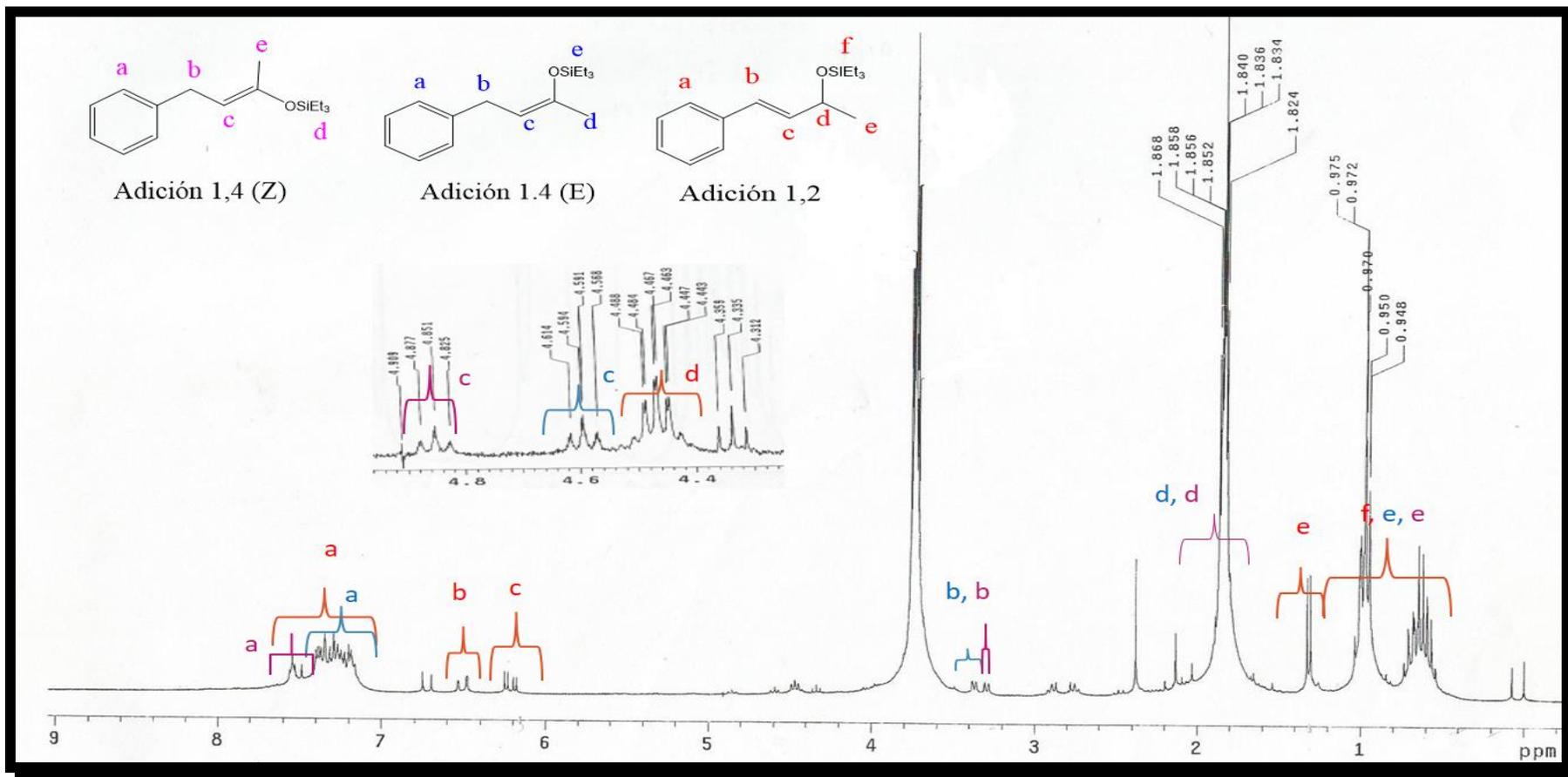
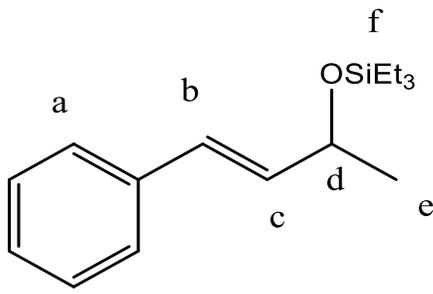
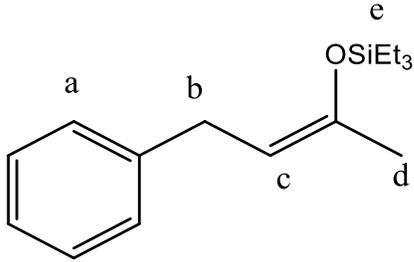
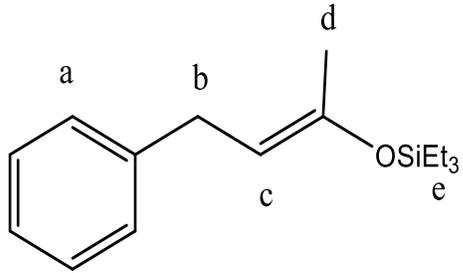


