



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Síntesis y caracterización de carbenos NHC de Rh(I)

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:
Q. CARLOS ABRAHAM CONTRERAS ESPEJEL

TUTOR
DR. DAVID MORALES MORALES

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM
CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, ENERO 2019.



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. Larissa Alexandrova	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Vocal	Dr. Noé Zúñiga Villarreal	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Herbert Höpfl Bachner	UAEMorelos
Secretario	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Química Inorgánica 3, Instituto de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, circuito exterior s/n, 04510 Coyoacán, México, CDMX.

ASESOR DEL TEMA

Dr. David Morales Morales.

SUSTENTANTE

Carlos Abraham Contreras Espejel.

Agradecimientos:

Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM: Eréndira García Ríos, a la M. en C. Lucero Mayra Ríos Ruíz y a la M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso, al I. Q. Luis Velasco Ibarra y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores por los análisis de espectrometría de masas. Al M. en C. Simón Hernández Ortega por la determinación de Rayos X de monocristal. Al laboratorio de RMN de la UNAM: LURMN en IQ-UNAM, que está financiado por CONACYT México (Proyecto: 0224747), y UNAM.

Al Dr. David Morales Morales por su apoyo a lo largo del desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento otorgado por medio del proyecto CONACYT CB-A1-S-33933.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por el programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el financiamiento a través del proyecto PAPIIT IN207317.

Al CONACYT por haberme otorgado la beca de estudios de posgrado (con número de becario 606093), con la que fue posible el desarrollo de este trabajo.

ÍNDICE

Contenido

ÍNDICE	1
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE ESQUEMAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE COMPUESTOS	6
SECCIÓN I	7
FUNDAMENTO TEÓRICO	7
1.1 Carbenos	7
1.1.1 Estado triplete y singulete	7
1.1.2 Efecto de sustituyentes en posición α	8
1.1.3 Efecto mesomérico en carbenos	9
1.2 Carbenos N-heterocíclicos	10
1.2.1 Estabilidad de carbenos N-heterocíclicos	10
1.2.2 Señales características de los NHC en RMN	11
1.2.3 Síntesis de sales de azolio	12
1.3 Enlace carbeno-metal	15
1.3.1 Enlace NHC-metal	16
1.4 Propiedades electrónicas de los NHC	18
1.4.1 pKa y estructura de NHC	19
1.4.2 RMN y estructura de NHC	21
1.5 Carbenos NHC de Rh	23
1.5.1 Características de complejos NHC derivados de Rh(I) en RMN	23
1.5.2 Características de complejos NHC derivados de Rh(I) en IR	26
1.5.3 Ejemplos de reacciones catalizadas por NHC de Rh	27
1.6 Tiolatos bencenfluorados	30
1.7 Antecedentes estructurales de los compuestos sintetizados	31
SECCIÓN II	33
HIPÓTESIS	33

OBJETIVOS.....	33
SECCIÓN III	34
DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	34
3.1 Síntesis y caracterización de compuestos	34
3.1.1 Síntesis y caracterización de la sal de azolio AZC	34
3.1.2 Síntesis y caracterización de los complejos	38
3.1.3 Síntesis y caracterización de los NHC de Rh(I) del tipo [Rh(NHC)(1,5cod)(SAr_F)]	45
SECCIÓN IV	51
CONCLUSIONES.....	51
SECCIÓN V	52
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	52
5.1 Síntesis de sal de azolio	52
5.1.1 Síntesis de AZC	52
5.2 Síntesis de carbenos NHC de Rh (I)	53
5.2.1 Síntesis de carbeno NHC AZC-Rh	53
5.2.2 Síntesis de carbenos NHC AZC-Rh-SAr_F	54
5.3 Instrumentación	55
ANEXO	56

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å	Angström (1×10^{-10} m)
°C	Grados Celsius
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
cm	Centímetro
COSY	Correlación espectroscópica (Correlated spectroscopy)
DMSO	Dimetilsulfóxido
EtOH	Etanol
FAB ⁺	Bombardeo rápido de átomos (Fast Atom Bombardment)
HMBC	Conectividad heteronuclear a enlaces múltiples (Heteronuclear Multiple Bond Connectivity)
HSQC	Correlación cuántica única heteronuclear (Heteronuclear Single Quantum Correlation)
IM ⁺	Ión molecular
MALDI-TOF	Desorción/ionización láser asistida por matriz (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization)
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa carga
NHC	Carbeno N-heterocíclico (N-Heterocyclic Carbene)
1,5-cod	1,5-ciclooctadieno
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN de ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
RMN de ¹ H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Relación entre el ángulo de enlace del carbeno y la hibridación de los orbitales.....	8
Figura 2. Estabilización electrónica del NHC.....	10
Figura 3. Comparación entre los carbenos NHC más comunes	12
Figura 4. Orbitales moleculares del anillo de 5 miembros del NHC involucrados en el enlace. ²⁸	17
Figura 5. Donación σ del NHC al orbital d del metal.	18
Figura 6. Los NHC pueden aceptar densidad electrónica mediante una retrodonación de los orbitales d del metal (metal del grupo 11) a los orbitales π^* del NHC.	18
Figura 7. Los NHC pueden donar densidad electrónica desde un orbital π lleno a orbitales d vacíos del metal.....	18
Figura 8. Parámetros estructurales de un NHC susceptibles a modificación.....	19
Figura 9. NHC con sistemas de 6π -electrón (C), 10π -electrón (E) y 14π -electrón (F).	22
Figura 10. Influencia de la naturaleza del carbeno en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	24
Figura 11. Frecuencias de IR para sustituyente nitrilo en algunos de los compuestos estudiados por Bielawski et al.	27
Figura 12. Estructura del compuesto sintetizado por Nonnenmacher et al; se omite el contra ion de C3 para mayor claridad.....	31
Figura 13. Representación de la estructura del carbeno NHC de Rh(I) reportado por Alcarazo ⁶⁶	32
Figura 14. Espectro RMN ^1H del compuesto AZC ((CD_3) ₂ SO), 300 MHz, 26°C).....	36
Figura 15. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto AZC (76 MHz, ((CD_3) ₂ SO), 26°C).....	37
Figura 16. Comparación de señales en los espectros de RMN de ^1H de los compuestos AZC en ((CD_3) ₂ SO), y AZC-Rh en CDCl_3	39
Figura 17. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto AZC-Rh (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C).....	40
Figura 18. Estructura molecular de AZC-Rh . Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides se muestran con 30% de probabilidad.....	41
Figura 19. Interacciones π - π entre los anillos aromáticos de dos moléculas de AZC-Rh	43
Figura 20. Interacción $\text{Cl1}\cdots\text{H16}$ entre dos moléculas de AZH-Rh.....	44
Figura 21. Comparación de los espectros de RMN ^1H (CDCl_3) de los compuestos AZC-Rh , AZC-Rh-F5 y AZC-Rh-F4	46
Figura 22. Apilamiento de espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de AZC-Rh , AZC-Rh-F4 y AZC-Rh-F4 ...	47
Figura 23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto AZC-Rh-F4 (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C).....	48
Figura 24. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto AZC-Rh-F5 (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C).....	49
Figura 25. Espectros de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de los compuestos Rh-AZC-F5 y Rh-AZC-F4	50

ÍNDICE DE ESQUEMAS

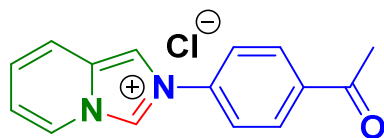
Esquema 1. Estructuras de resonancia de un carbeno N-heterocíclico derivado del imidazol.....	11
Esquema 2. N-alquilación del anillo de imidazol.....	13
Esquema 3. Secuencia de síntesis en dos pasos para la preparación de sales de 1,3-diarilimidazolio	14
Esquema 4. Síntesis de 1-aril o 1-alquilimidazoles y subsecuente cuaternización	15
Esquema 5. Síntesis de sales de azolio mediante una reacción multicomponente	15
Esquema 6. Reacción de hidroformilación.	28
Esquema 7. Hidrosililación de alquinos.	29

Esquema 8. Hidrogenación por transferencia de hidrógeno.	29
Esquema 9. Síntesis de sal de azolio AZC.....	34
Esquema 10. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de la sal de azolio AZC.	34
Esquema 11. Esquema de reacción para la síntesis del carbeno NHC de Rh(I) AZC-Rh.	38
Esquema 12. Síntesis de los compuestos [Rh(NHC)(cod)(SAr _F)]	45
Esquema 13. Síntesis de la sal de azolio AZC mediante una reacción multicomponente.....	52
Esquema 14. Síntesis de carbeno NHC de Rh(I) AZC-Rh	53
Esquema 15. Esquema general de síntesis para los carbenos NHC de Rh(I) AZC-Rh-F4 y AZC-Rh-F5.	54

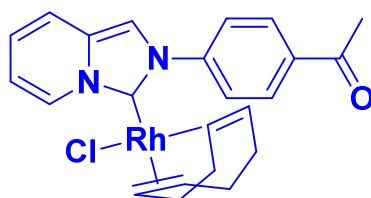
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de pKa reportados para algunos cationes azolio.	20
Tabla 2. Comparación de desplazamientos en RMN ¹³ C { ¹ H} para el carbono C2 de diaminocarbenos y sus correspondientes sales de azolio ⁹	21
Tabla 3. Valores de desplazamientos del carbono carbénico en RMN ¹³ C { ¹ H} para [(Bu ^t ₂ Im)AuX] ⁴⁶	23
Tabla 4. Valores de desplazamientos reportados en RMN de ¹³ C{ ¹ H}	24
Tabla 5. Valores de desplazamiento en RMN ¹ H para la olefina trans al ligante NHC y valores de distancia de enlace para los sistemas analizados ⁵²	25
Tabla 6. Valores de desplazamientos en RMN de ¹³ C{ ¹ H} y distancias de enlace Rh-olefina. ⁵⁴	26
Tabla 7. Principales datos cristalográficos de AZC-Rh	42
Tabla 8. Longitud de distancia entre átomos y valor de ángulos para la estructura molecular de AZC-Rh	42

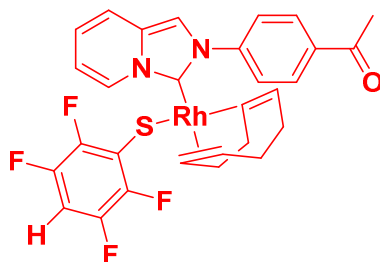
ÍNDICE DE COMPUESTOS



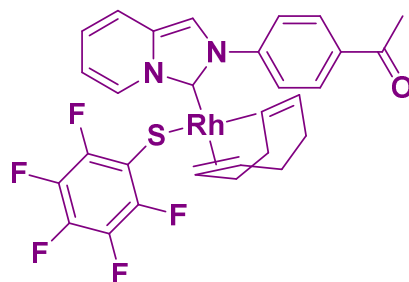
AZC



AZC-Rh



AZC-Rh-F4



AZC-Rh-F5

FUNDAMENTO TEÓRICO**1.1 Carbenos**

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), un carbeno es “la especie eléctricamente neutra $H_2C:$ y sus derivados, en los que el carbono está unido covalentemente a dos grupos univalentes de cualquier tipo o grupo divalente y tiene dos electrones no enlazantes, que pueden tener espín antiparalelo (estado singulete) o espín paralelo (estado triplete)”.¹

Los carbenos son compuestos neutros $R_2C:$ derivados del metileno $H_2C:$ que presentan un átomo de carbono divalente con 6 electrones de valencia (cuatro electrones de enlace en los dos enlaces R-C y dos electrones no enlazantes). La geometría del carbono del carbeno puede ser lineal o angular dependiendo de la hibridación del átomo de carbono del carbeno.²

1.1.1 Estado triplete y singulete

La geometría lineal se basa en un átomo de carbono con hibridación sp que conduce a dos orbitales p (p_x , p_y) degenerados energéticamente. Una hibridación sp^2 da lugar a la geometría angular; la energía del orbital p_y (convencionalmente llamado orbital $p\pi$) permanece prácticamente sin cambios después de la transición de la hibridación sp a sp^2 . El orbital híbrido sp^2 (convencionalmente llamado orbital σ), posee un carácter s parcial por lo que se estabiliza energéticamente.³

¹ G. P. Moss.; P. A. S. Smith.; D. Tavernier. *Pure Appl. Chem.*, **1995**. 67. 1307.

² Han Vinh Huynh. *The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic Carbenes*. **2017**. John Wiley & Sons Ltd.

³ S. D. González. *N-Heterocyclic Carbenes From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*. **2011**. Royal Society of Chemistry.

El estado fundamental de triplete ($\sigma^1\pi^1$, estado 3B_1) se da cuando los dos electrones no enlazados ocupan los orbitales σ y $\pi\pi$ con una orientación de espín paralela; el estado singulete ($\sigma^2\pi^0$, estado 1A_1) se da cuando los dos electrones se encuentran ocupando el orbital σ con una orientación de espín antiparalela (**figura 1**).

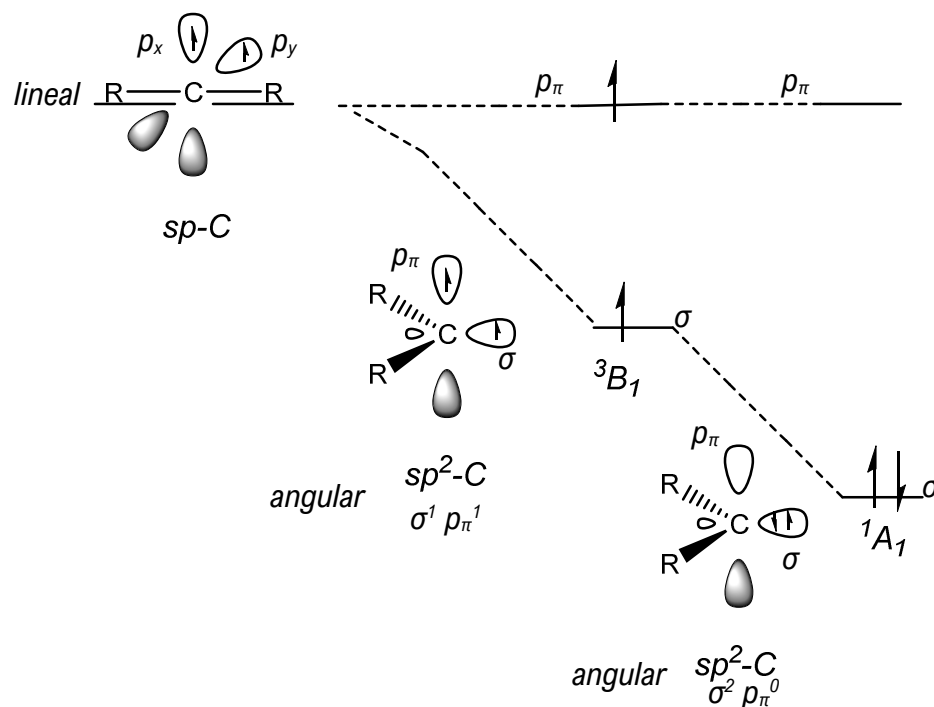


Figura 1. Relación entre el ángulo de enlace del carbono y la hibridación de los orbitales²⁻³

1.1.2 Efecto de sustituyentes en posición α

Los estados singulete y triplete están determinados por las energías relativas de los orbitales σ y $\pi\pi$, que a su vez están influenciados por los sustituyentes en posición α al átomo de carbono carbénico. Se requiere una gran brecha de energía de al menos 2 eV (~ 193 kJ / mol) entre el orbital σ y el orbital $\pi\pi$ para estabilizar un estado fundamental singulete, mientras que una diferencia de energía de menos de 1.5 eV (~ 145 kJ / mol) conduce a un estado fundamental triplete.⁴

⁴ R. Hoffmann.; G. D. Zeiss.; G. W. Van Dine. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**. 90. 1485.

La energía de los orbitales σ y $p\pi$ se ven afectadas por los efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes α al átomo de carbono carbénico. El estado singulete se estabiliza con sustituyentes electronegativos que estabilizan inductivamente al orbital σ enriqueciendo su carácter s y dejan el orbital $p\pi$ esencialmente sin cambios, lo que aumenta la diferencia de energía entre los orbitales σ y $p\pi$. Los sustituyentes electrodonadores σ disminuyen la diferencia de energía entre los orbitales σ y $p\pi$ y, por lo tanto, estabilizan el estado fundamental del triplete.^{2,3}

1.1.3 Efecto mesomérico en carbenos

Los sustituyentes en posición α al átomo de carbono carbénico pueden clasificarse en diferentes categorías dependiendo de sus propiedades como donador π /atractor π . Si se tiene al menos un sustituyente α Z (atractor π) (-M) tal como Z= COR, CN, CF₃, BR₂ o SiR₃, se predice una geometría lineal o casi lineal. En el caso de un sustituyente α X (donador π) (M) como X= NR, O, PR, S y halógenos favorecen un estado singulete con geometría angular, ya que los pares de electrones π de los sustituyentes α interactúan con el orbital $p\pi$ en el átomo de carbono carbénico elevando la energía de este orbital, mientras que la energía del orbital σ en el átomo de carbono carbénico no se ve afectada por la interacción, como consecuencia la diferencia de energía $\sigma - p\pi$ se hace más grande.^{2,3}

La interacción de los electrones π de los sustituyentes con el orbital $p\pi$ en el átomo de carbono carbénico conduce en cierta medida a la formación de un sistema π de tres centros de cuatro electrones en el que los enlaces X-C adquieren un carácter de doble enlace parcial.³

1.2 Carbenos N-heterocíclicos

Los ligantes carbeno N-heterocíclicos (NHC, por sus siglas en inglés N-heterocyclic carbene); los NHC contienen al menos un átomo de nitrógeno en su anillo y un átomo de carbono divalente con un par solitario de electrones.

1.2.1 Estabilidad de carbenos N-heterocíclicos

La estabilidad del NHC proviene de una combinación del efecto inductivo negativo de los átomos de nitrógeno sobre los electrones σ del enlace simple C-N con el átomo de carbono carbénico, además del efecto de retrodonación $\pi_N-\pi_C$ a través de los orbitales p.⁵ La presencia de un doble enlace C=C proporciona una estabilización termodinámica adicional de al menos 20 kcal/mol⁻¹ (**figura 2**).⁶

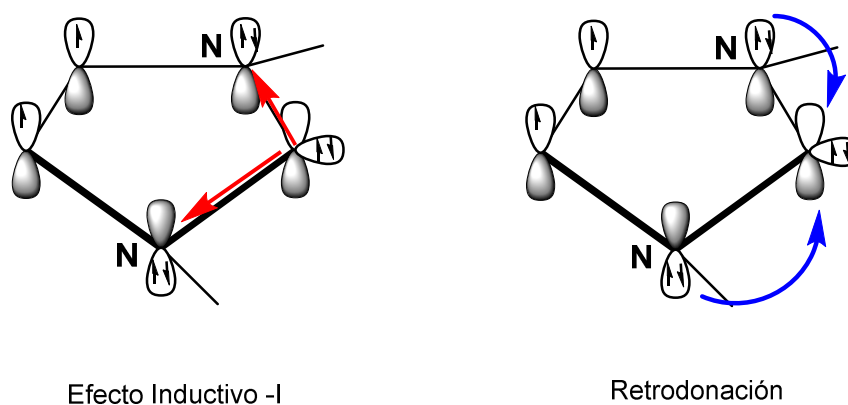


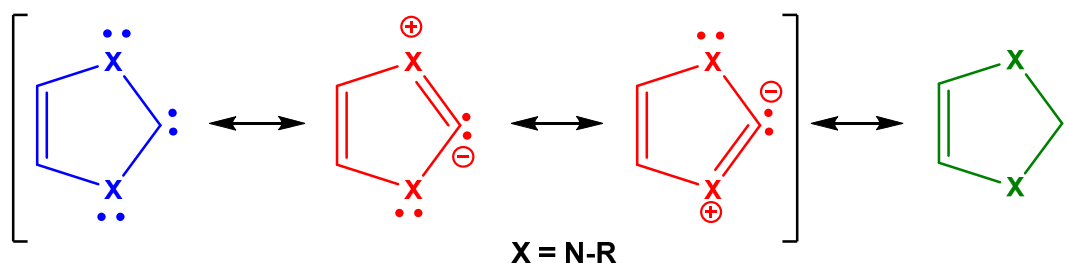
Figura 2. Estabilización electrónica del NHC⁷

⁵ P. J. MacDougall.; R. F. W. Bader. *Can. J. Chem.* **1986**. 64. 1496.

⁶ C. Heinemann.; T. Müller.; Y. Apeloig.; H. Schwarz. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**. 118. 2023.

⁷ Olaf Kühl. *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*. **2010**. John Wiley & Sons Ltd.

Estos dos efectos en conjunto son conocidos como “efecto push-pull” (**figura 2**), lo que resulta en varias estructuras de resonancia por la deslocalización de los electrones a través de los átomos N-C_{carbeno}-N, lo que contribuye a la estabilidad de los NHC, y como consecuencia de tal deslocalización hay dos enlaces N-C_{carbeno} esencialmente iguales (**esquema 1**).²



Esquema 1. Estructuras de resonancia de un carbeno N-heterocíclico derivado del imidazol²

1.2.2 Señales características de los NHC en RMN

La técnica más conveniente para la caracterización de los NHC es mediante espectroscopía de RMN, en particular ¹³C{¹H}. Se puede monitorear indirectamente la formación de un carbeno a partir de la espectroscopía de RMN ¹H, mediante la desaparición de la señal característica del protón ácido; ésta se desplaza hacia campo bajo, entre 8-12 ppm, y desaparece con la desprotonación.⁸ Ya que el átomo de carbono carbénico de los NHC libres tiene una señal significativamente desplazada hacia campo bajo, generalmente la señal para el átomo de C2 se encuentra entre 200 y 250 ppm para el carbeno libre, entre 130 y 160 ppm para la sal correspondiente.⁹

Es tendencia para los carbenos sintetizados a partir de sales de bencimidazolío y otros NHC, presentar una desestabilización en el centro del carbeno. La deslocalización de los electrones

⁸ C. S. J. Cazin. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*. 2011. Springer-Verlag.