Figura 19. Espectro de RMN ^1H a 24 horas de reacción de la hidrosililación catalítica de la 4-fenil-3-buten-2-ona con el catalizador **1** con NaBF_4 como aditivo.



Tabla 6. Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de los productos de hidrosililación catalítica de la 4-fenil-3-buten-2-ona [16].

Productos de adición	Desplazamientos químicos reportados** (ppm)	Desplazamientos químicos experimentales (ppm)
<p>Producto de adición 1,2</p> 	<p>0.30-1.15 (m, 15H) (H^f), 1.31 (d, 3H, J=6Hz) (H^e), 4.45 (q, 1H, J=6 Hz) (H^d), 6.18 (dd, 1H, J_{b-c}=15 Hz, J_{c-d}=6 Hz)(H^c), 6.53 (d, 1H, J_{b-c}15 Hz) (H^b), 7.00-7.40 (m, 5H) (H^a)</p>	<p>0.6-1.15 (m, 15H) (H^f), 1.30 (d, 3H, J=6.30Hz) (H^e), 4.45 (q, 1H, J=6 Hz) (H^d), 6.18 (dd, 1H, J_{b-c}=15 Hz, J_{c-d}=6 Hz)(H^c), 6.50 (d, 1H, J_{b-c}=16.8Hz) (H^b), 7.1- 7.40 (m, 5H) (H^a)</p>
<p>Producto de adición 1,4 E</p> 	<p>0.30-1.15 (m, 15H) (H^e), 1.82 (s, 3H) (H^d), 3.36 (d, 2H, J=7Hz) (H^b), 4.59 (t, 1H, J=7Hz) (H^c), 7.00- 7.80 (m, 5H) (H^a)</p>	<p>0.6-1.15 (m, 15H) (H^e), 1.8 (s, 3H) (H^d), 3.36 (d, 2H, J=7.2Hz) (H^b), 4.59 (t, 1H, J=6.9Hz) (H^c), 7.00- 7.4 (m, 5H) (H^a)</p>
<p>Producto de adición 1,4 Z</p> 	<p>0.30-1.15 (m, 15H) (H^e), 1.82 (s, 3H) (H^d), 3.29 (d, 2H, J=7Hz) (H^b), 4.86 (t, 1H, J=7H) (H^c), 7.80 (m, 5H) (H^a)</p>	<p>0.6-1.15 (m, 15H) (H^e), 1.80 (s, 3H) (H^d), 3.29 (d, 2H, J=7.8Hz) (H^b), 4.86 (t, 1H, J=7.8H) (H^c), 7.40 (m, 5H) (H^a)</p>



En la **Tabla 6** se muestran los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento reportados por Ojima y colaboradores [16] y los obtenidos experimentalmente en este trabajo. En esta tabla se puede apreciar una buena correlación entre los valores para los tres productos de adición (1,2, 1,4E y 1,4Z) obtenidos en ambos trabajos.

5.2. Efecto de las sales utilizadas como aditivos en la reacción de hidrosililación de la 4-fenil-3-buten-2-ona

En la **Tabla 7** se muestran los resultados obtenidos de las reacciones de hidrosililación de la 4-fenil-3-buten-2-ona sin aditivos y con el uso de sales como aditivos, en ambos casos se utilizaron el catalizador **1** y **2**. Estos resultados representan los promedios de las reacciones realizadas por triplicado, para los datos de los rendimientos se calculó la desviación estándar con el signo \pm como medida de dispersión de datos, del promedio de las reacciones realizadas.

Es necesario comentar que el catalizador **1** no presenta un sustituyente en el bencilo del carbeno *N*-heterocíclico, por lo que se empleó como experimento control, mientras que el catalizador **2** contiene un derivado de urea como sustituyente considerado un grupo de reconocimiento molecular que se plantea promueva las interacciones ligante-sustrato. Además de esto, cabe mencionar que las sales utilizadas tienen como característica principal ser débilmente coordinantes, por lo tanto, tienen poca capacidad de coordinarse al metal y cambiar sus propiedades.

A continuación, se discutirá los efectos que tuvieron los sustituyentes de los catalizadores en las reacciones de hidrosililación que no contienen aditivos.



Tabla 7. Resultados de las reacciones de hidrosililación catalítica con trietilsilano de la 4-fenil-3-buten-2-ona*

Experimento	Catalizador	Sal	Proporción de productos de adición			% Conversión $\pm \sigma$
			1,2	1,4 E	1,4 Z	
1	1		1.60	1.20	1	90.10 \pm 4.67
2	2		1.32	1.71	1	88.72 \pm 4.21
3	1	NaBF ₄	5.60	1.23	1	79.18 \pm 11.0
4	2	NaBF ₄	1.33	3.85	1	91.75 \pm 4.44
5	1	NaPF ₆	1.24	1.70	1	93.65 \pm 2.60
6	2	NaPF ₆	1.18	0	0	53.40 \pm 7.0
7	1	NaB(C ₆ H ₅) ₄	1.81	1.03	1	70.73 \pm 4.19
8	2	NaB(C ₆ H ₅) ₄	1.46	2.59	1	87.45 \pm 5.6
9	1	NaBAR ^F ₄	2.55	0	0	69.56 \pm 11.77
10	2	NaBAR ^F ₄	0.39	0	0	22.53 \pm 16.44

*Las proporciones de isómeros fue obtenida mediante la asignación relativa de la intensidad de las señales en RMN ¹H referidas al isómero 1,4 Z.



Los Experimentos 1 y 2 mostrados en la **Tabla 7** corresponden a las reacciones que fueron realizadas sin aditivos (sales). En primera instancia se observa que los porcentajes de rendimiento cercanos al 90% son bastante buenos y que para ambos experimentos se generan los tres productos de adición.

Sin embargo, en el Experimento 1 que tiene al catalizador **1** (Experimento control), se observa una ligera preferencia hacia el producto de adición 1, 2; mientras que el Experimento 2 con el catalizador **2** (funcionalizado con el grupo de reconocimiento molecular) es más selectivo hacia el producto de adición 1, 4 E.

Lo anterior tiene una probable explicación basada en el efecto que tiene el sustituyente en el carbeno *N*-heterocíclico sobre la cetona α , β -insaturada; así para el Experimento 1 la inserción del hidruro se da en forma más inmediata en el carbono carbonílico. En el Experimento 2 se propone que una vez coordinada la cetona por electrones π al intermediario hidruro-silil-metal reportado por Ojima [13], los hidrógenos de la butilurea interaccionen vía puentes de hidrógeno con el oxígeno de la 4-fenil-3-buten-2-ona (**Figura 20**); lo que probablemente provoca un desplazamiento del doble enlace por efecto de resonancia promoviendo la adición del hidruro en la posición alílica dando como producto el isómero 1,4 preferentemente.