⁹ D. Tapu.; D.A. Dixon.; C. Roe. *Chem. Rev.* 2009. 109. 3385.

se da principalmente sobre la parte aromática de la molécula, mientras que solo del 20 al 30% se encuentra en el centro del carbeno.¹⁰

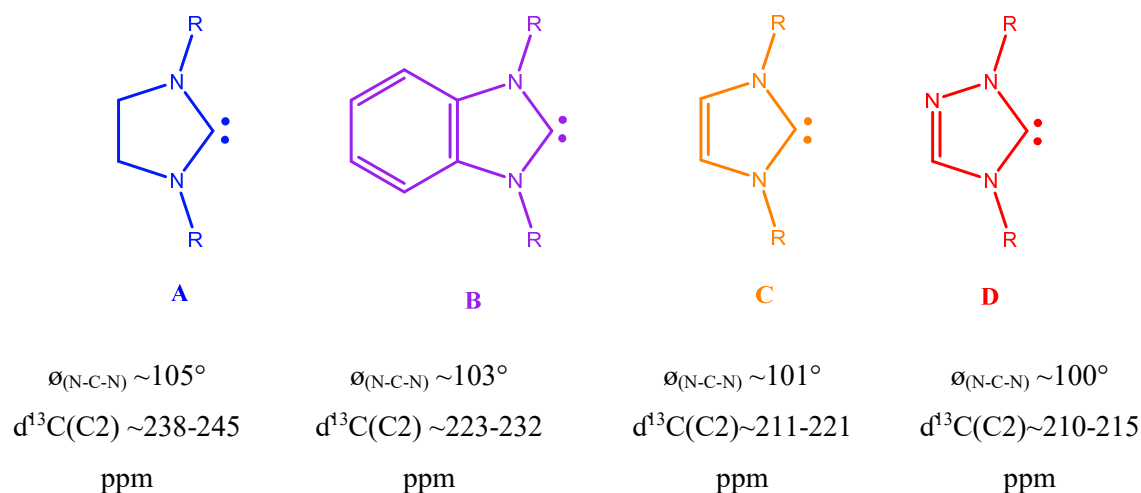


Figura 3. Comparación entre los carbenos NHC más comunes

El carácter aromático del anillo de cinco miembros es menor para los NHC del tipo B en comparación con C y D, ya que los 6 electrones π del anillo aromático se encuentran completamente deslocalizados, y esta deslocalización no se extiende al fragmento N-C_{carbeno}-N; en términos de aumento de aromaticidad, los carbenos NHC toman el orden A < B < C ~ D.¹¹ Este mismo orden se puede observar en los desplazamientos en RMN de ¹³C (**figura 3**).

1.2.3 Síntesis de sales de azolio

Un inconveniente en el uso de los NHC libres como herramienta sintética es su alta sensibilidad al aire y la humedad, por lo que las rutas sintéticas en organometálica suelen emplear precursores de NHC estables como equivalentes de NHC libres;¹² nos enfocaremos en la síntesis de las sales de azolio.

¹⁰ L. Pause.; M. Robert.; J. Heinicke.; O. Kühl. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**. 2. 1383

¹¹ C. Heinemann.; T. Müller.; Y. Apeloig.; H. Schwarz. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**. 118. 2023.

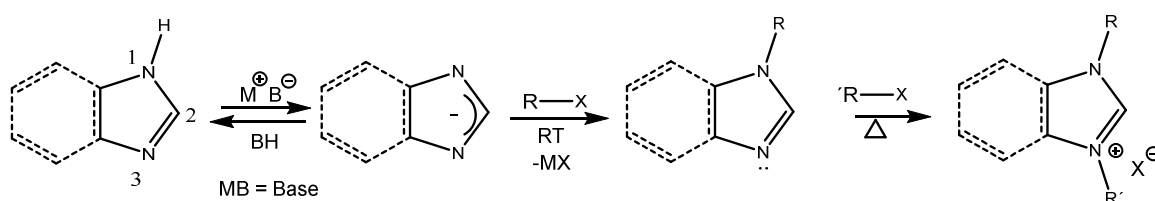
¹² Steven P. Nolan. *N-Heterocyclic Carbenes. Effective Tools for Organometallic Synthesis.* **2014**. Wiley-VCH.

Las rutas sintéticas más empleadas para la síntesis de sales de azolio son la alquilación de los átomos de nitrógeno del anillo de imidazol y las reacciones de condensación multicomponente para la síntesis del anillo de imidazol.^{7,12}

I. N-alquilación del anillo de imidazol²

La primer N-alquilación se lleva a cabo en un disolvente polar aprótico (CH₃CN, THF), que ayuda a la disolución de la base (K₂CO₃, KOH) que se emplea para retirar el protón de N1, lo que provocará que la carga negativa se conjugue con el doble enlace inicial N3=C2, lo que hace a los dos átomos de nitrógeno equivalentes; posteriormente se realiza la sustitución nucleofílica con el electrófilo R-X deseado (halogenuro de alquilo).

La segunda N-alquilación (sustitución nucleofílica) se puede realizar con el mismo electrófilo u otro diferente, obteniéndose como producto la cuaternización del segundo átomo de nitrógeno (**esquema 2**); esta reacción se realiza de forma preferente en un disolvente menos polar, pero con un mayor punto de ebullición (tolueno) debido a la reducida nucleofilicidad resultante de la primer N-alquilación.

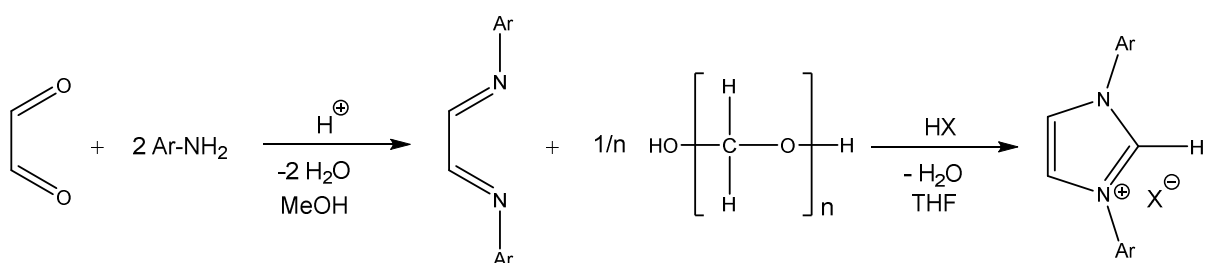


Esquema 2. N-alquilación del anillo de imidazol²

Generalmente se emplean halogenuros de alquilo primarios, siendo el orden de su reactividad Cl < Br < I; de igual forma se emplean electrófilos fuertes como alquil tosilatos, triflatos y sales de trialquiloxonio (reactivo de Meerwein).

II. Reacciones multicomponente²

De forma general, las sales de imidazolio se pueden sintetizar mediante una reacción multicomponente de dos pasos (**esquema 3**) que involucra un compuesto 1,2-dicarbonilo (glioal o butanodiona), aminas primarias y paraformaldehído, seguido de un tratamiento ácido.¹³⁻¹⁴⁻¹⁵ Mediante este método se pueden sintetizar sales de imidazolio con sustituyentes aromáticos, muy voluminosas o asimétricamente sustituidas, lo que se logra con una ciclación multicomponente seguida de una reacción posterior de N-alquilación.



Esquema 3. Secuencia de síntesis en dos pasos para la preparación de sales de 1,3-diarilimidazolio¹⁶

La reacción procede en alcoholes, disolvente donde en general las diiminas precipitan y debido a que en el segundo paso se elimina agua, el agua adicional presente en el disolvente es perjudicial para el rendimiento de la reacción, por lo que se recomienda el uso de disolventes anhidros.

Se reportó un procedimiento para la síntesis de 1-arilimidazoles que es posible aplicar de forma general para cualquier amina primaria, siendo posible sintetizar también 1-alquilimidazoles; además, es posible obtener la sal cuaternaria al realizar una N-alquilación posterior. Se hace reaccionar glioal con un equivalente de la amina primaria obteniendo un

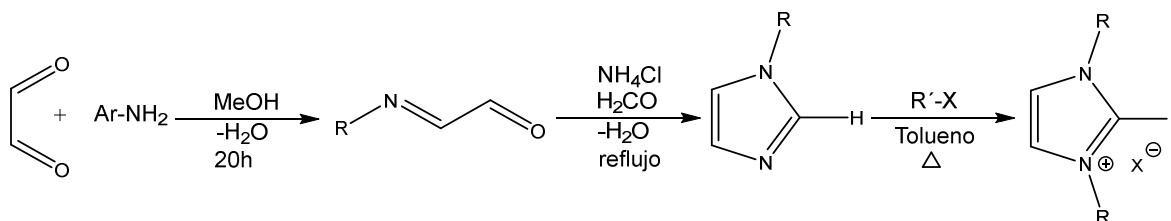
¹³A. J. Arduengo. *Preparation of 1,3-Disubstituted Imidazolium Salts*. **1991**. U.S. Patent 5. 077. 414. December 31.

¹⁴ S. P. Nolan. *Synthesis of 1,3-Disubstituted Imidazolium Salts*. **2006**. U.S. Patent 7.109.348. September 19.

¹⁵ J. Cooke.; O. C. Lightbody. *J. Chem. Educ.* **2011**. 88. 88.

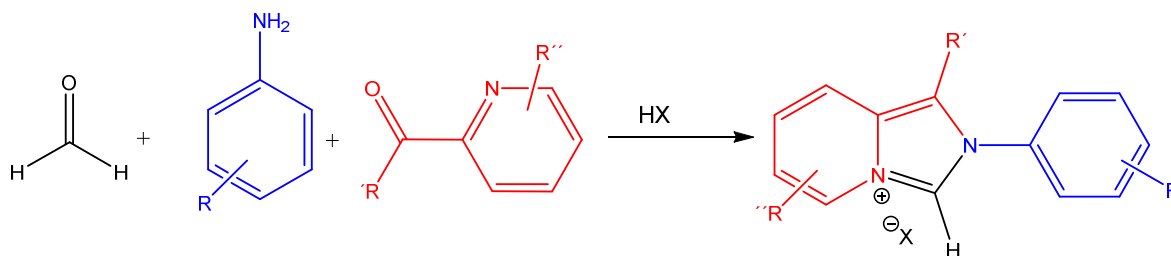
¹⁶ X. Bantreil.; S. P. Nolan. *Nature Protocols*. **2011**. 6. 69.

iminoacetaldehído que, al reaccionar con cloruro de amonio y formaldehído, dan como producto el correspondiente 1-alkilimidazol o 1-arylimidazol (**esquema 4**).¹⁷



Esquema 4. Síntesis de 1-aryl o 1-alkilimidazoles y subsecuente cuaternización

Se ha reportado un método eficiente para la preparación de precursores de NHC; la síntesis consiste en una reacción de tres componentes (**esquema 5**), formaldehído, anilina y 2-piridincarboxaldehído en medio ácido.¹⁸ La gran variedad de anilinas que se encuentran comercialmente disponibles, abre la posibilidad de obtener sales de azolio con diferentes grupos funcionales, proporcionando propiedades químicas únicas a los complejos respectivos y permitiendo la modulación de sus propiedades estereoelectrónicas.



Esquema 5. Síntesis de sales de azolio mediante una reacción multicomponente

1.3 Enlace carbeno-metal

El enlace carbeno-metal es posible explicarlo mediante dos modelos, los carbenos de Fisher y carbenos de Schrock; modelos que se explican por las interacciones de los carbenos singulete y triplete con orbitales d metálicos.^{19,7}

¹⁷ J. Liu.; J. Chen., J. Zhao., Y. Zhao., L. Liang., H. Zhang. *Synthesis*. **2003**. 2661.

¹⁸ J. T. Hutt.; Z. D. Aron. *Org. Lett.* **2011**. 13. 5256.

¹⁹ C. Boehme.; G. Frenking. *Organometallics* **1998**. 17. 5801.

El carbeno de Schrock forma complejos con metales de transición que poseen estados de oxidación altos, y los sustituyentes del carbono carbénico se limitan a grupos alquilo e hidrógeno.^{20,7} El enlace de este tipo de carbenos se produce por la interacción de un carbeno triplete ($\sigma^1\pi\pi^{-1}$) con dos electrones desapareados del metal, lo que da lugar a la formación de un doble enlace.²¹ El carbeno tiene carácter nucleofílico (reacciona con electrófilos).²²

En el carbeno de tipo Fischer (estado singulete $\sigma^2\pi\pi^0$), el par de electrones en el orbital sp^2 (orbital σ) interacciona con el orbital d_{z^2} vacío del metal; existe una retrodonación π por parte del orbital lleno d_{xz} del metal hacia el orbital p ($p\pi$) vacío del átomo de carbono del carbeno.²³
⁷ Este tipo de carbeno se coordina con metales de bajo estado de oxidación y el carbono del carbeno generalmente tiene sustituyentes donadores π (heteroátomo o fenilo). En este caso el átomo de carbono carbénico tiene carácter electrofílico.²²

1.3.1 Enlace NHC-metal

Los NHC y las fosfinas se unen a los centros metálicos de una manera similar coordinando de manera dativa sus pares de electrones solitarios. Lo relevante del enlace NHC-metal es el grado de contribución σ y π entre el NHC y el centro metálico.¹² Tradicionalmente los ligantes NHC eran considerados como donadores- σ puros al coordinarse a iones metálicos;²⁴ actualmente se acepta que existe una retrodonación π metal-carbeno que puede contribuir con el 20-30% de la estabilidad del enlace en complejos NHC con metales de transición.^{25,12,7,}

Hu *et al.* reportó interacciones entre el orbital $p\pi$ del carbeno y los orbitales d_{xz} y d_{yz} , lo que sugiere que la retrodonación π contribuye significativamente al enlace NHC-metal;²⁶ posteriormente observaron el efecto que la retrodonación π ($d \rightarrow \pi^*$) tiene sobre el enlace C-N del carbeno; para ello emplearon complejos isoestructurales con centros metálicos de Ni^0 (relativamente abundante en electrones), Ag^I (moderadamente abundante en electrones) y I^+

²⁰ T. E. Taylor.; M. B. Hall. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**. 106. 1576.

²¹ D. Nemcsok.; K. Wichmann.; G. Frenking. *Organometallics*. **2004**. 23. 3640.

²² R. H. Crabtree. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. **2014**. Wiley-VCH.

²³ W. W. Schoeller.; D. Eisner.; S. Grigoleit.; A. B. Rozhenko.; A. Alijah. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**. 122.10115.

²⁴ D. Bourissou.; O. Guerret.; F. P. Gabbai.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**. 100. 39.

²⁵ D. Nemcsok.; K. Wichmann.; G. Frenking. *Organometallics*. **2004**. 23. 3640.

²⁶ X. Hu.; Y. Tang.; P. Gantzel.; K. Meyer. *Organometallics*. **2003**. 22. 612.

(deficiente en electrones); evidentemente I^+ no es capaz de realizar retrodonación π al no tener orbitales d llenos, por lo que la longitud de enlace C-N es el más corto (1.346 Å); para Ag^I (1.358 Å) y finalmente para Ni^0 (1.375 Å), siendo éste capaz de realizar una retrodonación.²⁷

Cavallo *et al.* examinó los diferentes tipos de interacciones que contribuyen al enlace NHC-metal, concluyendo que la donación σ del par solitario al orbital d_z^2 , la donación π , y la retrodonación π entre el sistema π del NHC y el orbital d_{xz} u orbitales d_{yz} . Para este análisis emplearon el anillo insaturado del imidazolidinilideno y tres de sus orbitales atómicos p para describir las interacciones orbital molecular (OM) con orbitales d del metal (**figuras 4, 5, 6 y 7**).²⁸

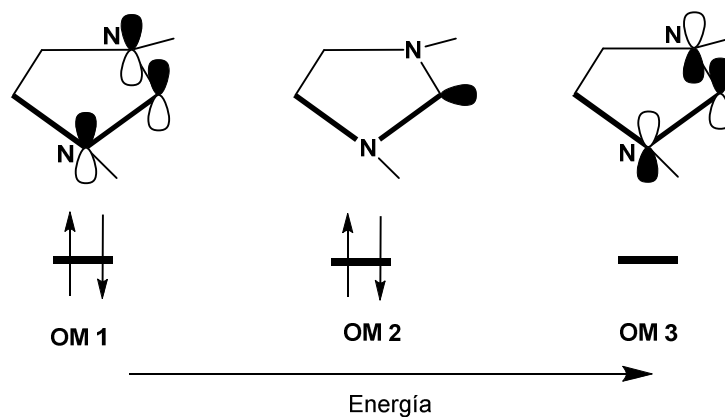
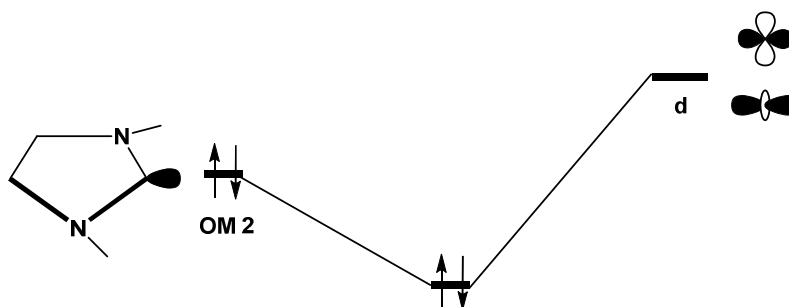


Figura 4. Orbitales moleculares del anillo de 5 miembros del NHC involucrados en el enlace.²⁸



²⁷ X. Hu.; I. Castro-Rodriguez.; K. Olsen.; K. Meyer. *Organometallics*. **2004**. 23. 755.

²⁸ L. Cavallo.; A. Correa.; C. Costabile.; H. Jacobsen. *J. Organomet. Chem.* **2005**. 690. 5407.

Figura 5. Donación σ del NHC al orbital d del metal.²⁸

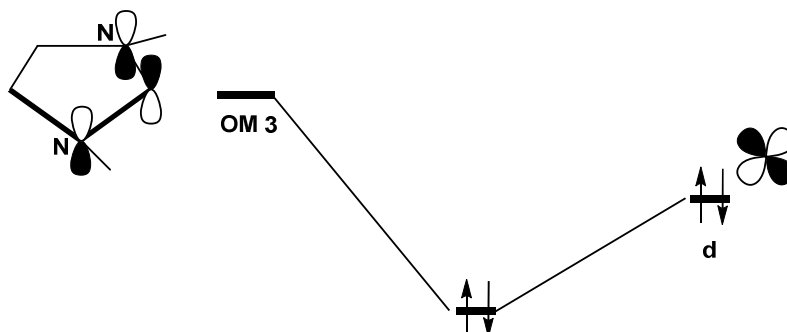


Figura 6. Los NHC pueden aceptar densidad electrónica mediante una retrodonación de los orbitales d del metal (metal del grupo 11) a los orbitales π^* del NHC.²⁸

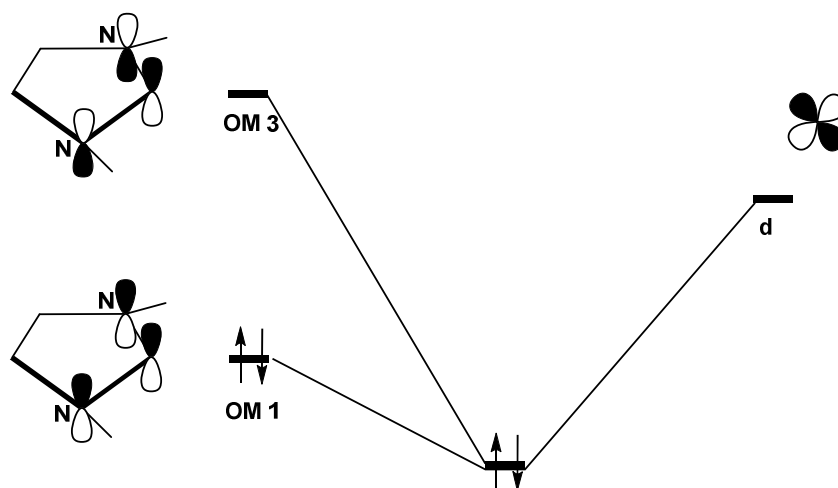


Figura 7. Los NHC pueden donar densidad electrónica desde un orbital π lleno a orbitales d vacíos del metal.²⁸

1.4 Propiedades electrónicas de los NHC

Hay tres parámetros estructurales en los NHC de 5 miembros que pueden modificarse para modular sus propiedades electrónicas y de esta forma también su reactividad (**figura 8**):⁸

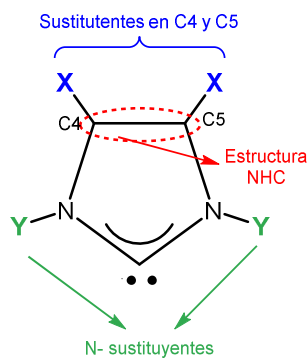


Figura 8. Parámetros estructurales de un NHC susceptibles a modificación.⁸

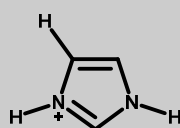
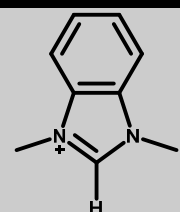
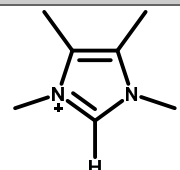
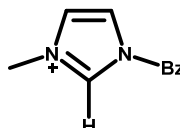
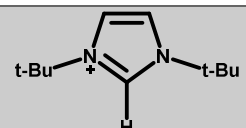
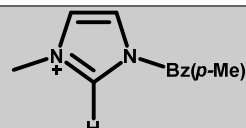
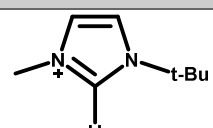
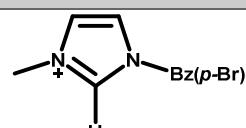
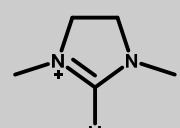
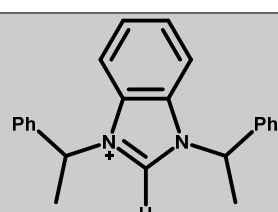
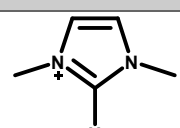
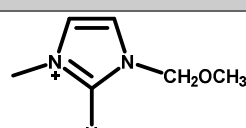
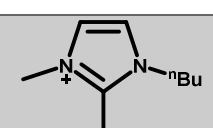
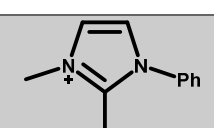
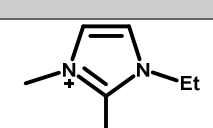
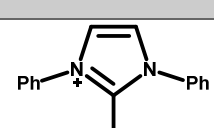
1.4.1 pK_a y estructura de NHC

Se han reportado determinaciones de los valores de pK_a de diversas sales de azolio en DMSO y en H_2O . Cheng *et al.* reportaron que un cambio en el largo de la cadena alifática no tiene gran influencia en el valor de pK_a , pero la introducción de un grupo N-sustituyente tert-butilo causa una disminución de la acidez, provocada por una inhibición estérica de la solvatación en el estado de transición de desprotonación (**tabla 1- entradas 3, 4, 6, 7 y 8**).²⁹

Con un fenilo como N-sustituyente disminuye el valor del pK_a , debido a la extracción del par de electrones del nitrógeno por la deslocalización del sistema de electrones π del fenilo; la disminución en el valor del pK_a es menor con un N-sustituyente bencilo y la razón es por el efecto inductivo (-I) (**tabla 1- entradas 10, 11, 12, 15 y 16**); además se realizaron mediciones para observar la influencia del contra ion en el valor de pK_a , concluyendo que su contribución es prácticamente insignificante.²⁹

²⁹ Y. Chu.; H. Deng.; J.-P. Cheng *J. Org. Chem.* **2007**. 72. 7790.

Tabla 1. Valores de pKa reportados para algunos cationes azolio.³⁰

Entrada	Catión azolio	Valor de pKa	Entrada	Catión azolio	Valor de pKa
1		33.0 en H ₂ O ³¹ Hidrógeno 4	9		21.6 H ₂ O ³²
2		23.4 DMSO ²⁹	10		21.6 DMSO ²⁹
3		23.2 DMSO ²⁹	11		21.6 DMSO ²⁹
4		22.6 DMSO ²⁹	12		21.2 DMSO ²⁹
5		22.3 DMSO ³³	13		21.2 H ₂ O ³²
6		22.0 DMSO ²⁹ 23.0 H ₂ O	14		20.5 DMSO ²⁹
7		22.0 DMSO ²⁹	15		19.7 DMSO ²⁹
8		22.1 DMSO ²⁹	16		16.1 DMSO ³¹

³⁰ T. Dröge.; F. Glorius. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2010.** 49. 6940.

³¹ A. M. Magill.; B. F. Yates. *Aust. J. Chem.* **2004.** 57. 1205.

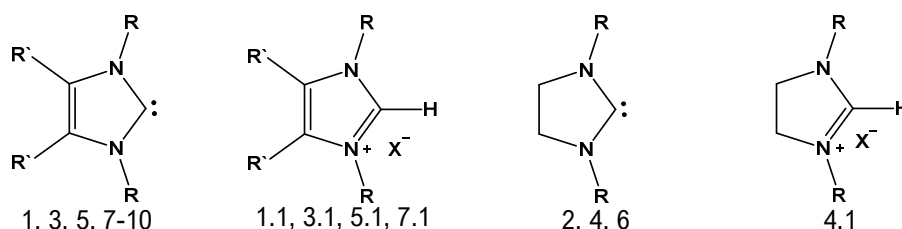
³² T. L. Amyes.; S. T. Diver.; J. P. Richard.; F. M. Rivas.; K. Toth. *J. Am. Chem. Soc.* **2004.** 126. 4366.

³³ A. M. Magill.; K. J. Cavell.; B. F. Yates. *J. Am. Chem. Soc.* **2004.** 126. 8717.

1.4.2 RMN y estructura de NHC

La diferencia energética entre el estado singulete y triplete se acorta con la saturación del enlace C₄-C₅, debido a que ya no es posible la deslocalización π de 6 electrones en el anillo de cinco miembros como un factor de estabilización; estos cambios en la estructura electrónica del anillo de imidazol se pueden detectar fácilmente mediante RMN ¹³C{¹H} (*tabla 2*).⁹

Tabla 2. Comparación de desplazamientos en RMN ¹³C {¹H} para el carbono C2 de diaminocarbenos y sus correspondientes sales de azolio⁹



Carbena	R	R'	dC2 (ppm)	Sal de azolio (X)	dC2 (ppm)
1 ³⁴	Me	H	215.2 ^b	1.1 ³⁵ (I)	137.2 ^d
2 ³⁶	Me	--	239.8 ^a	-----	-----
3 ³⁷	t-Bu	H	213.2 ^b	3.1 ³⁸ (Cl)	132.7 ^c
4 ³⁹	t-Bu	--	238.2 ^a	4.1 ³⁹ (Cl)	153.5 ^c
5 ⁴⁰	i-Pr	H	210.5 ^a	5.1 ⁴¹ (Cl)	132.5 ^d
6 ³⁶	i-Pr	--	236.8 ^a	-----	-----
7 ³⁴	Me	Me	213.7 ^b	7.1 ⁴² (Cl)	135.0 ^c
8 ⁴³	Ph	Ph	219.6 ^b	-----	-----
9 ³⁴	tol	H	215.8 ^b	-----	-----
10 ³⁴	ClPh	H	216.3 ^b	-----	-----

^aBenceno-d₆, ^bTHF-d₈, ^cDMSO-d₆, ^dD₂O

³⁴ A. J. Arduengo.; H. V. R. Dias.; R. L. Harlow.; M. Kline. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**. 114. 5530.

³⁵ B. K. M. Chan.; N.H. Chang.; M. R. Grimmett. *Aust. J. Chem.* **1977**. 30. 2005.

³⁶ M. K. Denk.; A. Thadani.; K. Hatano.; A. Lough. *J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**. 36. 2607.

³⁷ A. J. Arduengo.; H. Bock.; H. Chen; M. Denk.; A.D. Dixon.; J.C. Green.; W. A. Herrmann.; N.L. Jones.; M. Wagner.; R. J. West. *Am. Chem. Soc.* **1994**. 116. 6641.

³⁸ N. M. Scott.; E. D. Stevens.; S. P. Nolan. *Organometallics*. **2005**. 24. 2411.

³⁹ K. Arentsen.; S. Caddick.; F. G. N. Cloke. *Tetrahedron*. **2005**. 61. 9710.

⁴⁰ M. Niehues.; G. Kehr.; G. Erker.; B. Wibbeling.; R. Fröhlich.; O. Blacque.; H. Berke. *J. Organomet. Chem.* **2002**. 663. 192.

⁴¹ T. Schaub.; U. Radius. *Chem. Eur. J.* **2005**. 11. 5024.

⁴² N. Kuhn.; J. Fahl.; R. Fawzi.; C. Maichle-Moessmer.; M. Steimann. *Z. Naturforsch., Teil B.* **1998**. 53. 720.

⁴³ A. J. Arduengo.; J. R. Goerlich.; R. Krafczyk.; W. Marshall. *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**. 37. 1963.

En la **tabla 2** es posible observar el efecto del N-sustituyente y los sustituyentes en las posiciones C4 y C5 sobre el desplazamiento de la señal de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el carbono carbénico; además se puede observar la influencia de la estructura del NHC sobre el desplazamiento y debido a esto se tienen desplazamientos característicos para los imidazolinilidenos entre 235-245 ppm, para benzimidazolilidenos a 235 ppm y para los imidazolilidenos entre 210 y 220 ppm.

El NHC **F** es rico en electrones debido a su sistema 14π -electrón que se encuentra conjugado con el orbital $p\pi$ vacío del carbono carbénico y presenta un desplazamiento característico en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 196 ppm (**figura 9**); la señal del carbono carbénico para el NHC **E** ha sido reportada entre 206 y 210 ppm.⁴⁴

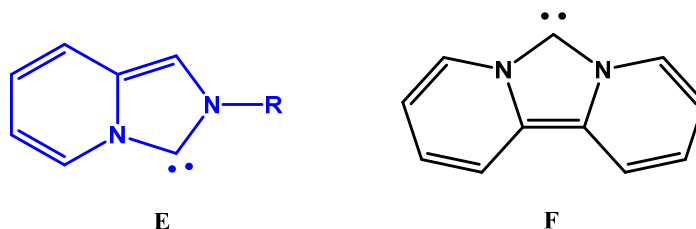


Figura 9. NHC con sistemas de 6π -electrón (C), 10π -electrón (E) y 14π -electrón (F).⁴⁴

Para los complejos de NHC con metales de transición, las señales del carbono carbénico se desplazan a campo alto y esto va de acuerdo a lo postulado por Herrmann *et al.*; el desplazamiento químico disminuye conforme la acidez de Lewis del metal al que están coordinados aumenta.⁴⁵ La señal a campo bajo característica del carbono carbénico de los NHC libres, refleja la disponibilidad de un exceso de densidad electrónica; al complejarse, esta densidad electrónica se transfiere al metal mediante una donación σ resultando un desplazamiento a campo alto.⁹ Claramente la acidez de Lewis del metal se encuentra condicionada por su estado de oxidación y los otros ligantes presentes en él.⁴⁶

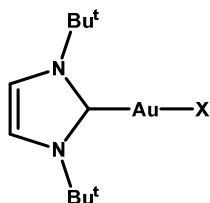
⁴⁴ M. Nonnenmacher.; D. Kunz.; F. Rominger.; T. Oeser. *Chem. Commun.* **2006**. 1378.

⁴⁵ W. A. Herrmann.; O. Runte.; G. Artus. *J. Organomet. Chem.* **1995**. 501. C1.

⁴⁶ M. V. Baker.; P. J. Barnard.; S. K. Brayshaw.; J. L. Hickey.; B. W. Skelton.; A. H. White. *Dalton Trans.* **2005**. 37.

Baker *et al.* evidenciaron la correlación existente entre el desplazamiento químico para la señal del carbono carbénico en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que está determinado por la acidez de Lewis del metal, pero esta acidez se ve influenciada por los ligantes trans en el metal, al aumentar la capacidad donadora- σ en los ligantes; ésta causa una disminución en la acidez de Lewis del metal, lo que resulta en un incremento en el desplazamiento de la señal del carbono carbénico a campo bajo y con los donadores- σ débiles el desplazamiento debe ser a campo alto (**tabla 3**).⁴⁶ Mediante estudios estructurales encontraron una correlación entre la longitud del enlace Au-C_{Carbénico} y el desplazamiento químico; ésta correlación está determinada por la acidez del metal, para un ligante con capacidad donadora- σ debería de presentar una mayor influencia trans y por lo tanto a un mayor valor de desplazamiento químico correspondería una mayor longitud de enlace.

Tabla 3. Valores de desplazamientos del carbono carbénico en RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[(\text{Bu}^t)_2\text{Im}]\text{AuX}]^{46}$



X	Au-C $d_{\text{C}_{\text{ppm}}}(\text{CDCl}_3)$	X	Au-C $d_{\text{C}_{\text{ppm}}}(\text{CDCl}_3)$
CH ₃	198.7	Cl	168.2
CN	181.5	N ₃	166.4
I	179.9	NCO	166.2
SeCN	177.3	OAc	161.3
SCN	174.7	ONO ₂	156.3
Br	172.4	---	-----

1.5 Carbenos NHC de Rh

1.5.1 Características de complejos NHC derivados de Rh(I) en RMN

Denk *et al.* sintetizaron una serie de complejos de rodio donde puede observar la dependencia del desplazamiento de la señal de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del carbono carbénico coordinado sobre la naturaleza de la estructura del carbeno (**figura 10**)⁴⁷ y (**tabla 4**).

⁴⁷ K. Denk,; P. Sirsch.; W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.* **2002.** 649. 219.

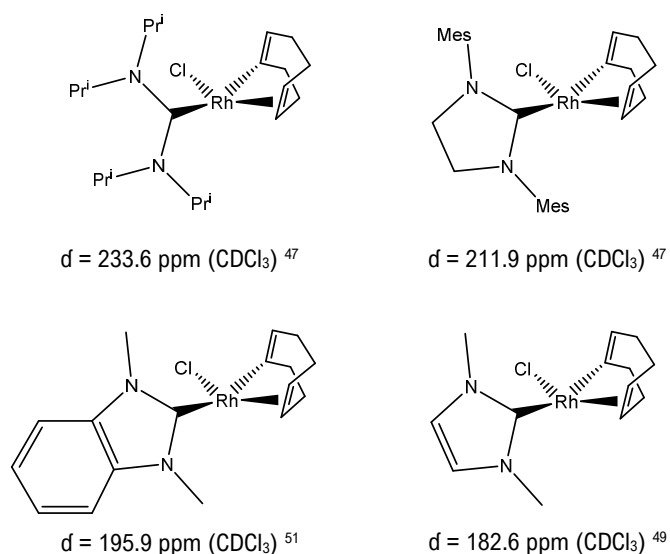


Figura 10. Influencia de la naturaleza del carbeno en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Tabla 4. Valores de desplazamientos reportados en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Complejo	$d^{13}\text{C}_{\text{NCH}}$ (ppm)	Disolvente	Complejo	$d^{13}\text{C}_{\text{NCH}}$ (ppm)	Disolvente
$[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IPr})_2]$ ⁴⁸	187.7 $^1J_{\text{Rh-C}} = 53 \text{ Hz}$	C_6D_6	$[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMe})]$ ⁴⁹	182.6 $^1J_{\text{Rh-C}} = 51 \text{ Hz}$	CDCl_3
$[\text{RhCl}(\text{COE})(\text{IPr})_2]$ ⁵⁰	181.7 $^1J_{\text{Rh-C}} = 64 \text{ Hz}$	C_6D_6	$[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{IMe})_2]\text{OAc}$ ³⁰	180.3 $^1J_{\text{Rh-C}} = 50 \text{ Hz}$	CDCl_3
$[\text{RhCl}(\text{COD})(\text{Me}_2\text{-bimy})]$ ⁵¹	195.9 $^1J_{\text{Rh-C}} = 50 \text{ Hz}$	CDCl_3	<i>cis</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{IMe})]$ ³⁰	185.3 $^1J_{\text{Rh-C}} = 53 \text{ Hz}$	CDCl_3

Bielawski *et al.* sintetizaron una serie de complejos metálicos de Rh(I) para analizar su capacidad de retrodonación del centro metálico al carbono carbénico; empleando RMN ^1H observaron los valores de desplazamiento químico para la olefina trans al ligante NHC (**tabla 5**).⁵²

⁴⁸ X-Y. Yu.; B.O. Patrick.; B.R. James. *Organometallics*. **2006**. 25. 2359

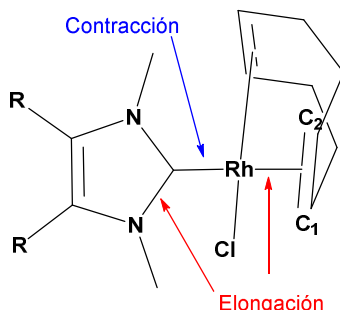
⁴⁹ W. A. Herrmann.; M. Elison.; J. Fischer.; C. Köcher.; G. R. J. Artus. *Chem. Eur. J.* **1996**. 2. 772.

⁵⁰ X-Y. Yu.; B.O. Patrick.; B.R. James. *Organometallics*. **2006**. 25. 4870

⁵¹ E. Çetinkaya.; P. B. Hitchcock.; H. Küçükbay.; M. F. Lappert.; S. Al-Juaid.; *J. Organomet. Chem.* **1994**. 481. 89.

⁵² D. M. Khramov.; V. M. Lynch.; C. W. Bielawski. *Organometallics*. **2007**. 26. 6042.

Tabla 5. Valores de desplazamiento en RMN ^1H para la olefina trans al ligante NHC y valores de distancia de enlace para los sistemas analizados⁵²



R	$\delta(\text{=CH})$ ppm	C-Rh(°A)	C-N (°A)	Rh-C ₁ (°A)	Rh-C ₂ (°A)
H	5.00	2.023	1.352	2.175	2.204
Cl	5.03	2.021	1.360	2.195	2.218
NO ₂	5.12	2.005	1.360	2.196	2.226
CN	5.17	2.006	1.369	2.204	2.205

Se puede observar una relación entre los valores de desplazamiento químico para la olefina y las distancias de enlace; dicho de otra forma a un mayor valor de desplazamiento químico corresponde una longitud de enlace $\text{C}_{\text{Carbena}}\text{-N}$ mayor debido a la población del orbital p del carbeno con electrones del metal; una menor longitud de enlace $\text{Rh-C}_{\text{Carbena}}$ es debido a la formación de una interacción más fuerte y finalmente una longitud de enlace mayor entre centro metálico de Rh y la olefina trans al ligando NHC debido a la disminución de densidad electrónica en el centro metálico.

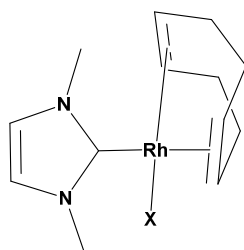
En un enlace metal-olefina la olefina puede actuar como un ligando de tipo L donante de 2 electrones, modelo que resulta apropiado para centros metálicos pobres en electrones y en este caso el ligando coordinado se asemeja a la olefina libre; en el caso de que el centro metálico sea rico en electrones, la olefina actúa como un ligando X_2 adoptando un carácter de metallociclopropano debido a la retrodonación π del metal a la olefina.⁵³

Baker *et al.* encontraron que para el grupo de olefinas del 1,5-cod trans al pseudohaluro, la distancia $\text{Rh}-(\text{C}=\text{C})_{\text{Centroide-trans-H}}$ tiene una correlación directa con los desplazamientos químicos

⁵³ R.H. Crabtree.; J.M. Quirk. *J. Organomet. Chem.* **1980**.199. 99.

en RMN ^{13}C ; una disminución en el desplazamiento químico RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ refleja un mayor carácter de metalociclopropano en el enlace $\text{Rh}-(\text{C}=\text{C})_{\text{Centroide-trans-H}}$ lo que corresponde una longitud de enlace menor para $\text{Rh}-(\text{C}=\text{C})$ (**tabla 6**),⁵⁴ esto de acuerdo al trabajo de Crabtree y Quirk;⁵³ con respecto al grupo olefina del 1,5-cod trans al NHC, la distancia del enlace $\text{Rh}-(\text{C}=\text{C})_{\text{Centroide-trans-NHC}}$, aumenta de acuerdo a los requisitos estéricos del pseudohalogenuro. También se espera que el sustituyente más electronegativo reduzca la densidad de electrones en el metal y cause que el ligando olefina se comporte como un donante convencional de 2 electrones; mientras que un sustituyente menos electronegativo causaría una densidad electrónica relativamente mayor en el centro metálico lo que resultaría en un carácter de metalociclopropano.

Tabla 6. Valores de desplazamientos en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y distancias de enlace Rh-olefina.⁵⁴



X	d(ppm) Olefina trans-X	J _{Rh-C} (Hz) Olefina trans-X	Rh-C Å Olefina trans-X	d(ppm) Olefina trans-NHC	J _{Rh-C} (Hz) Olefina trans-NHC	Rh-C (Å) Olefina trans-NHC
Cl	67.84	14.6	1.98	98.72	6.9	2.08
Br	68.90	14.5	1.99	97.31	6.8	2.08
NCO	69.35	13.7	1.99	96.72	7.3	2.08
N ₃	69.42	13.6	1.99	96.30	7.8	2.07
I	71.47	14.0	2.00	95.89	6.8	2.10

1.5.2 Características de complejos NHC derivados de Rh(I) en IR

Bielawski *et al.* mediante análisis basado en espectroscopia de IR observaron la frecuencia de estiramiento para el nitrilo en las posiciones C4 y C5 (**figura 11**).

⁵⁴ M. V. Baker.; S. K. Brayshaw.; B. W. Skelton.; A. H. White. *Inorg. Chim. Acta.* **2004.** 357 2841.

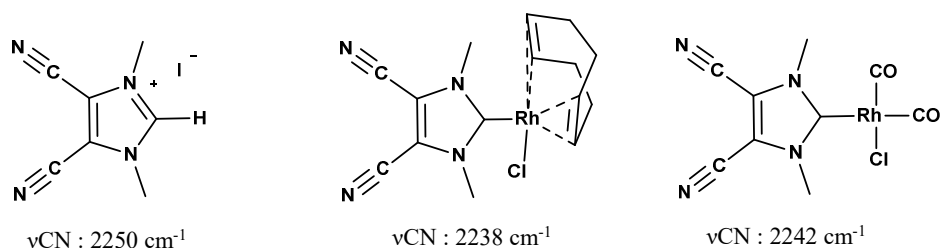


Figura 11. Frecuencias de IR para sustituyente nitrilo en algunos de los compuestos estudiados por Bielawski et al.

De acuerdo a las frecuencias reportadas se evidencia la incapacidad de retrodonación por parte del hidrógeno ácido de la sal de azolio; al comparar los valores de las frecuencias de IR para los complejos con ligantes COD y monóxido de carbono, se puede concluir que un ligando trans ácido afecta la capacidad de retrodonación π del centro metálico hacia el carbono carbénico, de manera que esta se ve disminuida; mientras que si los sustituyentes en las posiciones C4 y C5 son de una mayor acidez que el ligando del centro metálico trans al carbono carbénico, la capacidad de retrodonación del metal aumenta.⁵²

1.5.3 Ejemplos de reacciones catalizadas por NHC de Rh

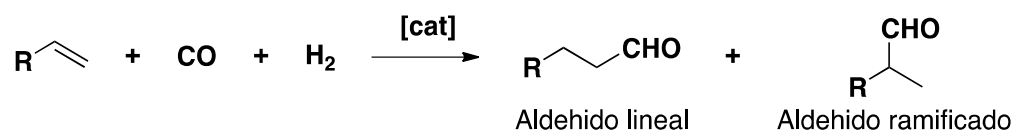
Los complejos NHC de Rh han sido extensamente usado en el área de catálisis, ya que son capaces de promover distintas reacciones catalíticas, como, por ejemplo, hidroformilación, hidrosililación, hidrogenaciones por transferencia de hidrógeno, entre otras.

I. Hidroformilación

La reacción de hidroformilación consiste en la reacción de un alqueno con CO e hidrógeno molecular para generar un aldehído (**esquema 6**), suele ser llevada a cabo a presiones de alrededor de 50 atm y 80°C.⁵⁵ La reacción solo procede si está presente algún catalizador,

⁵⁵ W. Gil.; A.M. Trzeciak. *Coord. Chem. Rev.* **2011**. 255. 473.

que generalmente es algún compuesto de coordinación. Se trata de una reacción con el 100% de economía atómica, siendo de gran importancia debido a que mediante ella se producen al año casi ocho millones de toneladas de aldehídos y alcoholes, por lo que su optimización a través de la modificación del catalizador es un tema de gran interés.



Esquema 6. Reacción de hidroformilación.

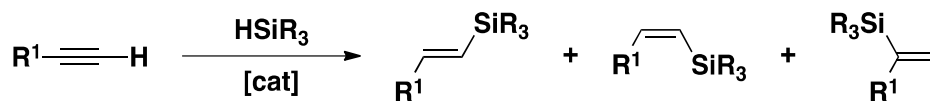
Se sabe que los catalizadores derivados de rodio son casi mil veces más activos que los catalizadores de carbonilo de cobalto, pero no basta con solo hacer más eficiente la reacción, es necesario hacerla específica hacia la obtención de aldehídos lineales, motivo por el cual el diseño del catalizador es fundamental. Se han reportado complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{cod})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) que en presencia de ligantes con fósforo $\text{P}(\text{OR})_3$ muestran una selectividad muy alta en la reacción de hidroformilación, generando casi exclusivamente el aldehído lineal.⁵⁶

II. Hidrosililación

En la reacción de hidrosililación, los enlaces Si-H se adicionan a enlaces C-C insaturados o a enlaces C-X ($\text{X} = \text{heteroátomo}$) múltiples (**esquema 7**). Se trata de una reacción de síntesis de bloques de construcción de organosilicio, que es usada en procesos industriales para la construcción de productos a base de silicio.⁵⁷ Complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{cod})\text{Cl}]$ y $[\text{Rh}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ han sido reportados en la hidrosililación de alquinos, olefinas, enonas y cetonas; reduciendo las cetonas a éteres de sililo y los alquinos a vinilsilanos con rendimientos de 92% y 98%.

⁵⁶W. Gil.; *J. Mol. Catal. a Chem.* **2009**. 309. 131.

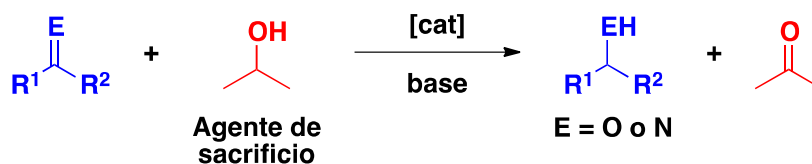
⁵⁷Y. Wu.; V. A. Karttunen. *Organometallics*. **2013**. 32. 2363.



Esquema 7. Hidrosililación de alquinos.