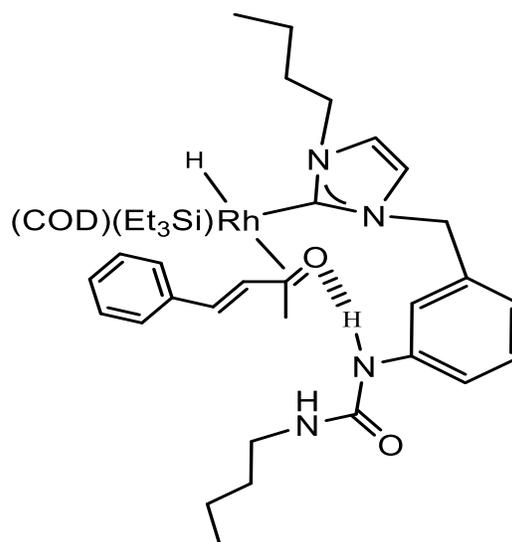


Figura 20. Interacción de puentes de hidrógeno 4-fenil-3-buten-2-ona con el catalizador 2.



En los siguientes Experimentos correspondientes a los números 3 y 4 de la **Tabla 7**, se utilizó NaBF_4 como aditivo, se aprecia un aumento en la proporción de los isómeros comparado con las reacciones en las que no se usó aditivo; así, en el Experimento 3 la proporción del producto 1,2 aumentó de 1.60 del Experimento control a 5.60 y en el 4 el producto 1,4E de 1.71 a 3.85, por lo tanto, el aditivo mejoró las interacciones ligante-sustrato, y conservó la preferencia de los productos de cada uno de los catalizadores. Además de esto, los rendimientos no variaron de manera significativa.

En este caso, es posible que el anión interactúe con los hidrógenos de la butilurea (grupo de reconocimiento molecular), en lugar de la cetona, debido al exceso de este aditivo, sin embargo, al ser una molécula pequeña (**Figura 21**) se facilita la dinámica del ciclo catalítico favoreciendo la selectividad.

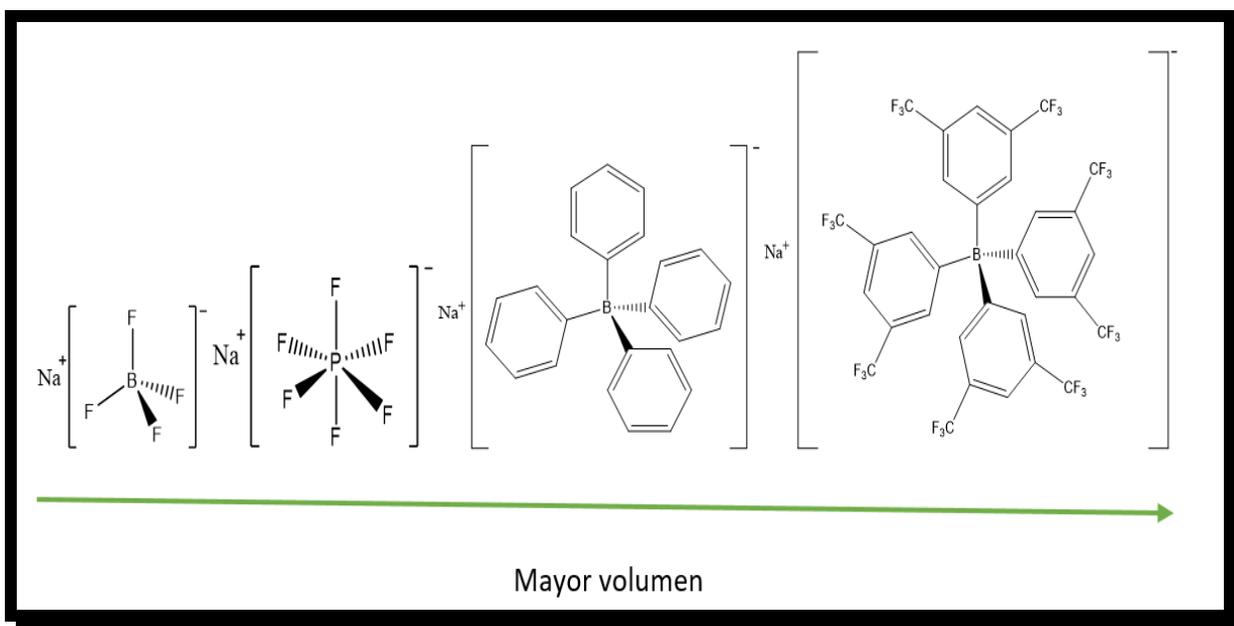


Figura 21. Orden creciente de volumen de los aniones.



De los Experimentos 5 y 6 con el aditivo NaPF_6 (**Tabla 7**), se observa que el rendimiento total de la reacción en el Experimento control 5 no varió de manera significativa, ni tampoco la proporción en sus isómeros con respecto al Experimento 1 (sin aditivos). Sin embargo, en el Experimento 6 (catalizador con el grupo de reconocimiento molecular) se observa una caída en su rendimiento a $53.40\% \pm 7.0$ comparado con el experimento control 2 que tenía $88.72 \pm 4.21\%$ y únicamente se formó el isómero 1,2.

En este caso la influencia directa de la sal fue sobre la selectividad y el rendimiento en las reacciones con el catalizador **2**. Se propone una posible interacción de los hidrógenos electrofílicos del grupo de reconocimiento molecular con el anión PF_6^- formando una interacción tipo ión-dipolo (**Figura 22**) que interfiere con la interacción de este grupo con la cetona, disminuyendo el rendimiento e impidiendo que se forme el isómero 1,4 tanto E como Z, volviendo a la reacción regioselectiva.

Como siguiente aditivo en la **Tabla 7**, se tiene al $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ correspondiente a los Experimentos 7 y 8, se observa que para ambos catalizadores **1** y **2**, se generan los tres productos de adición.

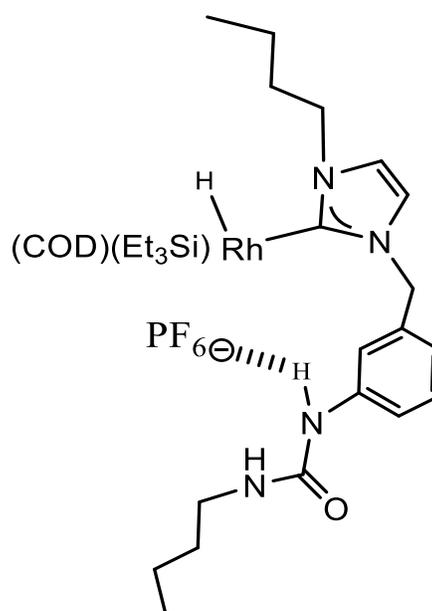


Figura 22. Formación de par iónico con PF_6^- y el grupo de reconocimiento molecular



En el Experimento 7 se conserva la selectividad del catalizador **1** con respecto al Experimento 1 (sin aditivos), se produce un ligero incremento del isómero 1,2 y un decremento del producto 1,4E. Para el Experimento 8 con el catalizador **2** hubo un aumento de la selectividad en la proporción del producto de adición 1,4E, de 1.71 del Experimento sin aditivos, a 2.59 con el uso de $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$. Por lo tanto, con este anión la interacción es menor y su volumen moderado con respecto a los otros aniones facilita la dinámica del ciclo catalítico lo que da lugar a una mejor selectividad para el isómero 1,4E con respecto a los experimentos sin sales; aunque se forman los tres productos de adición.