III. Hidrogenación por transferencia de hidrógeno

Esta reacción tiene especial interés cuando se lleva a cabo sin el flujo directo de H₂, empleando en su lugar un agente de hidrogenación de sacrificio, que usualmente es isopropanol. La reacción procede en presencia de un catalizador, el cual transfiere el hidrógeno del carbono terciario del isopropanol, así como el hidrógeno unido al oxígeno del isopropanol (agente de sacrificio) a una cetona o a una imina, generando el alcohol o la amina correspondiente (**esquema 8**).⁵⁸ Este procedimiento tiene la ventaja de no emplear presiones elevadas de hidrógeno ni temperaturas altas.



Esquema 8. Hidrogenación por transferencia de hidrógeno.

⁵⁸ S. I. Murahashi. *Ruthenium in Organic Synthesis*. 2004. WILEY-VCH.

1.6 Tiolatos bencenfluorados

Los complejos que contienen azufre no han sido ampliamente empleados en procesos catalíticos debido a la tendencia que tiene el azufre de actuar como “veneno” para el catalizador; sin embargo, recientemente las especies que contienen azufre han encontrado aplicación en diferentes procesos catalíticos como la alquilación alílica e hidroformilación.⁵⁹

Además, los complejos de tiolato se han utilizado constantemente debido a la importancia que estos ligantes han tenido en el diseño de complejos capaces de imitar las funciones biológicas de los centros activos de diferentes metaloenzimas como la nitrogenasa, ferredoxinas y metalotioneínas.⁶⁰

Se han hecho estudios extensivos de complejos de tiolato debido a su posible relevancia para la estructura, ya que los ligantes tiolato estéricamente impedidos producen complejos con geometrías inusuales y con estados de oxidación y coordinación bajos; estos complejos frecuentemente presentan solubilidades mejoradas; además, los requisitos estéricos de los ligantes favorecen la formación de complejos mononucleares en lugar de los oligómeros con puentes tiolato generados mediante el uso de tioles sin impedimento estérico. Los tioles aromáticos muestran poca tendencia a sufrir escisión del enlace S-C, algunos tiolatos aromáticos tienen grupos sustituyentes en las posiciones 2 y 6 de manera simétrica con la finalidad de evitar la formación de puentes; sin embargo, los complejos con metales deficientes en electrones tienen una alta tendencia a interactuar con los sustituyentes en las posiciones 2 y 6 de estos tiolatos.⁶¹

Entre los ligantes tiolatos estéricamente impedidos, los bencentiolatos fluorados ocupan un lugar relevante debido a su capacidad inusual de estabilizar geometrías, estados de oxidación e interacciones intramoleculares e intermoleculares.^{62 63} El éxito de los tioles fluorados sobre otros tioles estéricamente impedidos radica en la facilidad con la que se pueden ajustar las propiedades estéricas y electrónicas cambiando la sustitución de flúor o aumentando el número de átomos de flúor en el anillo aromático. La basicidad de los átomos de azufre depende en gran medida de la

⁵⁹ D. M. Morales.; R. Redón.; Y. Zheng.; J. R. Dilworth. *Inorg. Chim. Acta.* **2002.** 328. 39.

⁶⁰ F. E. Negrete.; R. Redón.; S. H. Ortega.; R. A. Toscano.; D. M. Morales. *Inorg. Chim. Acta.* **2007.** 360. 1651.

⁶¹ J.R. Dilworth.; J. Hu. *Adv. Inor. Chem.* **1993.** 40. 411.

⁶² H. Torrens. *Coord. Chem. Rev.* **2000.** 196. 331.

⁶³ D. M. Morales.; R. Redón.; Y. Zheng.; J. R. Dilworth.; H. Torrens. *Inorg. Chim. Acta.* **2001.** 314. 37

electronegatividad de los sustituyentes unidos a ellos; la electronegatividad de grupo (E_g) y la relativa basicidad de $(SC_6F_5)^-$ ha sido estudiada y se ha dado un valor de $E_g = 3.07$.⁶⁴ Para las especies $(p-C_6HF_4)^-$ y $(p-C_6H_4F)^-$, fue calculado el valor de E_g de acuerdo al método Sanderson dando valores de 2.92 y 2.52, respectivamente, que se encuentran entre las electronegatividades del cloruro 3.28 y del yoduro 2.50.⁶⁵

1.7 Antecedentes estructurales de los compuestos sintetizados

Nonnenmacher⁴⁴ *et al.* han reportado una estructura de un sistema de 10 electrones π (**figura 12**), además de haber realizado su análisis estructural de rayos X, reportando los siguientes valores de distancias de enlaces: N4–C3 1.389 Å, C3–N2 1.355 Å, en este caso el enlace N4–C3 adyacente al anillo de la piridina es más largo debido al patrón asimétrico de N-sustitución. La distancia de enlace C8a–N4 1.405 Å > N2–C1 1.373 Å; la longitud del enlace C1–C8a 1.355 Å es similar a la de los imidazolilidenos y su ángulo N–C–N es pequeño 100.4°, para los imiazolidinilidenos el valor del ángulo es de 104.7°–106.44°, para bencimidazolilidenos 103.9° y para imidazolilidenos 101.2–102.4°. El valor de desplazamiento para la señal del carbono carbénico en RMN ¹³C es de 209.7 ppm (THF-d₈).

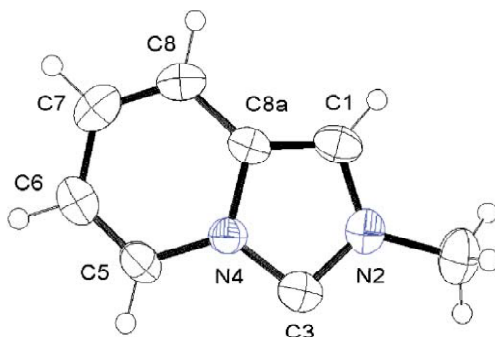
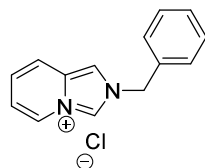


Figura 12. Estructura del compuesto sintetizado por Nonnenmacher *et al.*; se omite el contra ion de C3 para mayor claridad.

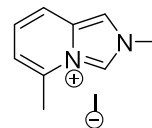
⁶⁴ D. C. Garritz.; J.A. Chamizo.; M. Cruz.; H. Torrens. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **1989**. 33. 18.

⁶⁵ R.T. Sanderson. *Chemical Bonds and Bond Energy.* **1967**. Academic Press, New York.

Alcarazo⁶⁶ *et al.* reportaron la síntesis de los siguientes compuestos en los cuales solo se mostrará su valor de desplazamiento en RMN ¹H para el hidrógeno ácido:



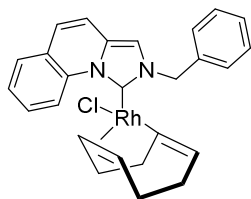
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.52 ppm.⁶⁶



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 10.57 ppm.⁶⁶

Los datos de los desplazamientos se obtuvieron de la información de apoyo del artículo.

En el caso del NHC de Rh(I) solo se muestran los desplazamientos correspondientes a los enlaces C-Rh:



¹³C NMR (75MHz, CDCl₃) δ ppm 177.4 (d, $J_{C-Rh} = 63.7$ Hz), 98.8 (d, $J_{C-Rh} = 7.3$ Hz), 97.2 (d, $J_{C-Rh} = 7.2$ Hz), 70.7 (d, $J_{C-Rh} = 14.5$ Hz), 69.4 (d, $J_{C-Rh} = 14.7$ Hz).

Además, para este compuesto se realizó análisis de difracción de rayos X, en donde se observa que la molécula presenta una geometría cuadrada plana distorsionada, el ángulo formado por C_{Carbénico}-Rh-Cl = 92.12° y se observan marcadas diferencias en los ángulos N-C_{carbénico}-Rh = 131.2° y 124.8°; estas diferencias las atribuyen a repulsiones estéricas (**figura 13**).

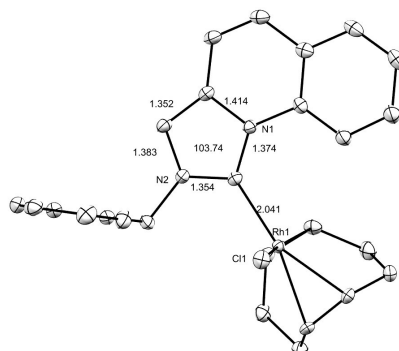


Figura 13. Representación de la estructura del carbeno NHC de Rh(I) reportado por Alcarazo⁶⁶.

⁶⁶ M. Alcarazo.; S. J. Roseblade.; A. R. Cowley.; R. Fernández.; J. M. Brown.; J. M. Lassaletta. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**. 127. 3290.

HIPÓTESIS

Mediante una reacción multicomponente empleando los reactantes formaldehído, piridin-3-carbaldehído y 4-aminoacetofenona será posible la síntesis de una sal de azolio con un sistema π de 10 electrones; la sal de azolio resultante tendrá un sustituyente N-acetofenona que posibilita su posterior funcionalización.

La sal de azolio será lo suficientemente reactiva para formar los carbenos NHC de Rh(I), mediante su desprotonación y posterior coordinación con $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})\text{Cl}]_2$; al compuesto resultante se realizará la sustitución del ligante cloro por bencentiolatos fluorados cambiando de esta forma las propiedades electrónicas del compuesto.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una serie de compuestos organometálicos del tipo carbeno N-heterocíclico derivados de Rh(I).

Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar una sal de azolio con un sistema π de 10 electrones mediante una reacción multicomponente.
- Sintetizar y caracterizar el complejo $[\text{Rh}(\text{NHC})(1,5\text{cod})\text{Cl}]$ derivado de la sal de azolio sintetizada.
- Realizar la sustitución del ligante cloro del complejo $[\text{Rh}(\text{NHC})(1,5\text{cod})\text{Cl}]$ por un tiolato aromático fluorado.

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

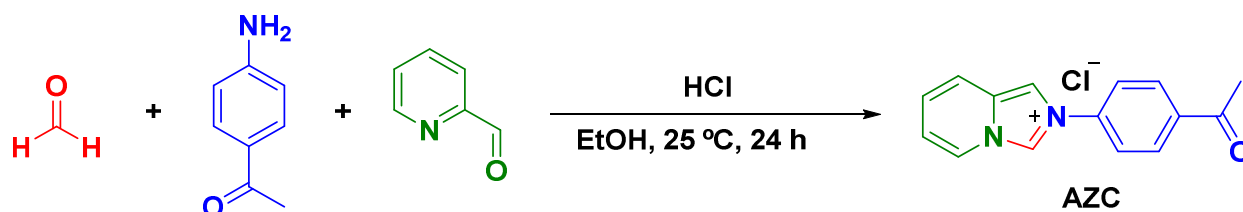
3.1 Síntesis y caracterización de compuestos

Los detalles de la síntesis de los compuestos se describen en la sección V.

Todos los espectros correspondientes a los compuestos se encuentran en la sección anexo del presente trabajo.

3.1.1 Síntesis y caracterización de la sal de azolio AZC

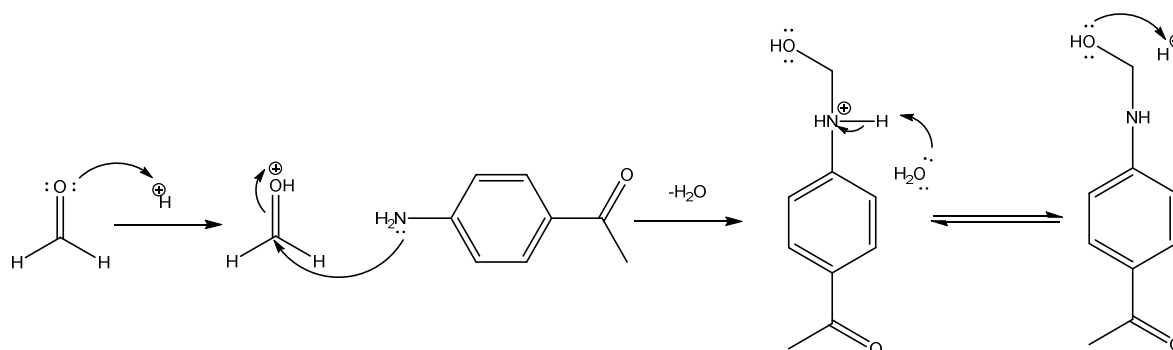
Mediante la reacción de condensación de tres componentes reportada por Aron *et al.*¹⁸ se realizó la síntesis de la sal de azolio **AZC**, haciendo reaccionar 4-aminoacetofenona, formaldehído y 2-piridinacarboxaldehído en etanol a temperatura ambiente durante 24 h (*esquema 9*).

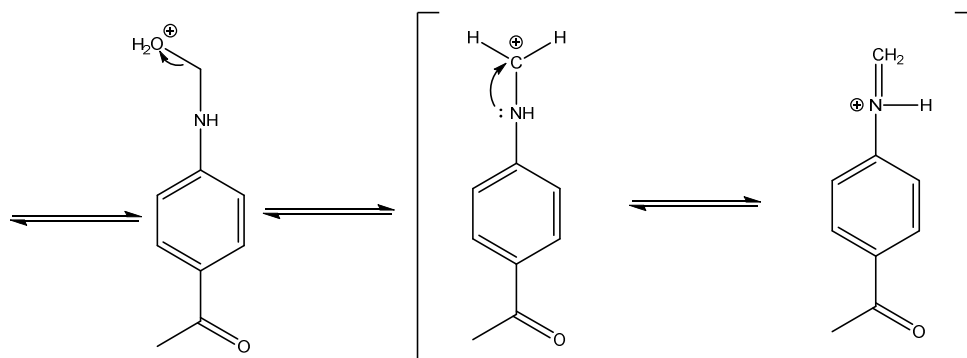


Esquema 9. Síntesis de sal de azolio AZC

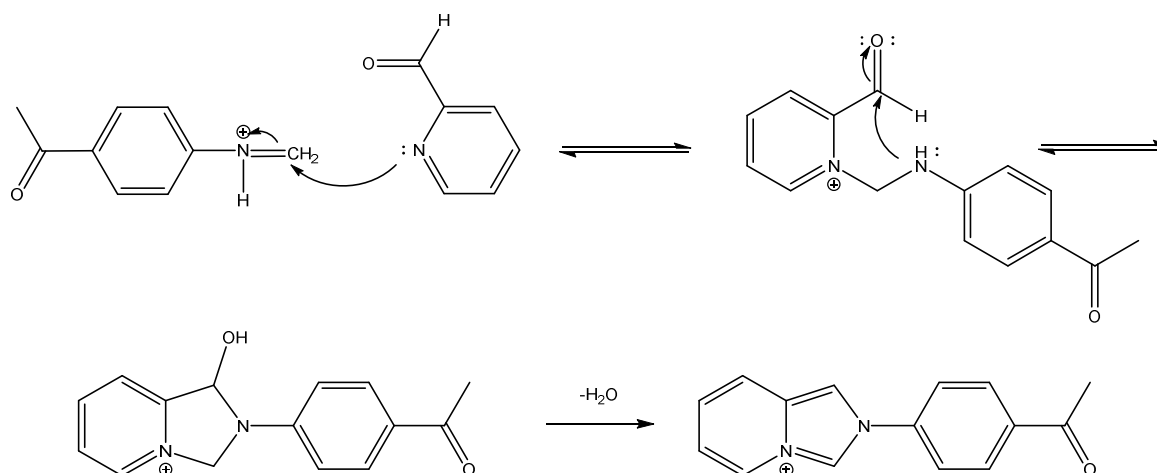
La reacción comienza con la formación de la correspondiente imina:

Esquema 10. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de la sal de azolio AZC.





El paso posterior es la condensación de la 2-piridinacarboxaldehído con la imina formada, para obtener de esta forma la sal de azolio.



La sal de azolio sintetizada es altamente insoluble en etanol, por lo que su aislamiento y purificación consistió en el filtrado de este y lavados consecutivos con etanol; una vez habiendo eliminado los residuos de la mezcla de reacción, se procedió a secarlo y realizar su caracterización.

Espectroscopía y caracterización estructural del compuesto AZC

Espectro de RMN de ^1H

De acuerdo con la estructura propuesta para el compuesto **AZC**, en el espectro de RMN ^1H se pueden observar 8 señales que integran para un total de 13 H; la asignación de las señales se realizó con ayuda de un espectro bidimensional HSQC [^{13}C - ^1H] y tomando en cuenta las multiplicidades de las señales, además de los desplazamientos característicos de cada grupo, es así que se observan seis señales en la región típica de C-H aromáticos, las cuales se encuentran entre 7.2 – 9.0 ppm; la señal más característica del espectro es la correspondiente al fragmento NCHN que se encuentra en 10.67 ppm (desplazamiento de la señal del protón ácido correspondiente a las sales de azolio⁶⁶). Finalmente, la señal asignada al fragmento $-\text{CH}_3$ se muestra en 2.68 ppm.

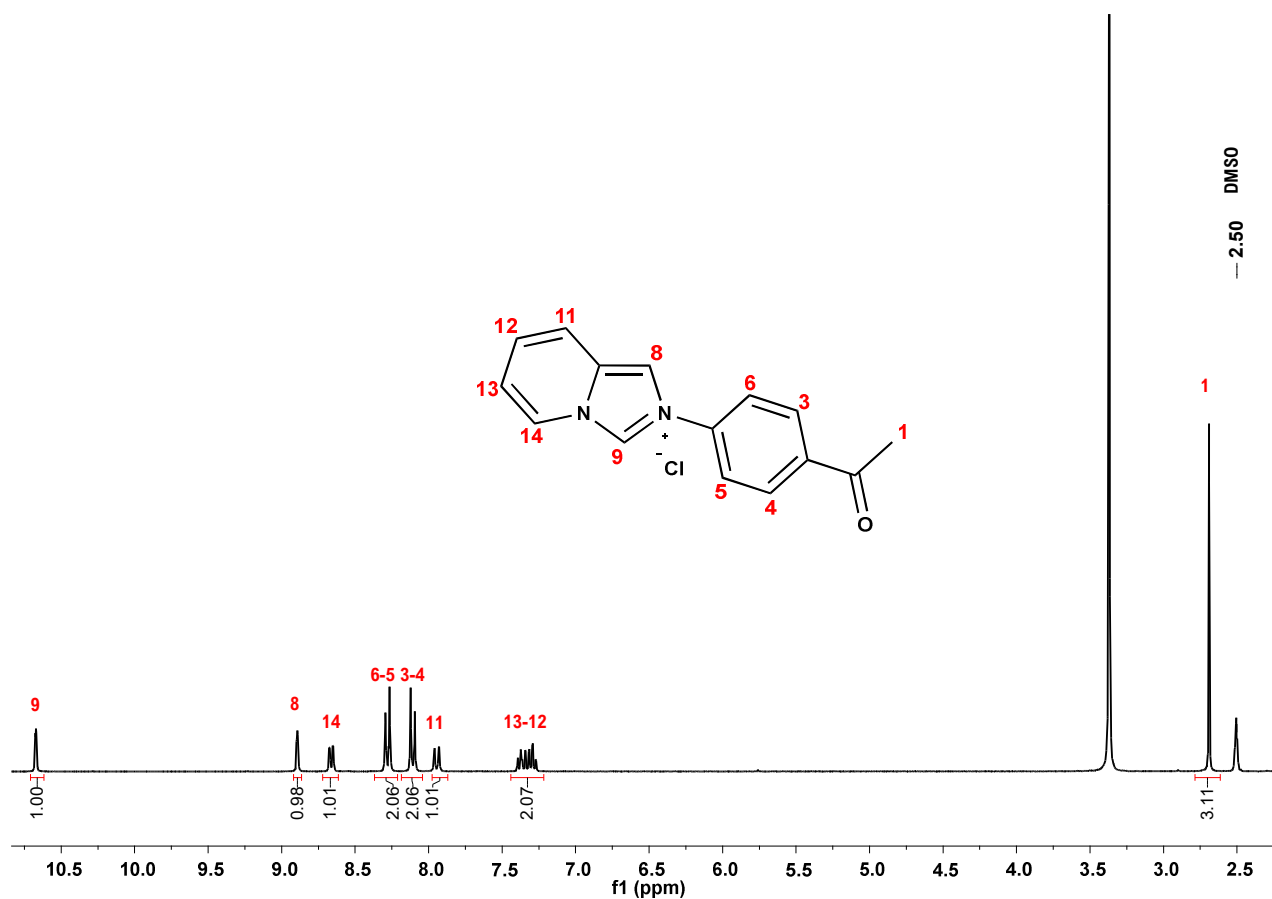


Figura 14. Espectro RMN ^1H del compuesto AZC ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), 300 MHz, 26°C)

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

Para realizar la asignación correcta de las señales del espectro de RMN de ^{13}C se realizó el experimento HSQC [^{13}C - ^1H] del compuesto **AZC**; la señal asignada en el espectro de ^1H para el fragmento NCHN presenta una correlación con la señal de 126.7 ppm correspondiente al carbono carbénico, mientras que la señal debida al fragmento $-\text{CH}_3$ muestra una correlación en 27.53 ppm.

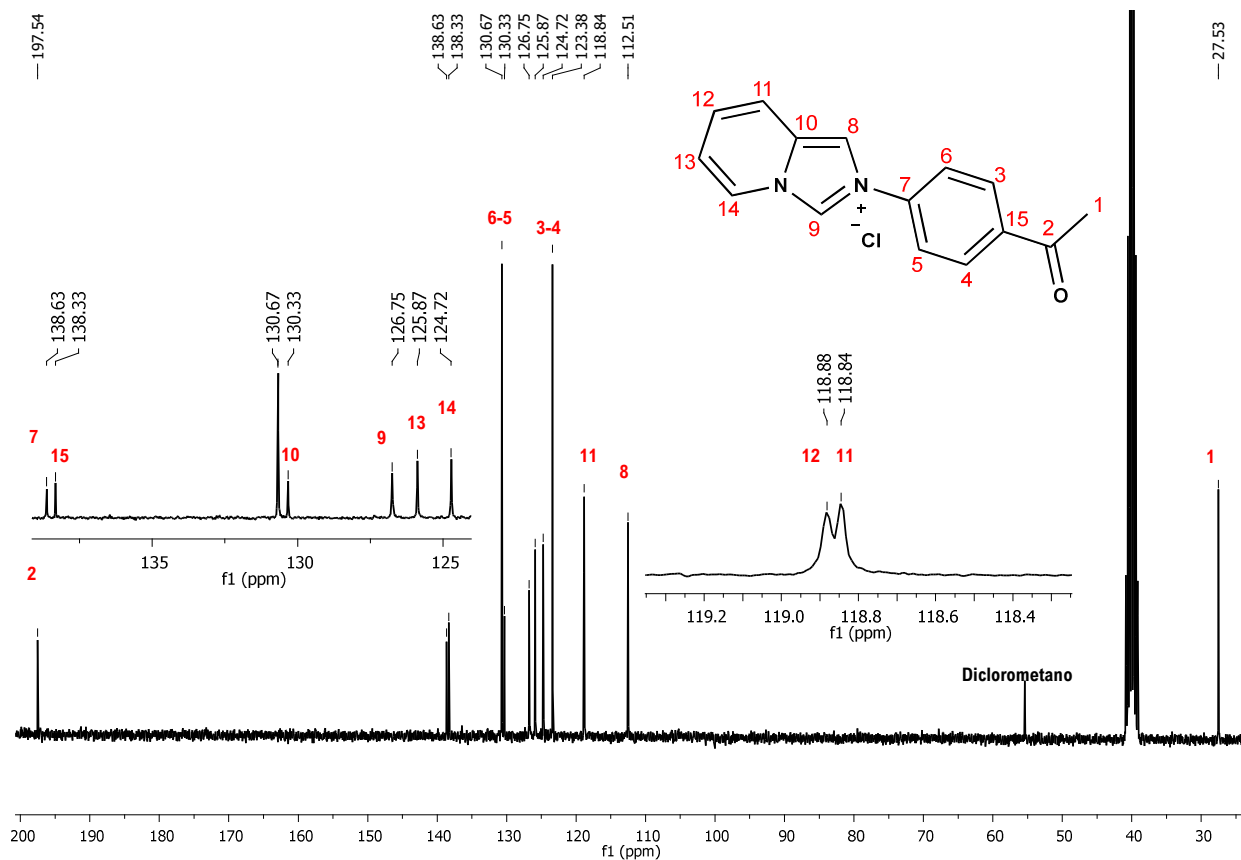


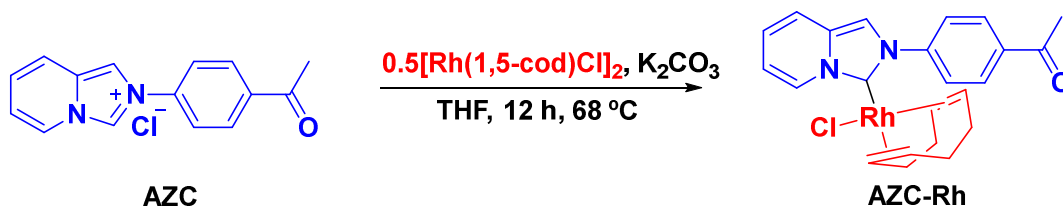
Figura 15. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AZC** (76 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 26°C).