Finalmente, en los Experimentos 9 y 10 (**Tabla 7**) con el uso del aditivo tetrakis-[3,5-bis(trifluorometil)-fenil]borato de sodio mejor conocido como $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$, se tiene a la sal más voluminosa de todos los aditivos empleados en este trabajo (**Figura 21**), además de contener 24 átomos de flúor distribuidos como sustituyentes en los anillos aromáticos. A partir de los resultados, se aprecia que el rendimiento con el catalizador **1** (Experimento 9) es superior al catalizador funcionalizado (experimento 10); un aspecto importante de señalar es que con ambos catalizadores sólo se obtiene el isómero de adición 1,2, por lo tanto, en este caso, el sistema de reacción es regioselectivo.

Al considerar el volumen del aditivo utilizado ($\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$), se infiere que el anión disminuye la dinámica del ciclo catalítico y con ello decrece la conversión de los productos. Además, es probable que este anión al interactuar con los hidrógenos de la butilurea del grupo de reconocimiento molecular en el Experimento 10, forme una fuerte interacción tipo ión-dipolo (**Figura 23**), provocando que disminuya la eficiencia.

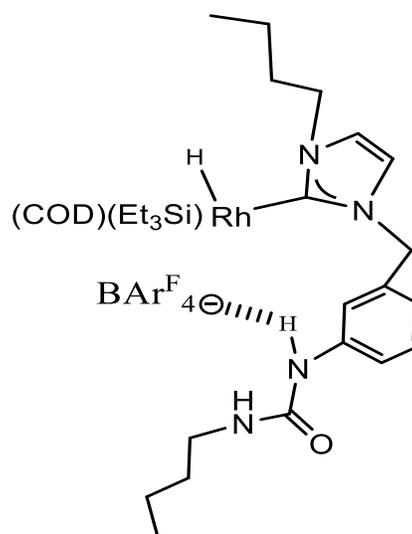


Figura 23. Interacción del $\text{BAr}^{\text{F}}_4^-$ por puentes de hidrógeno con el grupo de reconocimiento molecular.



6. CONCLUSIONES



El catalizador **1** (no funcionalizado) es selectivo hacia el producto de adición **1,2**, mientras que el catalizador **2** (funcionalizado con un derivado de urea) es selectivo hacia el producto **1,4 E**, por lo que existe reconocimiento molecular entre la butilurea y la cetona α, β -insaturada.

El uso de sales como aditivos provocan un cambio en la proporción de los productos de adición y en el rendimiento total de la reacción por dos efectos: el primero, las interacciones generadas entre anión-ligante-sustrato formando interacciones tipo ión-dipolo en algunos casos; y el segundo, el volumen del anión.

La adición de NaBF_4 como aditivo mejoró las interacciones ligante-sustrato con ambos catalizadores, dando como resultado que la reacción de hidrosililación de 4-fenil-3-buten-2-ona fuera más selectiva con los mejores rendimientos con respecto a cuando no se usan aditivos, ya que el uso de $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ no mejoró la selectividad de manera significativa y con NaPF_6 y $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ fue poco favorable para la dinámica del ciclo catalítico, disminuyendo los rendimientos de reacción.



7. PROSPECTIVAS



Como prospectivas de este trabajo se propone continuar con la investigación de los efectos de las diferentes sales utilizadas como aditivos en la reacción de hidrosililación catalítica de la 4-fenil-3-buten-2-ona con trietilsilano y realizar estudios en los sistemas mediante espectros bidimensionales en RMN ^1H e infrarrojo, además de estudios teóricos que validen y esclarezcan las interacciones propuestas que se pueden estar llevando a cabo.



8. REFERENCIAS



- [1] R. H. Crabtree; E. P. Farjanés, *Química Organometálica de los Metales de Transición*, segunda ed., Barcelona: Universidad Jaume., **1997**, p. 21.
- [2] M. V. Martínez, Reporte de Servicio social. *Programa :Síntesis de los compuestos inorgánicos y organometálicos para usos catalíticos, clave 2016-12/41-4078*, **2016**.
- [3] G. Rivera; R. H. Crabtree, *Journal of Molecular Catalysis*, **2004**, 222, 59-73.
- [4] J. Arevalo, Estudio Catalítico de Compuestos Catiónicos de Rodio (I) con Ligantes Carbeno N-heterocíclicos Funcionalizados con Urea y Amida, México: Universidad Nacional Autónoma de México, **2014**.
- [5] A. Paulo de T. *Curso Internacional de Bases Fisiológicas de la Producción agrícola*, Perú: Orton memorial library, **1959**, p. 2
- [6] A. Peter; J. De Paula, *Química Física*, octava ed., Madrid: Panamericana, **2008**, p. 839.
- [7] D. Astruc. *Química Organometálica*, Madrid: Reverté, **2003**, p. 354.
- [8] O. Levenspiel. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, Madrid: Reverté, **1990**, p. 505.
- [9] S. Fuentes; G. Diaz, *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, tercera ed., México: Fondo de cultura económica, **2003**.
- [10] S. Dirk, *Fundamentals of Organometallic Catalysis*, Weinheim: Wiley-VCH, **2012**, p. 14.
- [11] M. De, «NPTEL,» 30 Julio 2014. [En línea]. Available: <http://nptel.ac.in/courses/103103026/1>. [Último acceso: 24 Marzo 2017].
- [12] T. K. Natsumi Ikeda, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2015**, 173, 69–76.
- [13] Y. Nacajima; S. Shimada, *Royal Society of Chemistry Advances*, **2015**, 1, 1-100.
- [14] B. Marciniac; J. Gulinski; W. Urbaniak; Z. W. Kornetka, *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*, Polonia: Pergamon Press, **1992**, pp. 3-9, 30, 37, 289-290.
- [15] B. Marciniac , H. Maciejewski; C. Pietraszuk; P. Pawlué, *Hydrosilylation Comprehensive Review of Recent Advances*, Polonia: Springer, **2009**, pp. 4-5, 7.
- [16] I. Ojima; T. Kogure, *Organometallics*, **1982**, 1, 1390-1399.



- [17] K. Riener; M. P. Högerl; P. Gigler; F. E. Kühn, *American Chemical Society Catalysis*, **2012**, 2, 613–621.
- [18] G. Z. Zheng; T. H. Chan, *Organometallics*, **1994**, 14, 70-79.
- [19] I. Ojima; M. Nihonyanagi; T. Koruge; M. Kumagai; S. Horiuchi; K. Nakatsugawa, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1975**, 94, 449-461.
- [20] P. de Frémont; N. Marion; N. Steven P., *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 862-892.
- [21] M. Bochmann, *Organometallics and Catalysis an Introduction*, Nueva York: Oxford Press, **2015**, p. 276.
- [22] A. Jacobs, *Understanding Organic Reactions Mechanisms*, E.U.A.: Cambridge University Press, **1997**, p. 107.
- [23] V. K. Ahluwalia; R. K. Parashar, *Organic Reaction Mechanisms*, Segunda ed., Noida: Alpha Science International Ltd., **2005**, p. 109.
- [24] F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Berlin: Wiley-VCH, **1999**, p. 2.
- [25] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, cuarta ed., New York: Wiley-interscience, **2005**, pp. 99-100, 102-103, 310-311.
- [26] K. Chen, *Fischer Carbene Complexes in Organic Synthesis*, [En línea]. Available: http://www.scripps.edu/baran/images/grpmtgpdf/Chen_Feb_07.pdf. [Último acceso: 15 Agosto 2017].
- [27] K. H. Dötz, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, tercera ed., Berlin: Springer, **2004**, pp. 4-5.
- [28] G. S. Silverman; P. E. Rakita, *Hanbook of Grignard Reagents*, primera ed., Nueva York: Marcell Dekker, **1996**, p. 375.
- [29] W. Fernandez Castro , *Uso de Complejos Metal Carbenos N-heterocíclicos y Síntesis Asimétrica*, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, **2014**, pp. 5, 17.
- [30] V. Thanh; Q. Nguyen; W.-J. Yoo; S. Kobayashi, *Advances Synthesis and Catalysis*, **2016**, 358, 452-458
- [31] L. Busetto; M. C. Cassani; C. Fermoni; M. Mancinelli; A. Mazzanti; R. Mazzoni; G. Solina, *Organometallics* , **2011**, 30, 5258–5272.