Espectro de masas

El espectro de masas de **AZC** fue obtenido empleando la técnica MALDI-TOF; en el espectro solo se observa una señal que corresponde al pico base, que en este caso es el ión molecular $[\text{M}-\text{Cl}]$ con una relación $m/z=236$. De esta manera se corroboró que la reacción ha ocurrido y concuerda con la estructura propuesta.

3.1.2 Síntesis y caracterización de los complejos

Ya con la sal de azolio preparada y bien caracterizada se decidió sintetizar el derivado de Rh(I). La coordinación del ligante NHC se realizó haciendo reaccionar **AZC** con $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})\text{Cl}]_2$ en presencia de K_2CO_3 en THF anhidro; la presencia de la base es necesaria, ya que promueve la generación del carbeno, haciendo que la coordinación con el centro metálico se lleve a cabo.



Esquema 11. Esquema de reacción para la síntesis del carbeno NHC de Rh(I) **AZC-Rh**.

Espectroscopía y caracterización estructural de **AZC-Rh**

Espectro de RMN de ^1H

El número e integración de las señales concuerdan con la estructura propuesta para el complejo. El primer indicio de que la reacción de coordinación se ha realizado corresponde a la desaparición de la señal del fragmento NCHN . Además, se observa la señal característica del fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del ligante 1,5-ciclooctadieno en 4.89–5.32 ppm, esta señal corresponde al fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ trans al carbono carbénico.⁵²

En la comparación de los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **AZC** y **AZC-Rh**, se observa claramente la desaparición de la señal asignada al fragmento NCHN 10.67 ppm; también se observa como la presencia del átomo de rodio desplaza la densidad electrónica hacia él, provocando que la señal del múltiplete correspondiente a los protones en las posiciones 12 y 13, se diferencie para cada una de las posiciones generando un triplete para cada una.

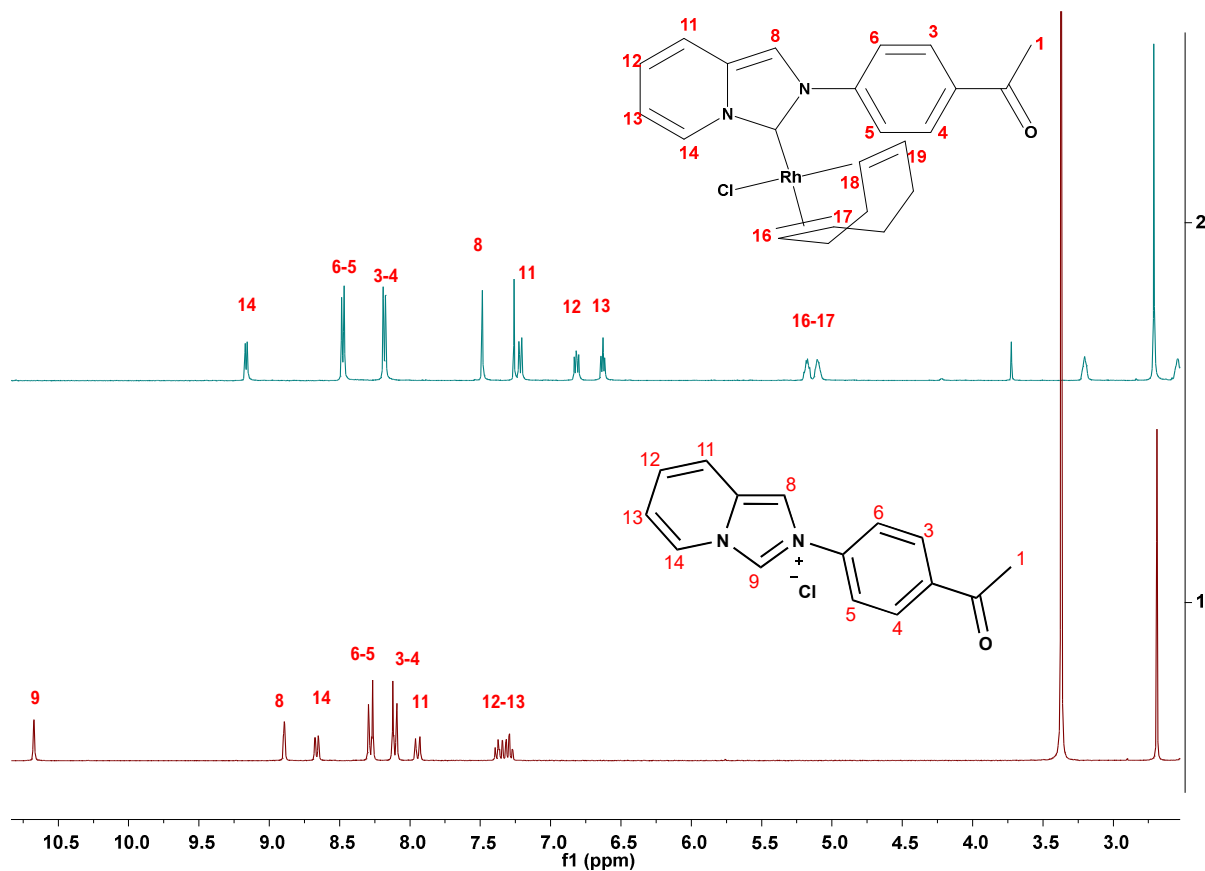


Figura 16. Comparación de señales en los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **AZC** en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, y **AZC-Rh** en CDCl_3

Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **AZC-Rh** el número de señales concuerda con la estructura propuesta; la señal más característica corresponde a la asignada al carbono carbénico, que se muestra como una señal doble en 175.43 ppm, con una constante de acoplamiento $J_{\text{Rh-Carbeno}} = 52.5$ Hz, siendo valores típicos para este tipo de complejos.⁴⁸⁻⁵⁰ Las señales asignadas a los carbonos insaturados del ligante 1,5-cod se muestran como cuatro señales dobles en , 99.50 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.9$ Hz), 98.74 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.9$ Hz), (d, $J_{\text{Rh-C}} = 14.3, 2.7$ Hz)⁵⁴; estos valores de constante de acoplamiento y de desplazamiento químico son característicos para la unión Rh-Olefina del 1,5-cod.⁵⁴

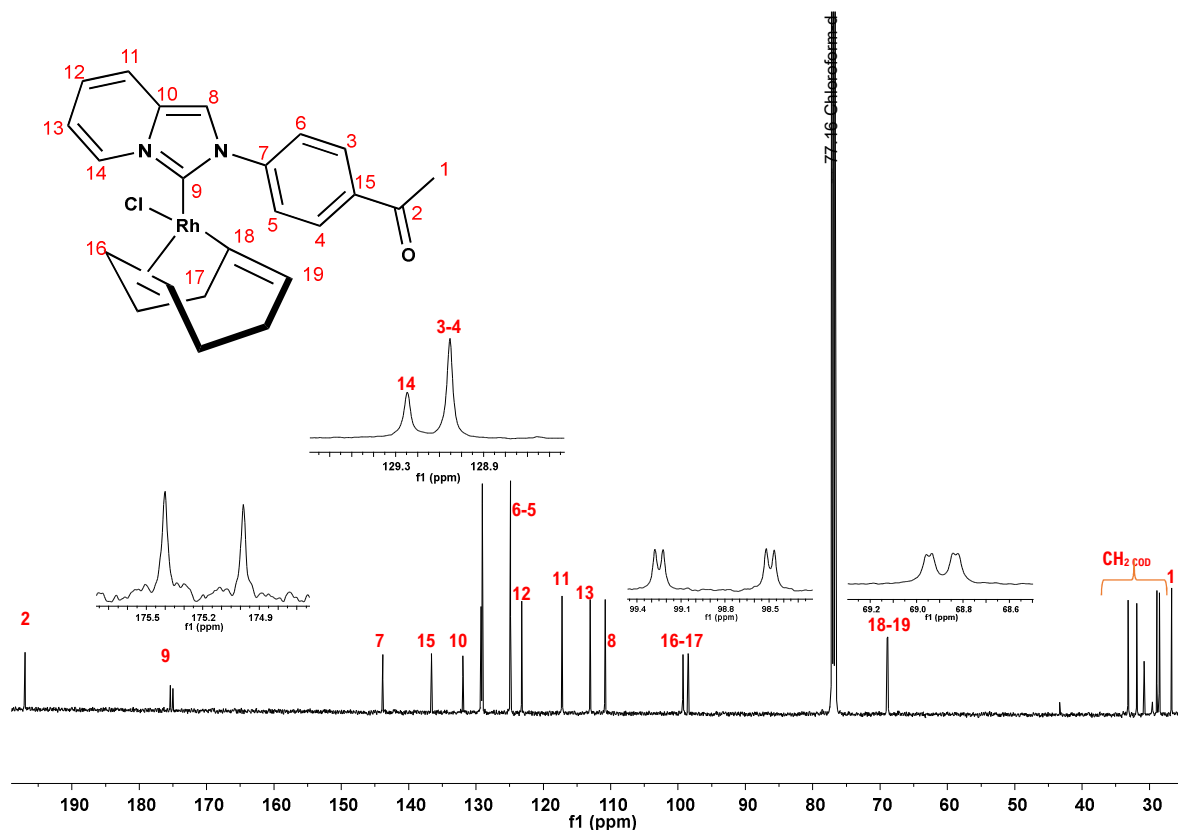


Figura 17. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AZC-Rh** (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C)

Espectros de RMN HSQC y HMBC [$^{13}\text{C}-^1\text{H}$]

Mediante la interpretación de los espectros de RMN HSQC y HMBC [$^{13}\text{C}-^1\text{H}$] de **AZC-Rh**, se logró realizar la asignación correcta de cada una de las señales mostradas en los espectros de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Por ejemplo, en el espectro HSQC, la señal asignada en el espectro de ^1H al fragmento $\text{CH}=\text{CH}$ del ligante 1,5-cod, correlaciona con las señales en 98.44 ppm y 99.19 ppm del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, con lo cual podemos asegurar que estas señales corresponden al ligante 1,5-cod. Estos espectros y sus correlaciones se muestran en el anexo.

Espectro de masas

El espectro de masas de **AZC-Rh** fue realizado mediante la técnica de FAB^+ ; en él se observa el ión molecular $[\text{M}]^+$ en 482 m/z. La distribución isotópica corresponde perfectamente con la calculada. De esta manera se confirmó que ligante NHC se encuentra coordinado el fragmento metálico.

Análisis estructural

Se determinó la estructura molecular de **AZC-Rh** mediante difracción de rayos X. Los cristales adecuados fueron obtenidos mediante la evaporación lenta de una disolución concentrada de **AZC-Rh** en diclorometano. Los principales datos cristalográficos se muestran en la **(tabla 7)**. El compuesto cristalizó en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial Pbcn. Como se puede observar en la **(figura 18)**, el ligante NHC se encuentra coordinado a rodio, un ligante 1,5-cod y un átomo de cloro completan la esfera de coordinación alrededor del centro metálico, de tal manera que la geometría del centro metálico es cuadrada plana ligeramente distorsionada.

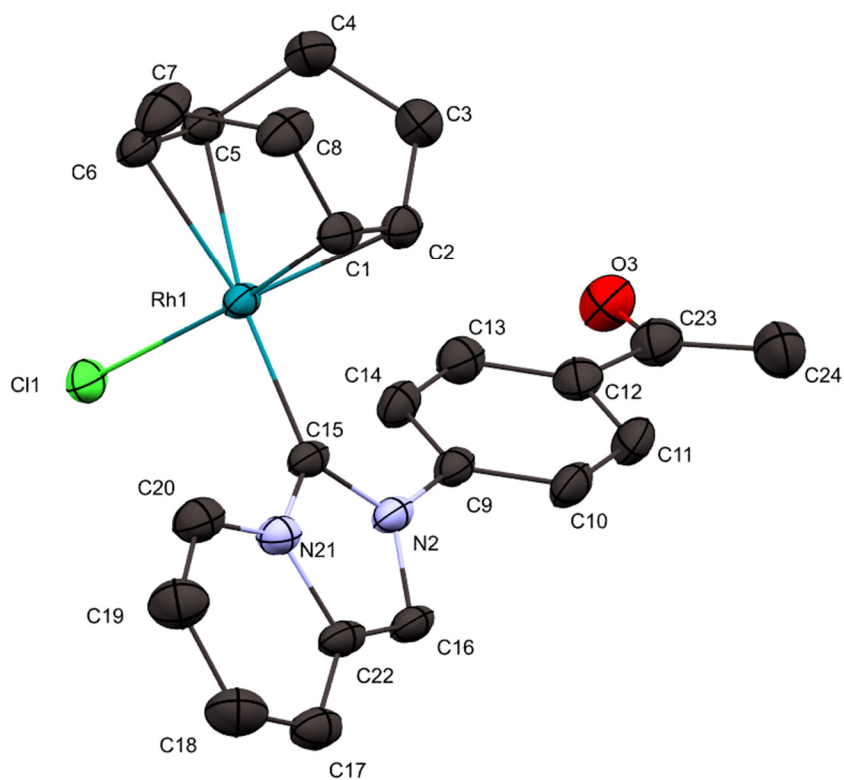


Figura 18. Estructura molecular de **AZC-Rh**. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mayor claridad. Los elipsoides se muestran con 30% de probabilidad.

Tabla 7. Principales datos cristalográficos de AZC-Rh

C ₂₃ H ₂₄ Cl N ₂ O Rh•1/4 CH ₂ Cl ₂	
Fórmula	C ₂₃ H ₂₄ ClN ₂ ORh•1/4 CH ₂ Cl ₂
Peso molecular	504.03
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbcn
Datos de celda	
a = 16.3160 Å	V = 4502.69 Å ³
b = 14.3931 Å	Z 8
c = 19.1736 Å	d _{calc} (g/cm ³) = 1.487
	T = 298K

La diferencia de longitudes de los enlaces N21-C15(1.357 Å) y N2-C15 (1.369 Å) se atribuye a la diferencia de los grupos N-sustituyentes. La longitud de enlace C22-C16 (1.321 Å) es similar a la reportada para los imidazolilidenos,⁴⁴ el ángulo formado entre N21-C15-N2 (103.21°) y su distancia de enlace Rh1-C15 (2.018 Å) son valores típicos para este tipo de compuestos (**tabla 8**).^{66 67}

Tabla 8. Longitud de distancia entre átomos y valor de ángulos para la estructura molecular de AZC--Rh

Unión	Longitud de Enlace Å	Unión	Longitud de Enlace Å	Ángulo Entre átomos	Valor
N21-C15	1.357	Rh1-C1	2.121	N21-C15-N2	103.21°
N2-C15	1.369	Rh1-C2	2.100	C15-Rh1-C11	89.81°
N21-C22	1.420	Rh1-C6	2.207	C6-C5 _{Centroide} -Rh1-C11	91.33°
N2-C16	1.397	Rh1-C5	2.214	C15-Rh1-C5-C6 _{Centroide}	91.77°
C22-C16	1.321	N2-C9	1.422	C1-C2 _{Centroide} - Rh1-C5-C6 _{Centroide}	87.13°
Rh1-C15	2.018	Rh1-C1-C2 _{Centroide}	1.994	C15-N21-C22	111.45°
Rh1-C11	2.386	Rh1-C5-C6 _{Centroide}	2.102	C15-N2-C16	111.67°
				Rh1-C15-N2	130.67°
				Rh1-C15-N21	126.20°

⁶⁷ Para hacer esta comparación se examinaron los archivos CIF correspondientes al material de apoyo de M. Alcarazo.; S. J. Roseblade.; A. R. Cowley.; R. Fernández.; J. M. Brown.; J. M. Lassaletta. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**. 127. 3290.

En un análisis más detallado del empaquetamiento molecular, se encontró que el compuesto presenta principalmente dos interacciones no covalentes; la primera es de tipo π - π , y se observa entre pares de moléculas (**figura 19**). De manera más específica, la interacción se produce entre los anillos aromáticos de cada molécula; la distancia entre los anillos de los N-sustituyentes acetofenona es de 3.816 Å, mientras que la distancia entre los anillos de la piridina 3.713 Å y finalmente los anillos de imidazol se encuentran a una distancia de 3.657 Å.

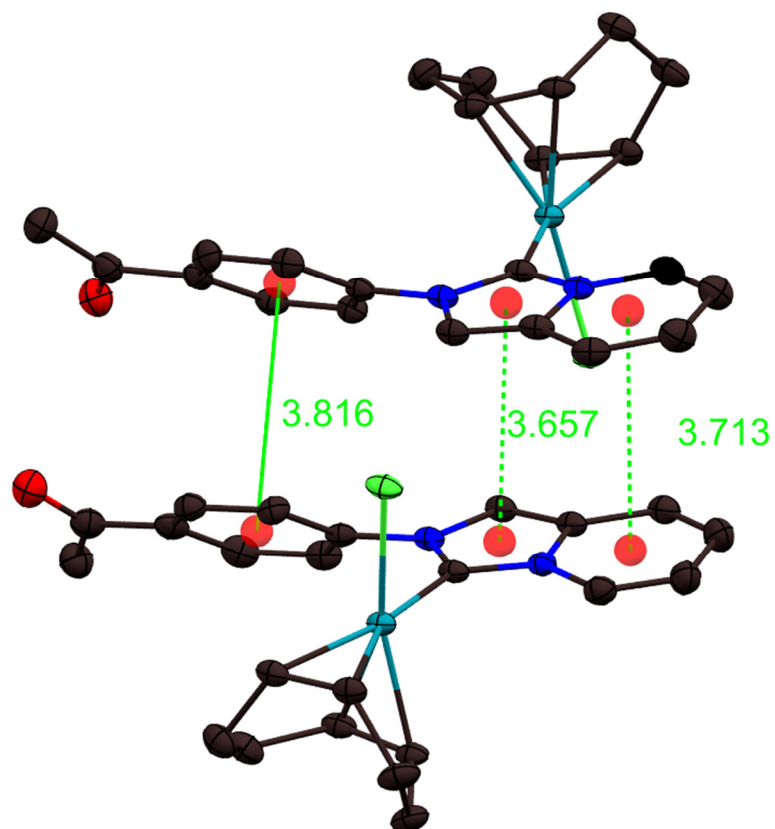


Figura 19. Interacciones π - π entre los anillos aromáticos de dos moléculas de AZC-Rh

Se encontró una interacción C16-H16...Cl1 entre dos moléculas (**figura 20**); el ángulo formado por H16-Cl1-Rh1 es de 107.49° y presenta una distancia de Cl1...H16 de 2.809 Å.

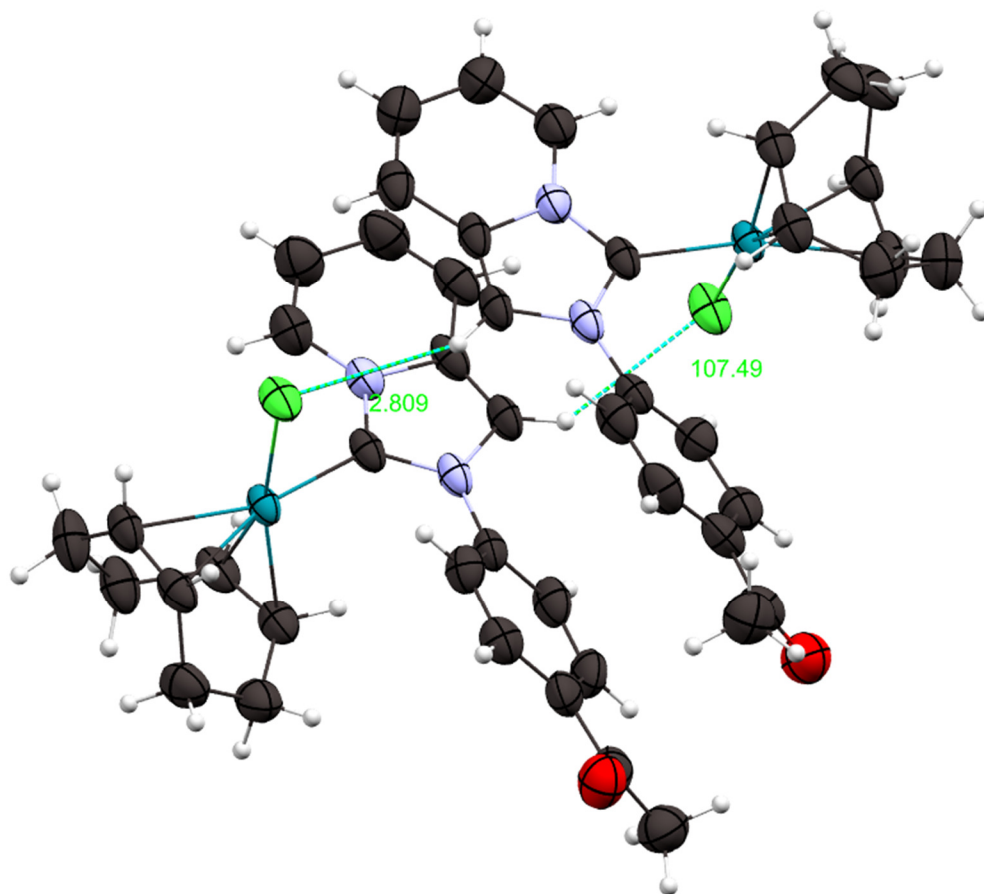
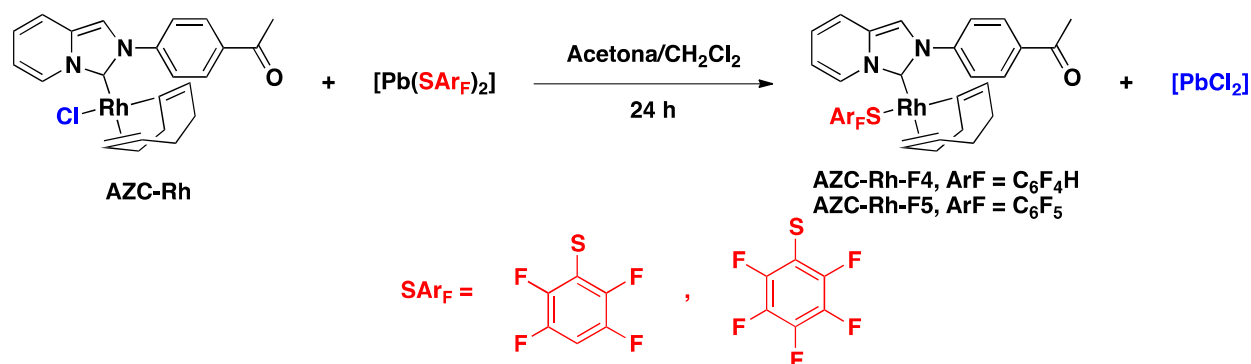


Figura 20. Interacción Cl1...H16 entre dos moléculas de AZH-Rh

3.1.3 Síntesis y caracterización de los NHC de Rh(I) del tipo

[Rh(NHC)(1,5cod)(SAr_F)]

Una vez que se caracterizó completamente el complejo **AZC-Rh**, se procedió a intercambiar el ligante cloro por tiolatos aromáticos fluorados. La reacción de intercambio de ligante está muy favorecida debido a dos motivos principales, el primero corresponde a la gran afinidad del plomo por halogenuros, y la segunda es que el PbCl₂ es muy insoluble en el medio de reacción. Los tiolatos que se emplearon corresponden a los que se encuentran sustituidos con 4 y 5 átomos de flúor.