- [32] C. Bianchini; D. J. Cole-Hamilton; P. W. Van Leeuwen; C. S. J. Cazin, *Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Nueva York: Spinger, **2011**, pp. 12-13.
- [33] W. A. Herrmann, *Angewandte Chemie*, **2002**, 41, 1290-1309.
- [34] M. V. Jiménez; J. J. Pérez Torrente; M. I. Bartolomé; V. Gierz; F. J. Lahoz; L. A. Oro, *Organometallics*, **2008**, 27, 224-234.
- [35] H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile y L. Cavallo, *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 687-703.
- [36] A. D. Schülter; C. J. Hawker; J. Sakamoto, *Synthesis of Polymers New Structures and Methods*, Weinheim: Wiley-VCH, **2012**, p. 999.
- [37] J. Li; M. Xue; Y. Bai; J. Peng; W. Xiao, *Applied Organometallic Chemistry*, **2016**, 30, 905-910.
- [38] P. J. Murphy, *Organophosphorus Reagents A Practical Approach in Chemistry*, primera ed., Nueva York: Oxford University Press, **2004**, p. 16.
- [39] P. Ghosh y M. S. Balakrishna, «NPTEL,» IIT Bombay, [En línea]. Available: <http://nptel.ac.in/courses/104101006/1>. [Último acceso: 30 Abril 2017].
- [40] P. W. Van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis Understanding the Art*, Boston: Kluwer Academic Publishers, **2004**, p. 25.
- [41] P. R. Irwin, *Organometallic Chemistry Research Perspectives*, Nueva York: Nova Science Publishers, Inc., **2007**, p. 3.
- [42] S. H. Strauss, *Chemical Reviews*, **1993**, 93, 927-942 S. H. Strauss, *Chemical Reviews*, **1993**, 93, 927-942
- [43] G. A. Olah y D. A. Klumpp, *Superelectrophiles and their Chemistry*, Nueva Jersey: Jhon Wiley and Sons, Inc., **2008**, p. 7
- [44] L. O. Müller, *Weakly Coordinating Anions and Lewis Superacidity*, Nueva York, **2008**, pp. 3-4.
- [45] R. Chang y G. Kenneth A., *Química*, undécima ed., Mc Graw Hill, **2013**, p. 469.
- [46] F. Acuña Arias, *Química Orgánica*, primera ed., Costa Rica: EUNED, **2006**, p. 16.
- [47] P. Atkins y L. Jones, *Principios de Química: los caminos del descubrimiento*, tercera ed., Argentina: Panamericana, **2006**, pp. 165, 167-168



- [48] A. Guarnizo Franco, P. N. Martínez Yepes y R. H. Villamizar Vargas, *Química General Práctica*, primera ed., Colombia, **2008**, pp. 119-120.
- [49] Universidad Carlos III, *Descubrir la química II*,. [En línea]. Available: <http://descubrir-la-quimica2.blogspot.mx/p/fuerzas-intermoleculares-untema.html>. [Último acceso: 28 Diciembre 2017].
- [50] Y. Takemoto, *Organic and Biomolecular Chemistry*, **2005**, 3, pp. 4299-4306,
- [51] Y. Kikuchi; Y. Kato, Y. Tanaka, H. Toi; Y. Aoyama, *American Chemical Society*, **1991**, 113, pp. 1349-1354.
- [52] J. M. Lee; D. S. Ahn; D. Y. Jung; J. Lee; Y. Do; S. K. Kim; S. Chang, *Journal of American Society*, **2006**, 128, pp. 12954-12962.
- [53] L. Pedzisa; B. P. Hay, *Journal of Organic Chemistry*, **2009**, 74, pp. 2554-2560.
- [54] C. Perez Casas; A. K. Yatsimirsky, *Journal of Organic Chemistry*, **2008**, 73, pp. 2275-2284.