Esquema 12. Síntesis de los compuestos [Rh(NHC)(cod)(SAr_F)]

Espectroscopía y caracterización estructural de los compuestos AZC-Rh-F4 y AZC-Rh-F5

Comparación de los espectros de RMN ¹H

En los espectros de RMN ¹H del compuesto **AZC-Rh-F4** y **AZC-Rh-F5** el número de señales, así como su integración concuerdan con las estructuras que hemos propuesto; además en la **figura 21** se hace evidente la aparición de la señal del hidrógeno correspondiente a la posición 20 del anillo aromático fluorado del compuesto **AZC-Rh-F4**.

Además, en los espectros de los compuestos **AZC-Rh-F4** y **AZC-Rh-F5** la señal perteneciente a los hidrógenos en la posición 5-6 se desplaza a campo bajo aproximadamente 1ppm, esto debido a

que los tiolatos aromáticos fluorados realizan un efecto de desprotección y la densidad de carga electrónica se desplaza hacia el anillo fluorado; por otra parte, la señal del hidrógeno en la posición 14, tiene un desplazamiento a campo alto debido posiblemente a la formación de un puente de hidrógeno con uno de los átomos de flúor C–H•••F orto al átomo de azufre. La señal de 1,5-cod trans al carbono carbénico se observa que se desplaza a campo alto debido hay un ligero efecto de protección debido al anillo aromático fluorado perteneciente al tiolato.

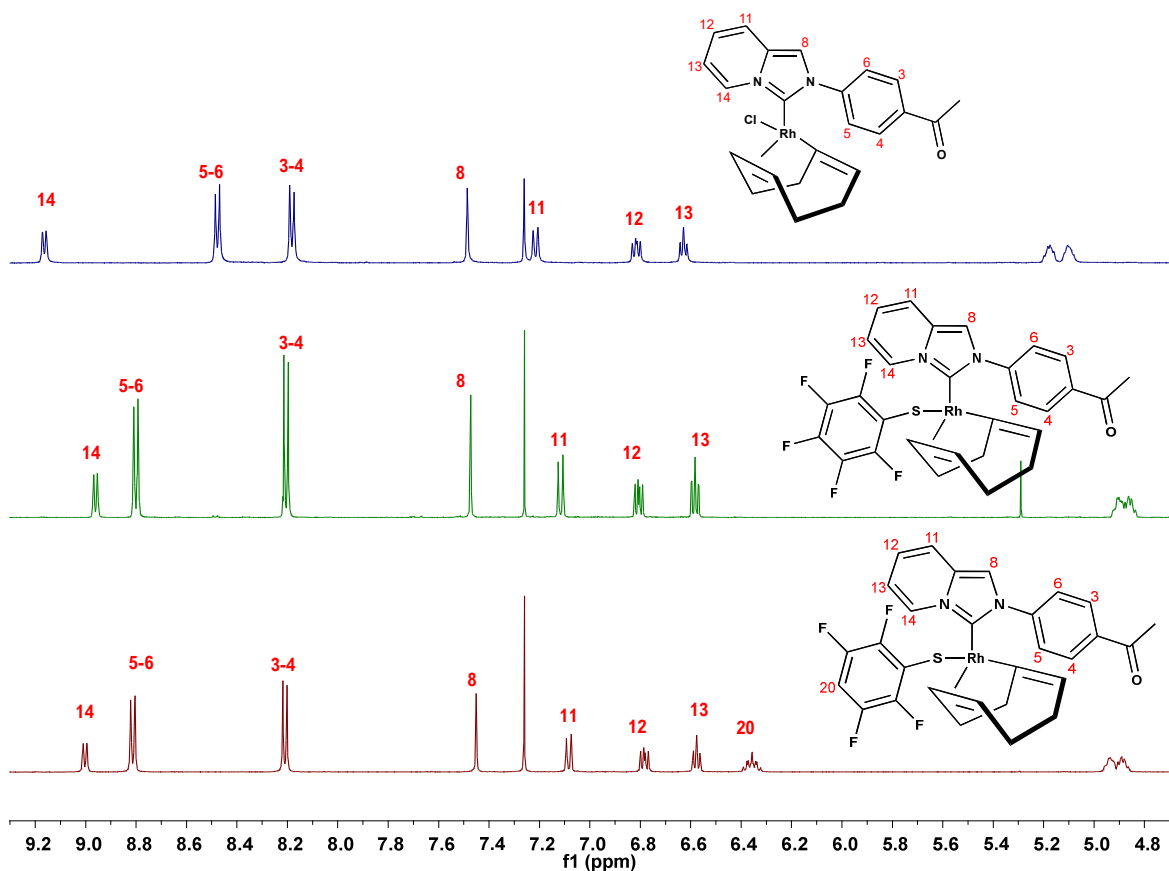


Figura 21. Comparación de los espectros de RMN ^1H (CDCl_3) de los compuestos **AZC-Rh**, **AZC-Rh-F5** y **AZC-Rh-F4**

Comparación de espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **AZC-Rh**, **AZC-Rh-F4** y **AZC-Rh-F4**

En la región del espectro correspondiente a la señal de la olefina del 1,5cod trans al pseudohaluro (68.5-74 ppm), se observa una diferencia de desplazamientos en los tres compuestos: 69.14 ppm

para **AZC-Rh**, 72.95 ppm para **AZC-Rh-F4** y 73.39 ppm para **AZC-Rh-F5**, lo que de acuerdo con Baker *et al.*⁵⁴ un valor menor de desplazamiento químico significa una densidad electrónica relativamente mayor en el centro metálico.

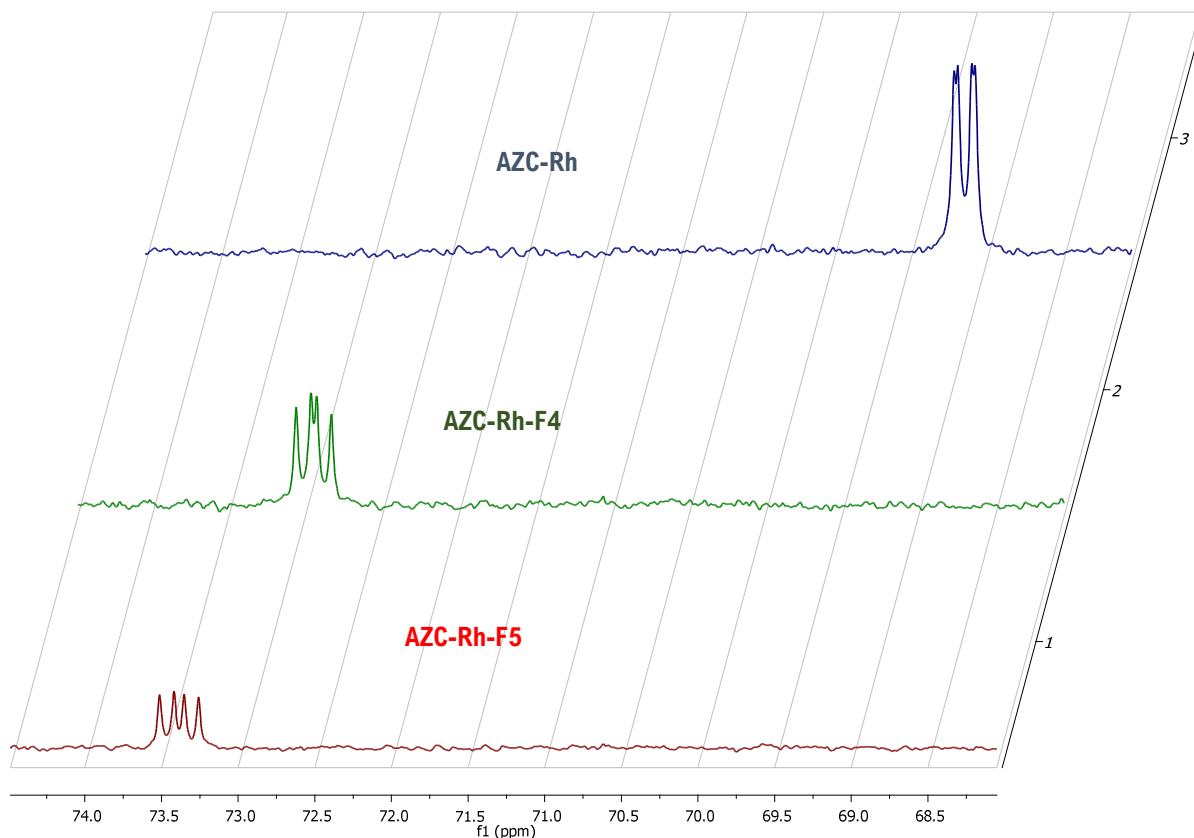


Figura 22. Apilamiento de espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de **AZC-Rh**, **AZC-Rh-F4** y **AZC-Rh-F5**

Estas observaciones van de acuerdo con los valores de “electronegatividad total” para **Cl** (4.23) y para **SPh**(4.22) reportadas por Vaska y Peone; esto coincide de igual forma con la diferencia de desplazamiento entre **AZC-Rh-F4** y **AZC-Rh-F5**.

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **AZC-Rh-F4**

Lo que hay que resaltar de la **figura 23** es que las señales son consistentes con la estructura del complejo **AZC-Rh-F4** y se observa la aparición de las señales triples para carbono en la posición 20, esta señal aparece en 99.92 ppm; la segunda señal triple aparece en 127.86 ppm y corresponde al átomo carbono en la posición 25, finalmente en el rango de 140-150 ppm aparecen las señales

correspondientes a los átomos de carbono en las posiciones orto y para del anillo aromático fluorado del tiolato.

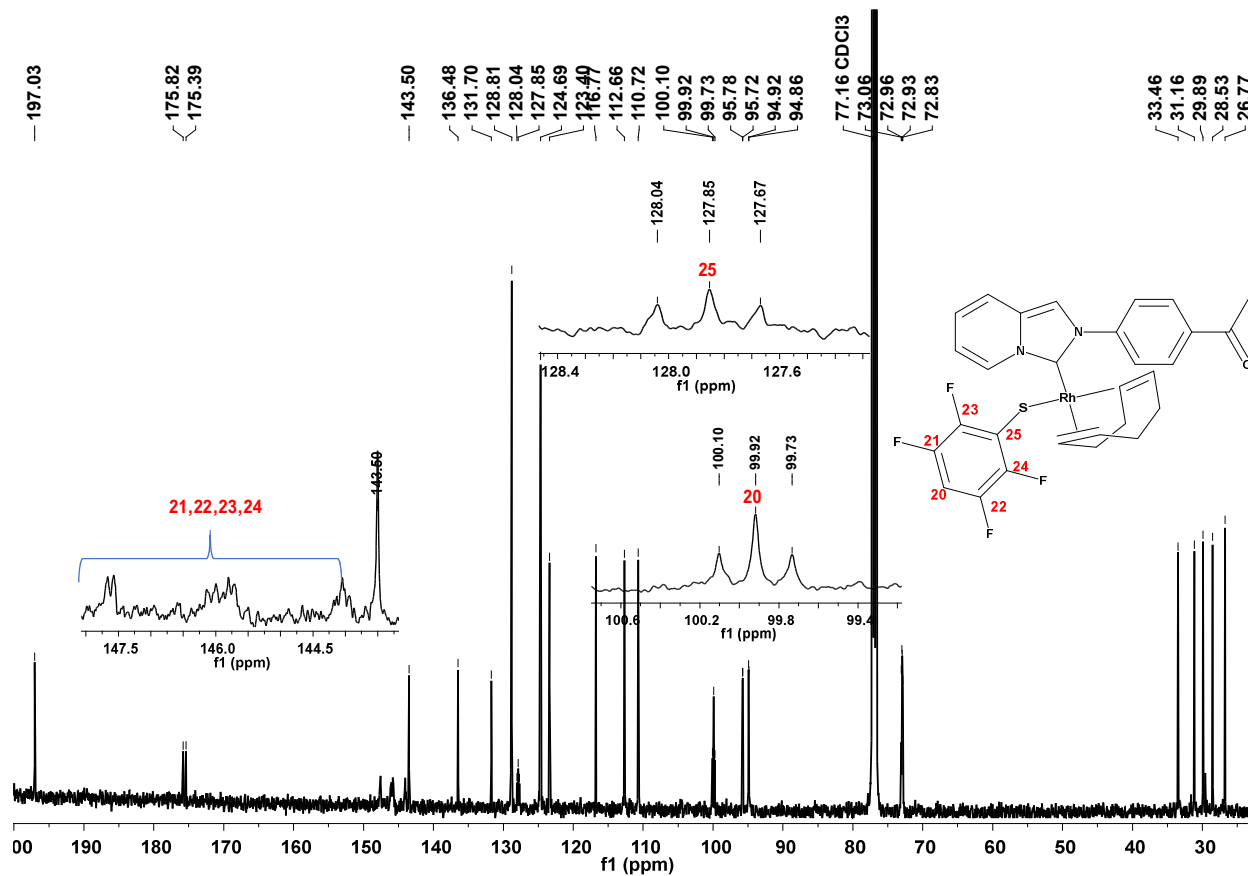


Figura 23. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AZC-Rh-F4** (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C)

Espectro de masas de **AZC-Rh-F4**

En el anexo se encuentra el espectro de masas del compuesto **AZC-Rh-F4** donde se observa la presencia del ion molecular que corresponde al fragmento 628m/z, también se observa la presencia del fragmento 447m/z que corresponde a la pérdida del tiolato aromático fluorado.

Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **AZC-Rh-F5**

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**figura 24**) se pueden apreciar las señales de los carbonos unidos a flúor, en la región entre 115-150 ppm; la intensidad baja de estas señales es debida al acoplamiento que

existe entre los átomos de ^{13}C y ^{19}F ; en este caso la intensidad baja de las señales dificulta su asignación.

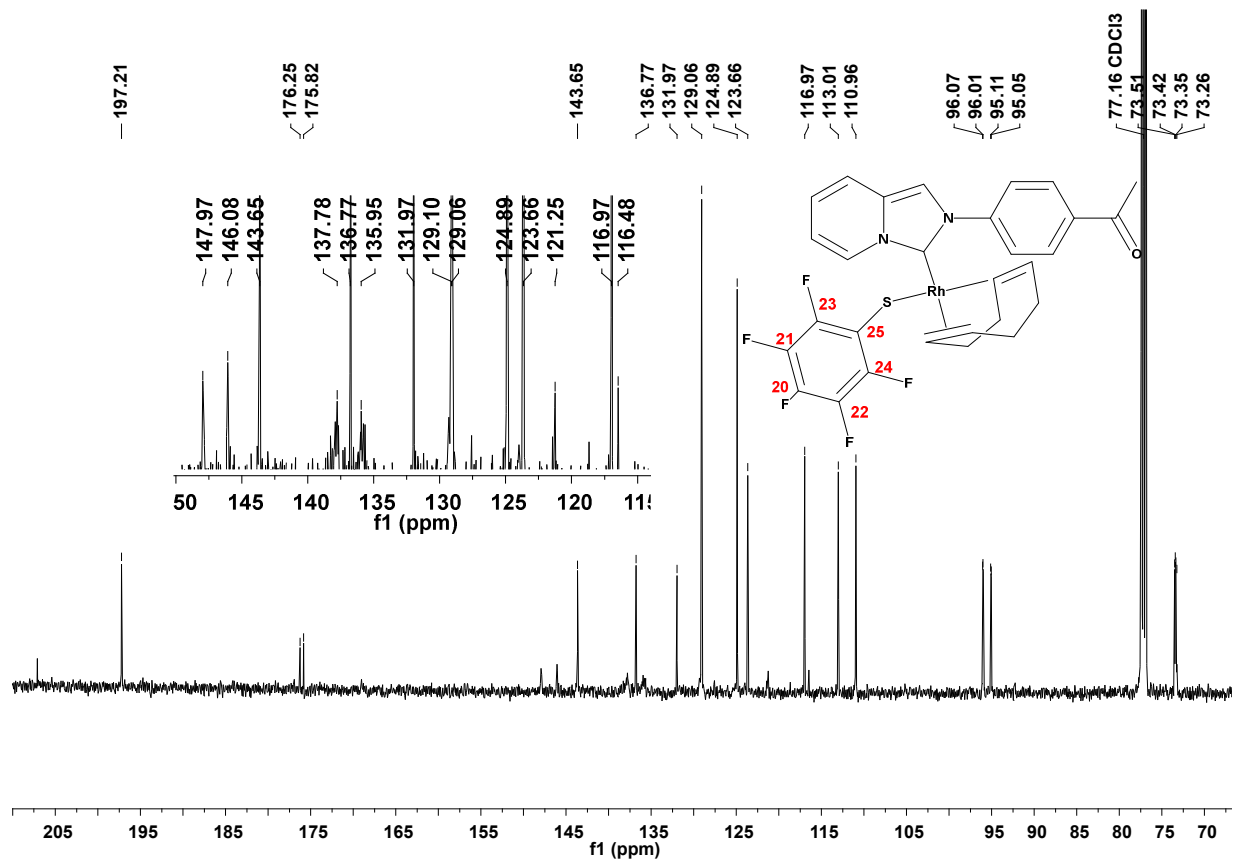


Figura 24. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AZC-Rh-F5** (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C)

Espectro de masas de **AZC-Rh-F5**

En el espectro de masas no encontramos la presencia del ión molecular, solo es posible observar la presencia del fragmento 447m/z que corresponde a la pérdida del bencentiolato fluorado por parte del compuesto.

Espectros de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de AZC-Rh-F4 y AZC-Rh-F5

En la (figura 25) se observan los espectros de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos *AZC-Rh-F4* y *AZC-Rh-F5*, en los que se aprecian las señales correspondientes a los diferentes tipos de átomos de flúor que posee cada compuesto; las señales concuerdan con el número de átomos de flúor de cada para cada que concuerdan con la estructura propuesta para cada uno de los compuestos.

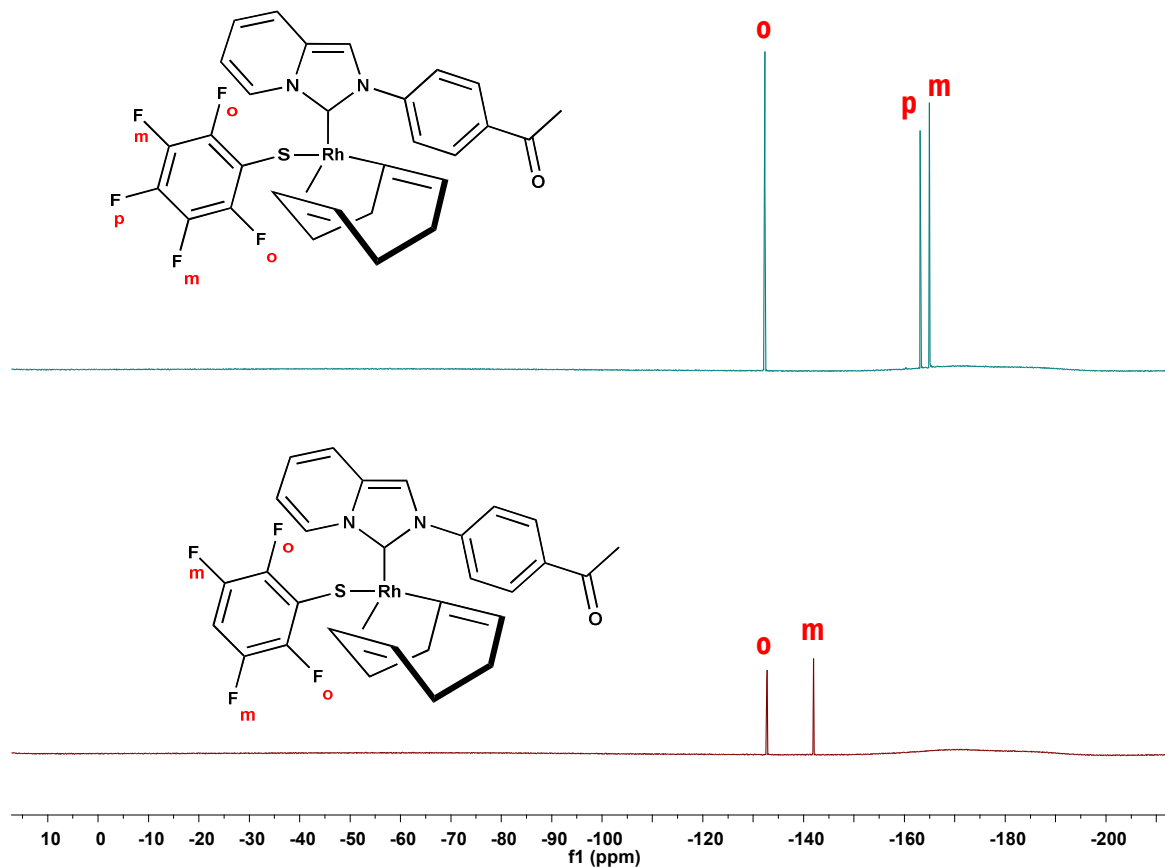


Figura 25. Espectros de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de los compuestos Rh-AZC-F5 y Rh-AZC-F4.

CONCLUSIONES

La síntesis de sales de azolio mediante una reacción multicomponente presenta las ventajas de realizar reacciones en múltiples etapas evitando de esta forma la purificación de intermediarios y minimizando la generación de residuos.

La presencia del ligante 1,5-cod permitió observar mediante RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ el efecto del cambio del ligante Cl por los tiolato bencenfluorados ya que como lo muestran Baker *et al.*⁵⁴ las señales correspondientes al enlace Rh-olefina del 1,5-cod trans al pseudohaluro, son sensibles a los cambios de la densidad electrónica en el centro metálico causados por el cambio del pseudohaluro, ya que una señal a menor de desplazamiento químico significa una mayor densidad electrónica en el centro metálico, observándose un desplazamiento químico de acuerdo al número de átomos de flúor presentes en el bencentiolato fluorado, siendo posible mediante RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ poder observar de manera rápida diferencias electrónicas de compuestos análogos.

El análisis estructural mediante difracción de rayos X, nos permite observar que los ángulos de enlace Rh-C-N en el compuesto AZC-Rh son diferentes, 126.20° correspondiente para el enlace Rh-C-N donde se encuentra el anillo de piridina fusionado y 130.67° para el enlace Rh-C-N adyacente al sustituyente N-acetofenona, esta diferencia es posible atribuirla al impedimento estérico que se presenta entre el anillo aromático de la acetofenona y el 1,5-cod.

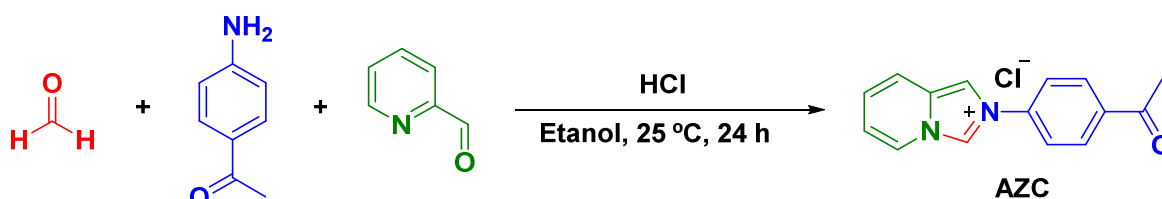
La sal de azolio **AZC**, así como todos los compuestos de Rh(I) son estables a altas temperaturas y no son necesarias condiciones especiales para su almacenamiento.

Como perspectivas del presente trabajo se tiene la posibilidad de realizar pruebas catalíticas en la reacción de hidrogenación por transferencia de hidrógeno con los complejos de Rh(I)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1 Síntesis de sal de azolio

5.1.1 Síntesis de AZC



Esquema 13. Síntesis de la sal de azolio AZC mediante una reacción multicomponente.

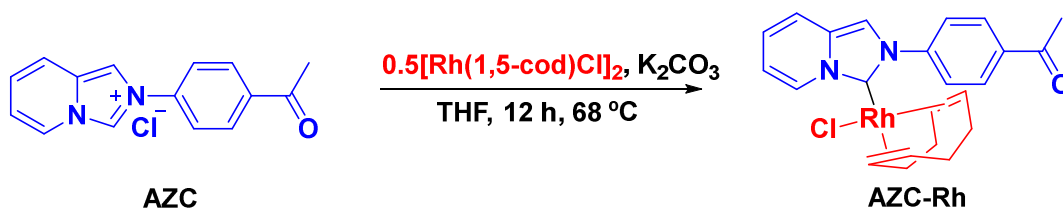
A una disolución de 4g (29.13mmol) de 4-aminoacetofenona en 30mL de etanol, se adiciona 4.4mL(44mmol) de una disolución de formaldehído al 37%, 2.78 mL (29.13 mmol) de piridina-3-carbaldehído y 9.7 mL de una disolución 3M de HCl; la mezcla de reacción se deja en agitación a 25°C durante 24 horas. En el transcurso de este tiempo se observa la formación de un precipitado blanco (sal de azolio) que es filtrado a vacío; se realizan lavados con etanol para eliminar los residuos de la mezcla de reacción y se lleva a sequedad. La reacción procede con un rendimiento del 55%. P.M.= 272.7 g/mol. P.F.= 236-242 °C.

^1H NMR (301 MHz, DMSO) δ 10.67(s, 1H, $\text{C}_{\text{Carbena}}\text{-H}$), 8.89(s, 1H), 8.66 (d,1H), 8.28 (d, 2H), 8.11 (d, 2H), 7.94 (d, 1H), 7.33(m, 2H), 2.69(s, 3H).

^{13}C NMR (76 MHz, DMSO) δ 197.54, 138.63, 138.33, 130.67, 130.33, 126.75 ($\text{C}_{\text{Carbena}}$), 125.87, 124.72, 123.38, 118.88, 112.51, 27.53.

5.2 Síntesis de carbenos NHC de Rh (I)

5.2.1 Síntesis de carbeno NHC AZC-Rh



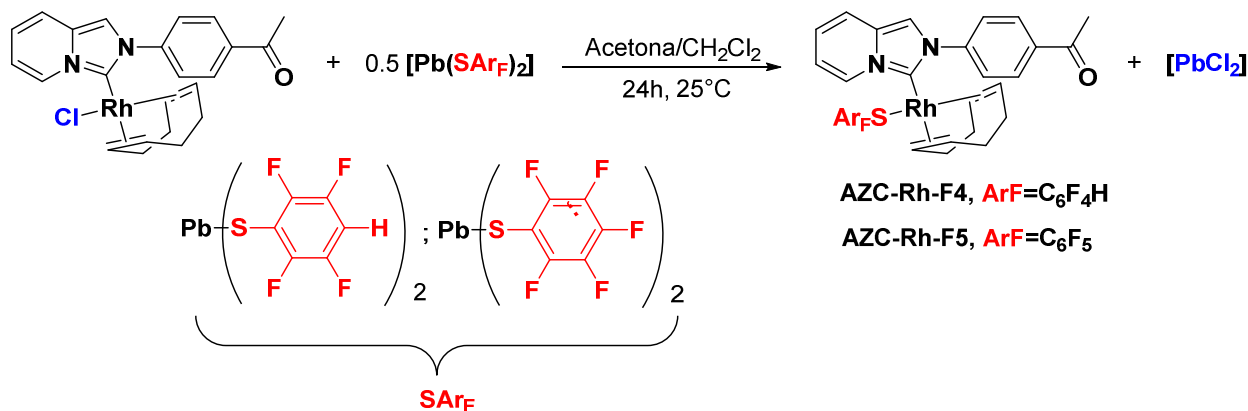
Esquema 14. Síntesis de carbeno NHC de Rh(I) AZC-Rh

En un matraz Schlenk previamente seco y bajo atmósfera de N_2 se colocan 0.111 g (0.41 mmol) de **AZC**, 0.1 g (0.203 mmol) de $[\text{Rh}(1,5\text{-cod})\text{Cl}]_2$ y 0.056 g (0.041 mmol) de K_2CO_3 ; el sistema se purga con N_2 y se añade 35 mL de THF anhidro, la mezcla de reacción se deja en agitación durante 18 horas a una temperatura de 68°C ; al término de este tiempo se evapora completamente el THF de la mezcla de reacción quedando un sólido amarillo, este se disuelve en diclorometano y se realiza una columna a través de sílice-gel 230-400 empleando como fase móvil diclorometano, la fracción de color amarillo resultante se evapora a sequedad quedando un sólido amarillo, siendo este el producto de reacción purificado. La reacción procede con rendimiento del 63%. P.M.= 482.8 g/mol. P.F.= $186\text{-}190^\circ\text{C}$.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 9.16 (d, 1H), 8.48 (d, 2H), 8.18 (d, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.22 (d, 1H), 6.82 (t, 1H), 6.63 (t, 1H), 5.14(m, 2H, CH_{COD}), 3.20 (m, 1H, CH_{COD}), 2.71 (s, 3H), 2.54 (m, 1H, CH_{COD}), 2.39 (m, 2H, CH_2COD), 1.88 (m, 3H, CH_2COD), 1.61 (m, 3H, CH_2COD).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 197.05, δ 175.43 (d, $J_{\text{Rh-Carbeno}} = 52.5$ Hz), 144.10, 136.85, 132.18, 129.49, 129.30, 125.13, 123.45, 117.47, 113.29, 111.07, 99.50 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.9$ Hz), 98.74 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 6.9$ Hz), 77.16, 69.14 (dd, $J_{\text{Rh-C}} = 14.3, 2.7$ Hz), 33.43, 32.14, 29.17, 28.79, 26.98.

5.2.2 Síntesis de carbenos NHC AZC-Rh-SAr_F



Esquema 15. Esquema general de síntesis para los carbenos NHC de Rh(I) AZC-Rh-F4 y AZC-Rh-F5.

I. Síntesis general de carbenos NHC AZC-Rh-F4 y AZC-Rh-F5

A una disolución de 0.05 g (0.1006 mmol) de **AZC-Rh** en 35 mL de una mezcla acetona-diclorometano, se añade (0.05 mmol) de Pb(C₆HF₄) - 0.0286 g o Pb(C₆HF₅) - 0.03 g previamente disueltos en 5 mL de diclorometano, la mezcla de reacción se deja bajo agitación durante 24 horas a temperatura ambiente; al finalizar este tiempo se evapora a sequedad la mezcla de disolventes quedando un sólido amarillo que es disuelto en una mezcla 2:1 diclorometano-hexano y se realiza una columna rápida a través de sílice-gel 230-400; en ambos casos se colecta la fracción de color amarillo que eluye al final y se evapora el disolvente quedando un sólido de color amarillo.

II. NHC AZC-Rh-F4

La reacción procede con un rendimiento del 72%. P.M.= 520.3 g/mol. P.F.= 187-191°C.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.00 (d, 1H), 8.81 (d, 2H), 8.21 (d, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.78 (t, 1H), 6.58 (t, 1H), 6.36 (m, 1H), 4.91 (m, 2H, CH_{CO}D), 3.36 (m, 1H, CH_{CO}D), 2.73 (s, 3H), 2.67 (m, 1H, CH_{CO}D), 2.38 (m, 3H, CH₂CO₂D), 1.94 (m, 3H, CH₂CO₂D), 1.65 (m, 1H, CH₂CO₂D).

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -132.75, -141.97.

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 197.03, 175.61 (d, $J_{\text{Rh-Carbeno}} = 53.8$ Hz), 147.67, 146.00, 145.80, 144.05, 143.50, 136.48, 131.70, 128.88, 128.81, 127.85 (t, $J = 23.3$ Hz), 124.69, 123.40, 116.77, 112.66, 110.72, 99.92 (t, $J = 23.3$ Hz), 95.75 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.4$ Hz), 94.89 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.5$ Hz), 77.16, 72.95 (dd, $J_{\text{Rh-C}} = 16.7, 12.1$ Hz), 33.46, 31.16, 29.89, 28.53, 26.77.

III. NHC AZC-Rh-F5

La reacción procede con un rendimiento del 65%. P.M.= 538.3 g/mol. P.F.= 175-180°C.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.96 (d, 1H), 8.80 (d, 2H), 8.20 (d, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.12 (d, 1H), 6.81 (t, 1H), 6.58 (t, 1H), 4.88 (m, 2H, CH_{COD}), 3.37 (m, 1H, CH_{COD}), 2.72 (s, 3H), 2.67 (m, 1H, CH_{COD}), 2.36 (m, 3H, CH_2COD), 1.90(m, 2H, CH_2COD), 1.67 (m, 3H, CH_2COD).

^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -132.27, -163.13, -164.98.

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 197.21, 176.04 (d, $J_{\text{Rh-Carbeno}} = 53.7$ Hz), 147.97, 146.08, 143.65, 137.78, 136.77, 135.95, 131.97, 129.10, 129.06, 124.89, 123.66, 121.25, 116.97, 116.48, 113.01, 110.96, 96.04 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.6$ Hz), 95.08 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 7.5$ Hz), 77.16, 73.39 (dd, $J_{\text{Rh-C}} = 20.1, 11.9$ Hz), 33.67, 30.10, 28.77, 26.99, 25.49.

5.3 Instrumentación

La caracterización se ha realizado empleando resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , HSQC, HMBC y COSY a temperatura ambiente, espectrometría de masas. Además, se determinó la estructura molecular del complejo Rh-AZC mediante difracción de rayos X.

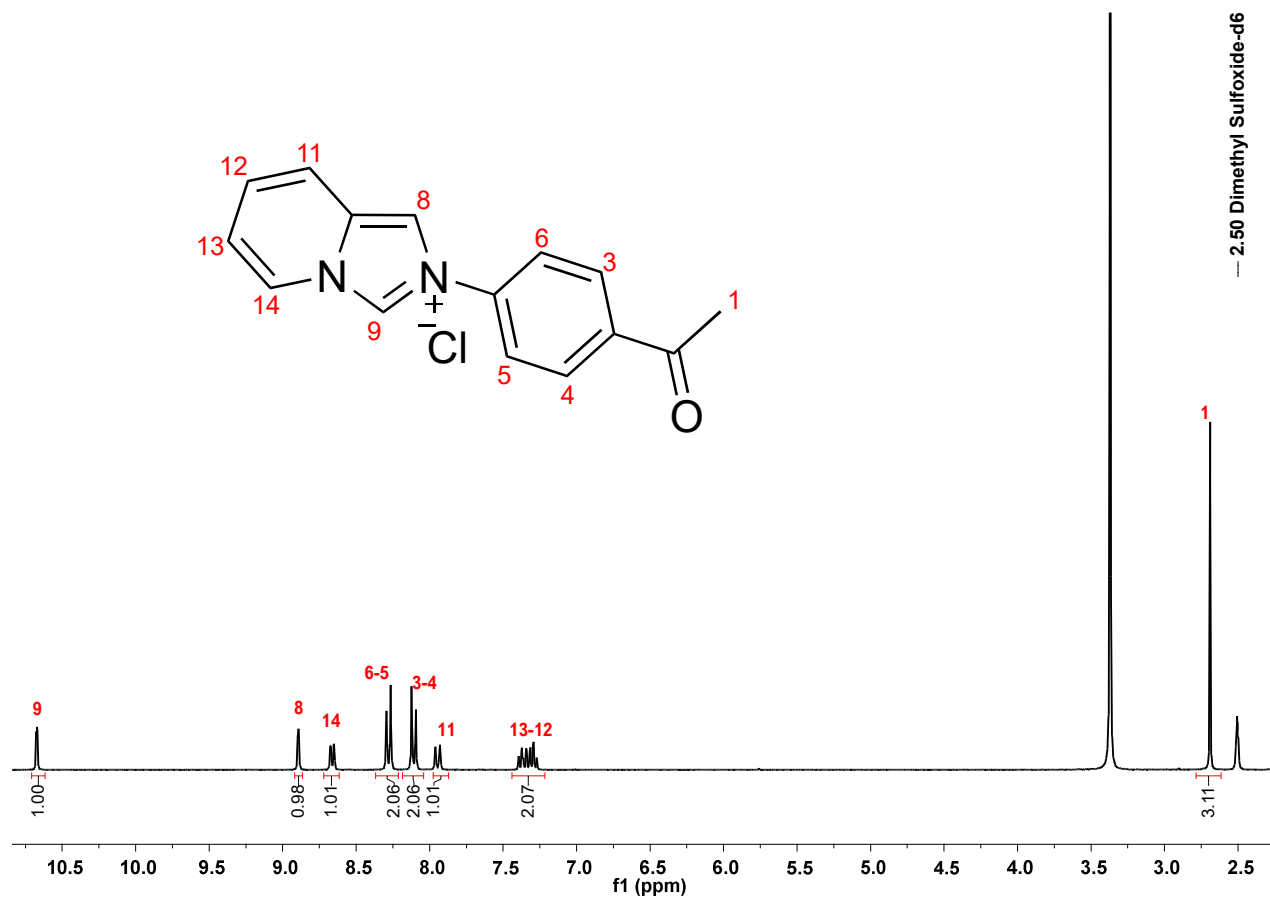
En la adquisición de los espectros de RMN fueron empleados los equipos Bruker'Avance de 300 MHz y Bruker'Avance III HD de 500MHz (DMSO-d_6 y CDCl_3 como disolventes, TMS como estándar interno).

Para la espectrometría de masas de los compuestos se empleó el equipo JOEL JMS-SX 102A con la técnica FAB⁺.

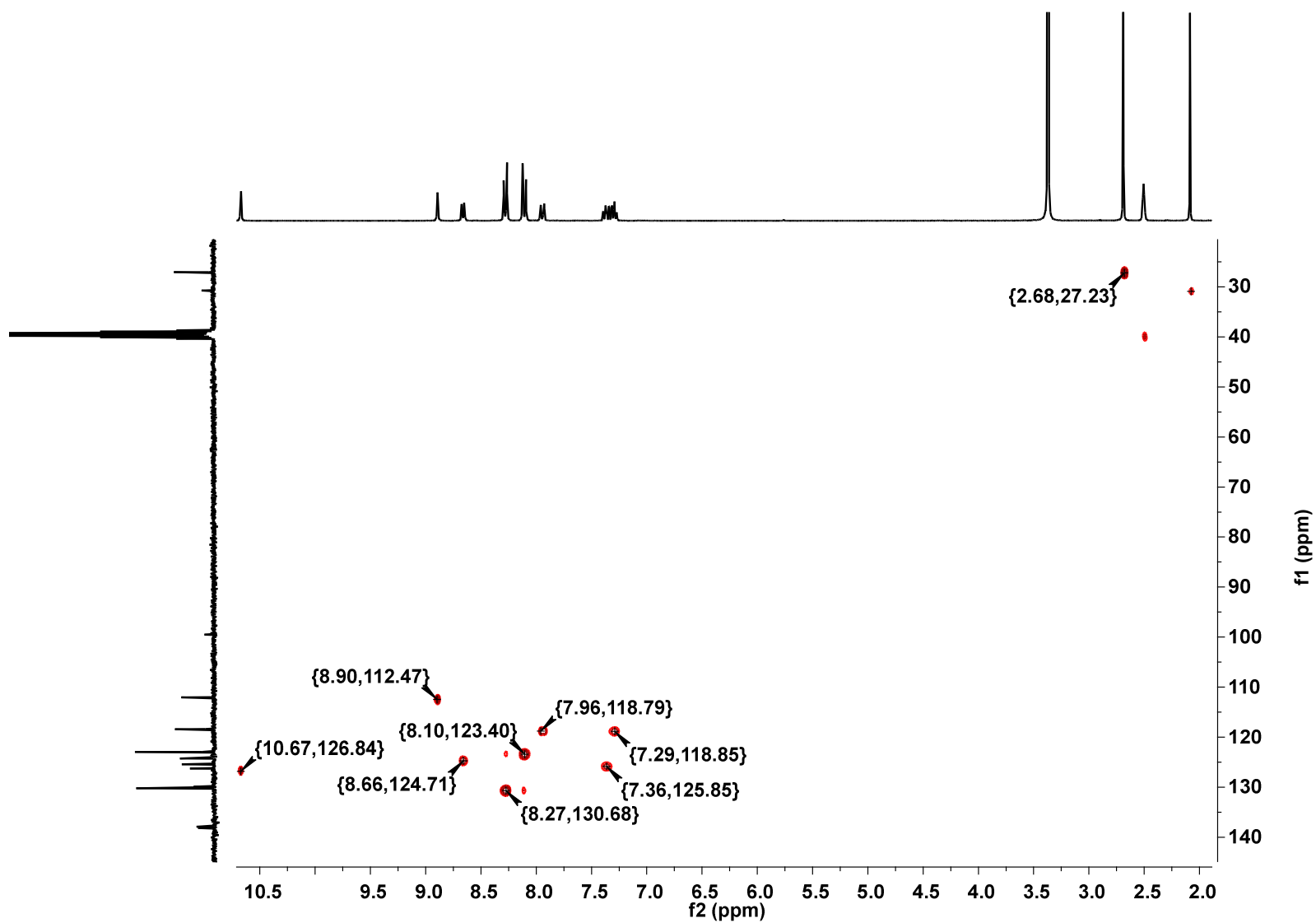
La difracción de rayos X en monocristal se llevó a cabo en un equipo Bruker Smart Apex II.

En la determinación de las masas se empleó una balanza analítica de la marca OHAUS, modelo Explorer PRO (0.0001 g).

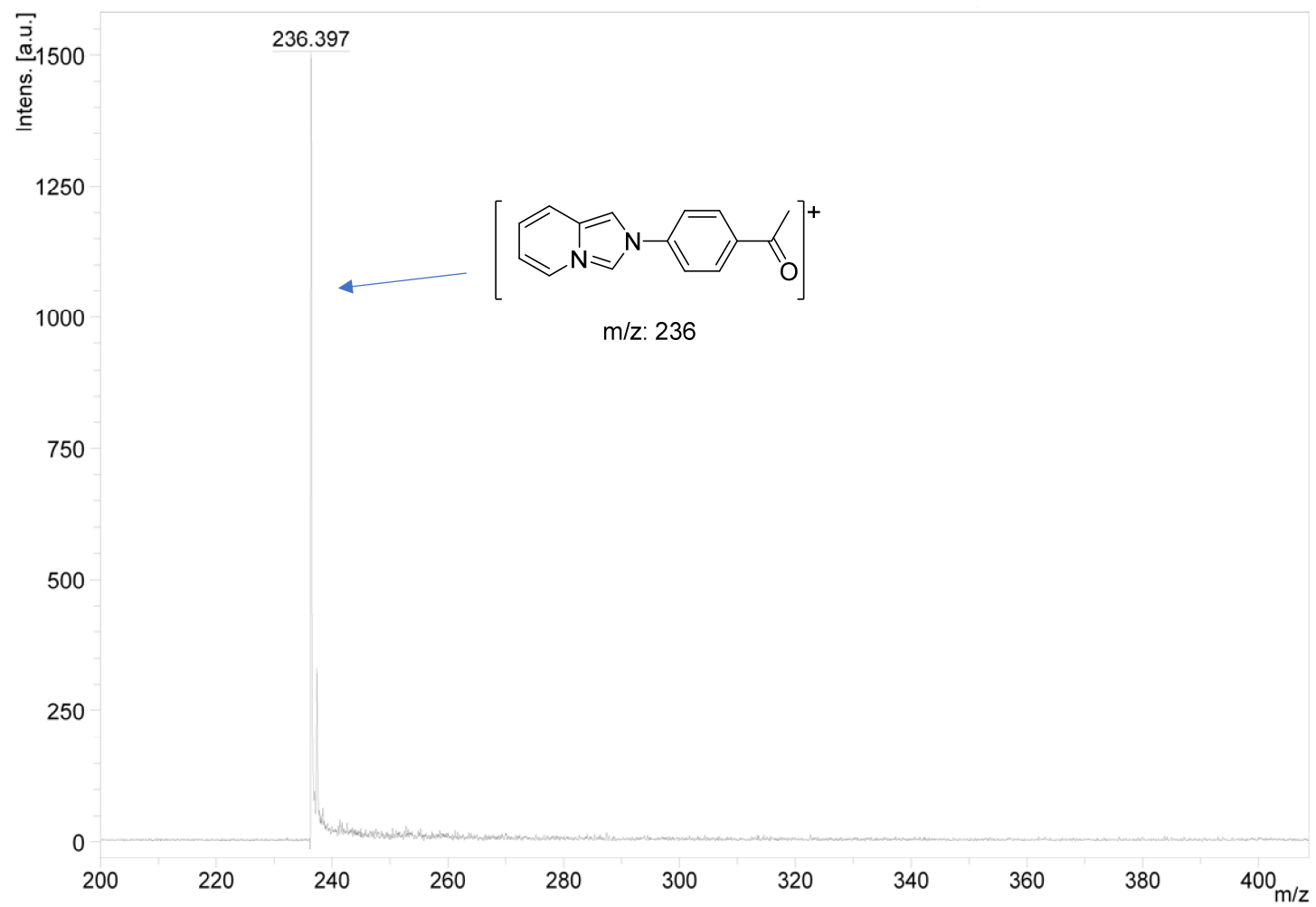
ANEXO



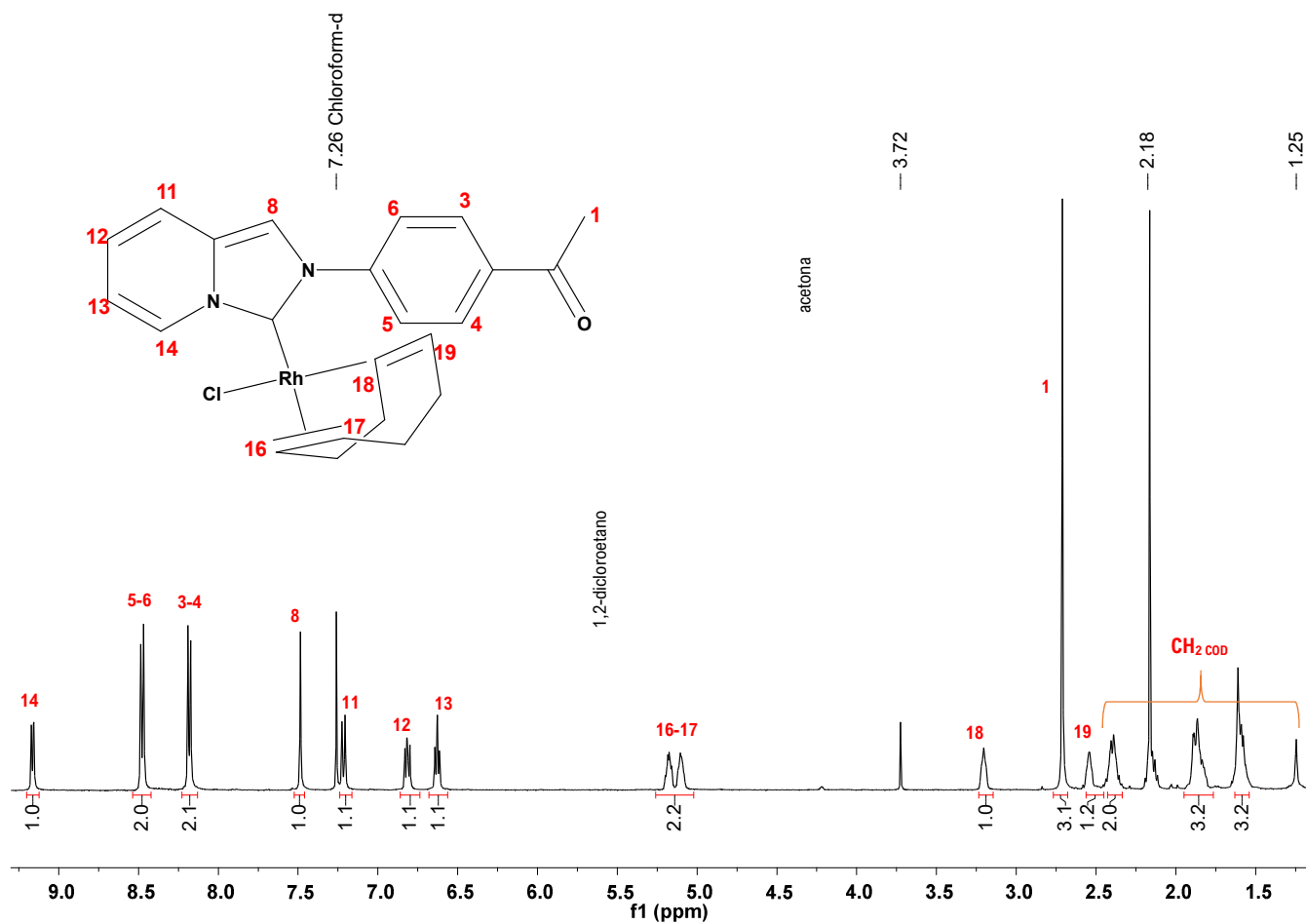
Espectro RMN ^1H del compuesto **AZC** ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), 300 MHz, 26°C)



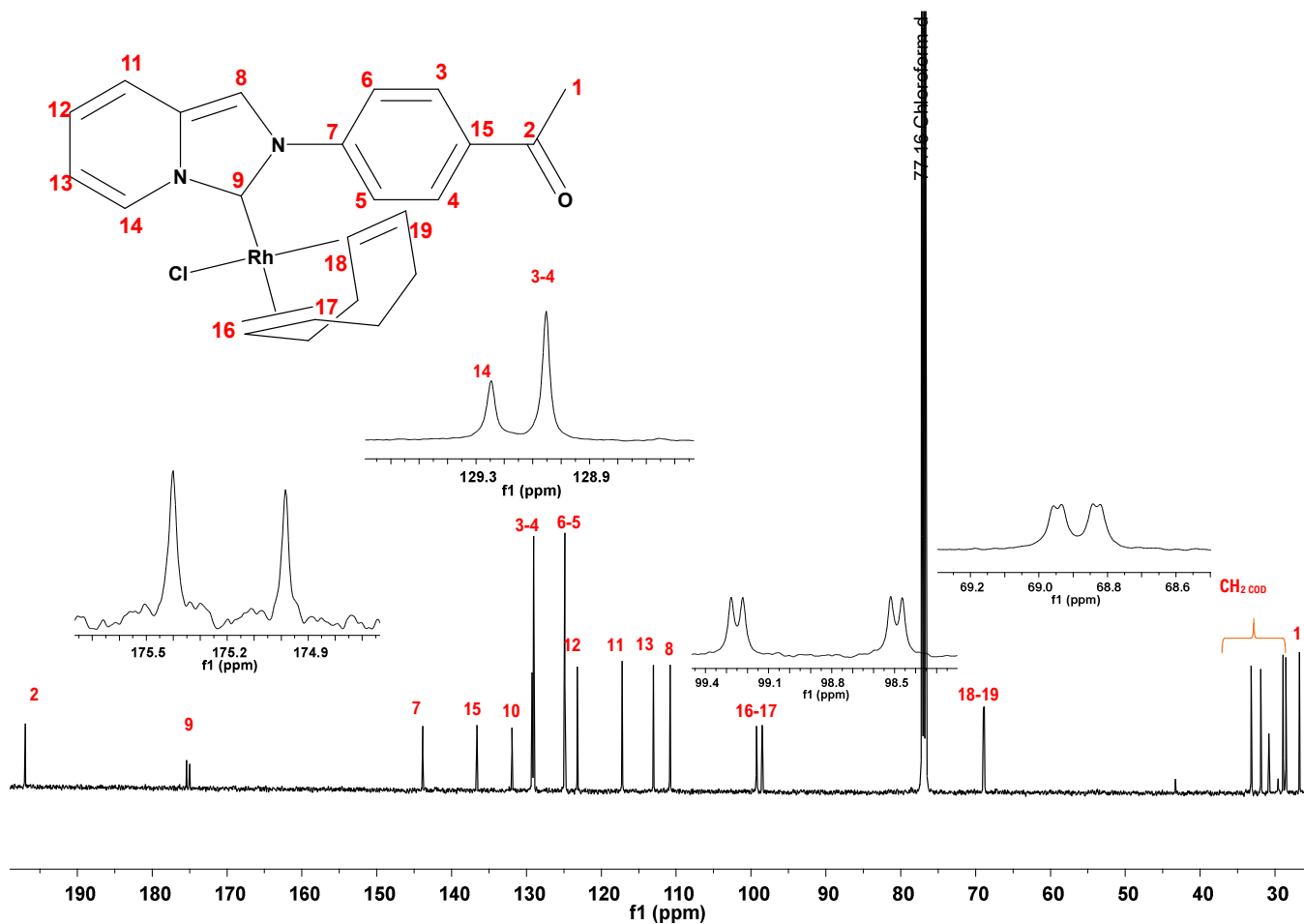
Espectro HSQC [^{13}C - ^1H] de **AZC** ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), 300 MHz, 26°C)



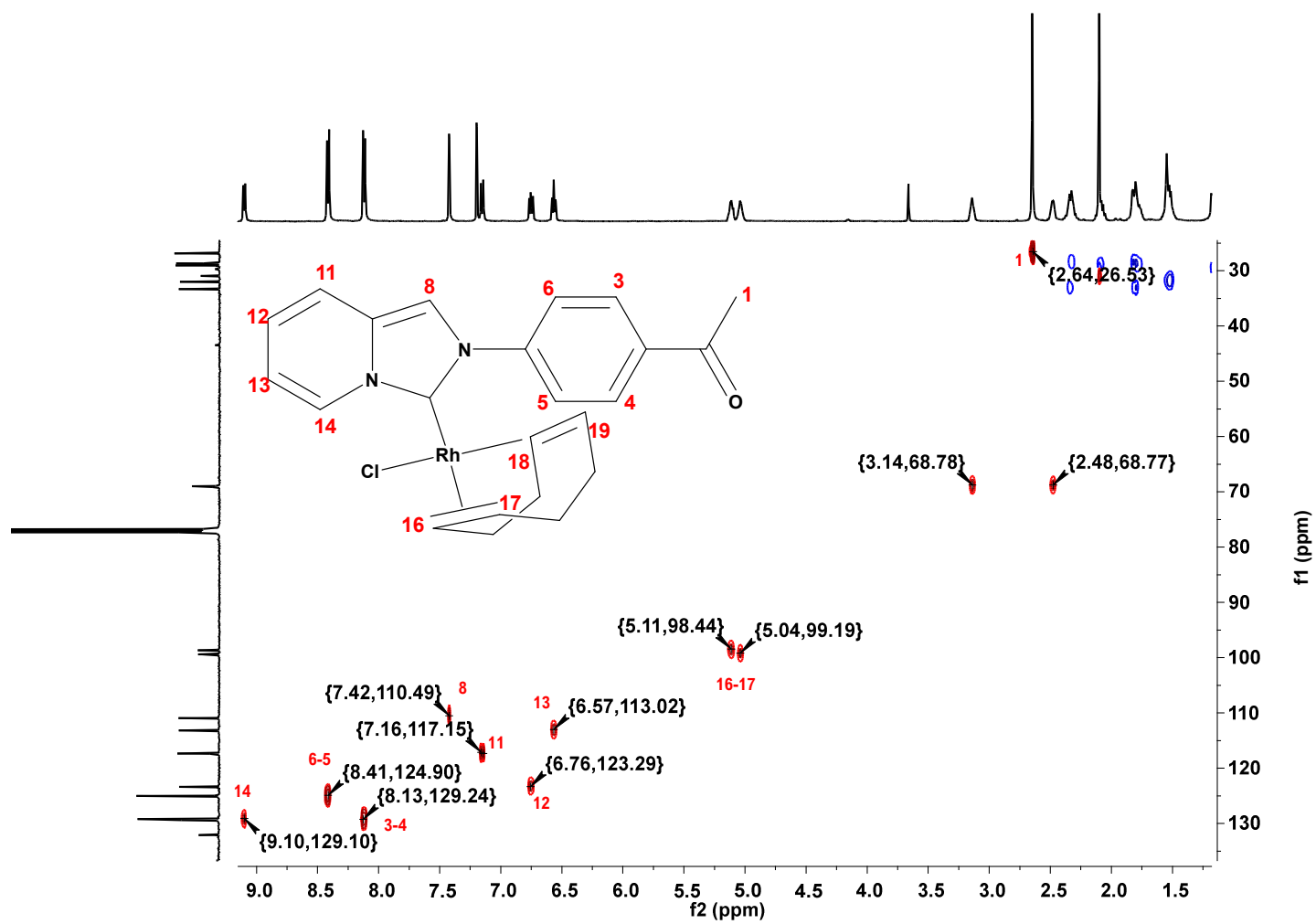
Espectro de masas MALDI-TOF de **AZC**



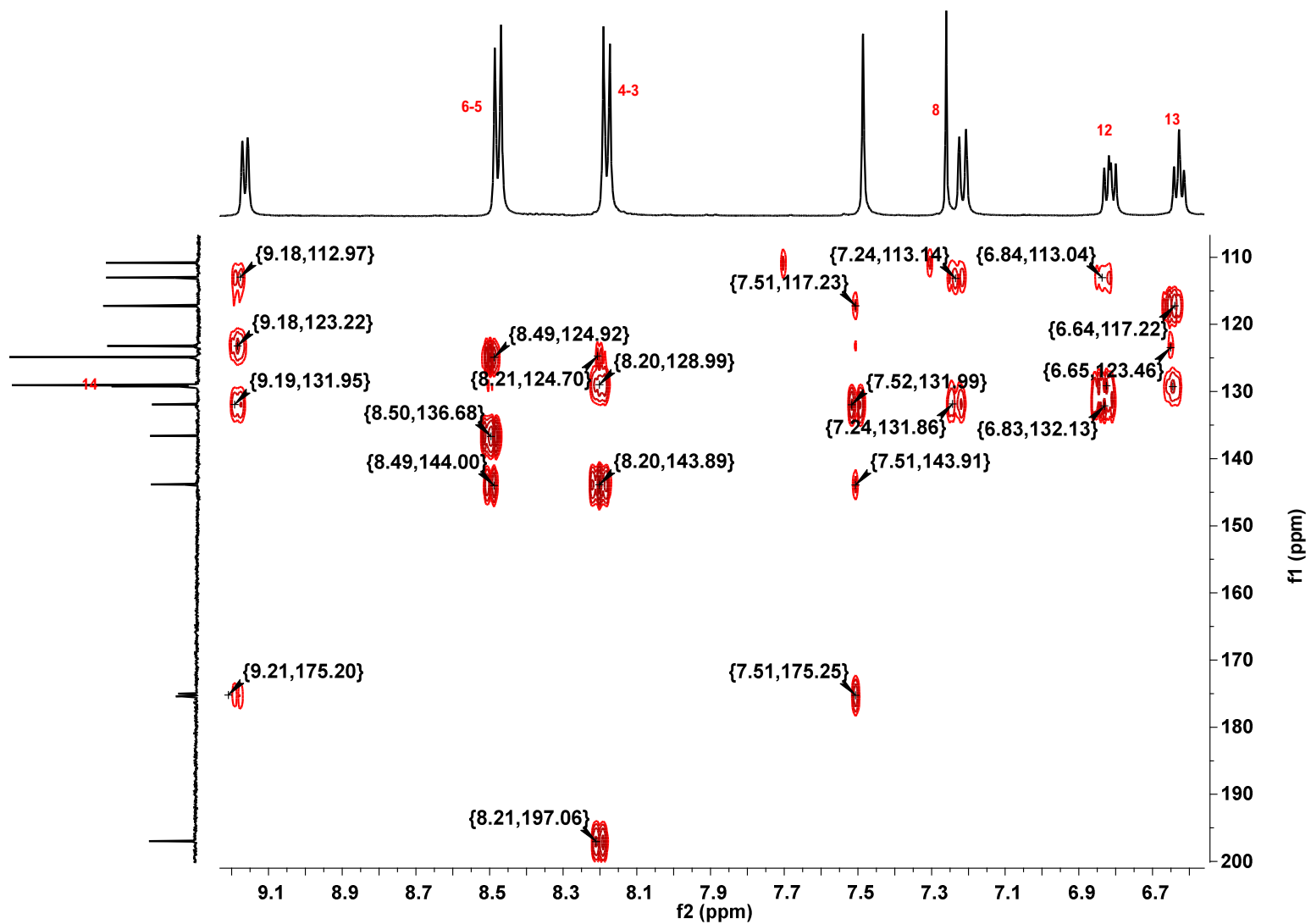
Espectro de RMN de ¹H de **AZC-Rh** (CDCl₃, 500 MHz, 26°C).



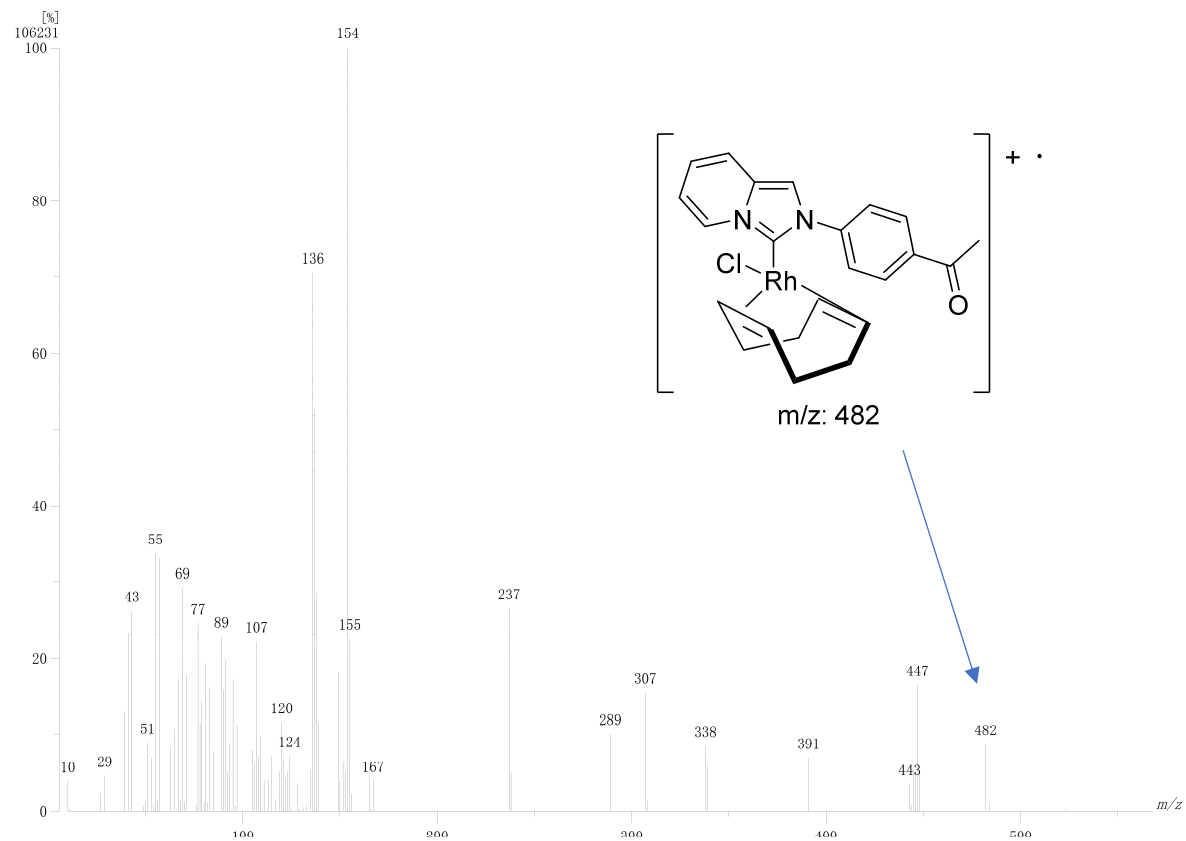
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AZC-Rh** (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C)



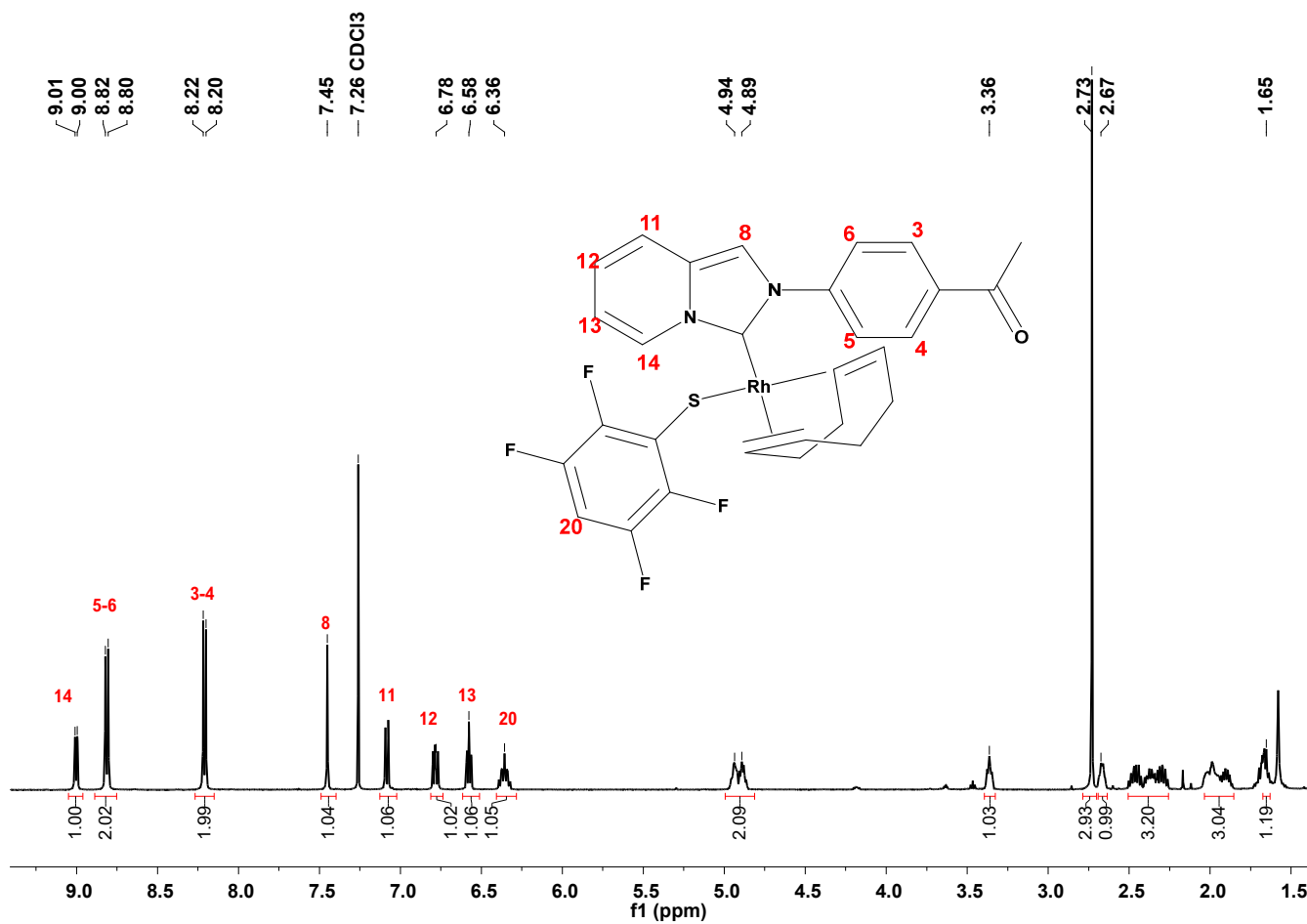
Espectro de RMN HSQC [^{13}C - ^1H] del compuesto **AZC-Rh** (CDCl_3 , 500 MHz, 26°C).



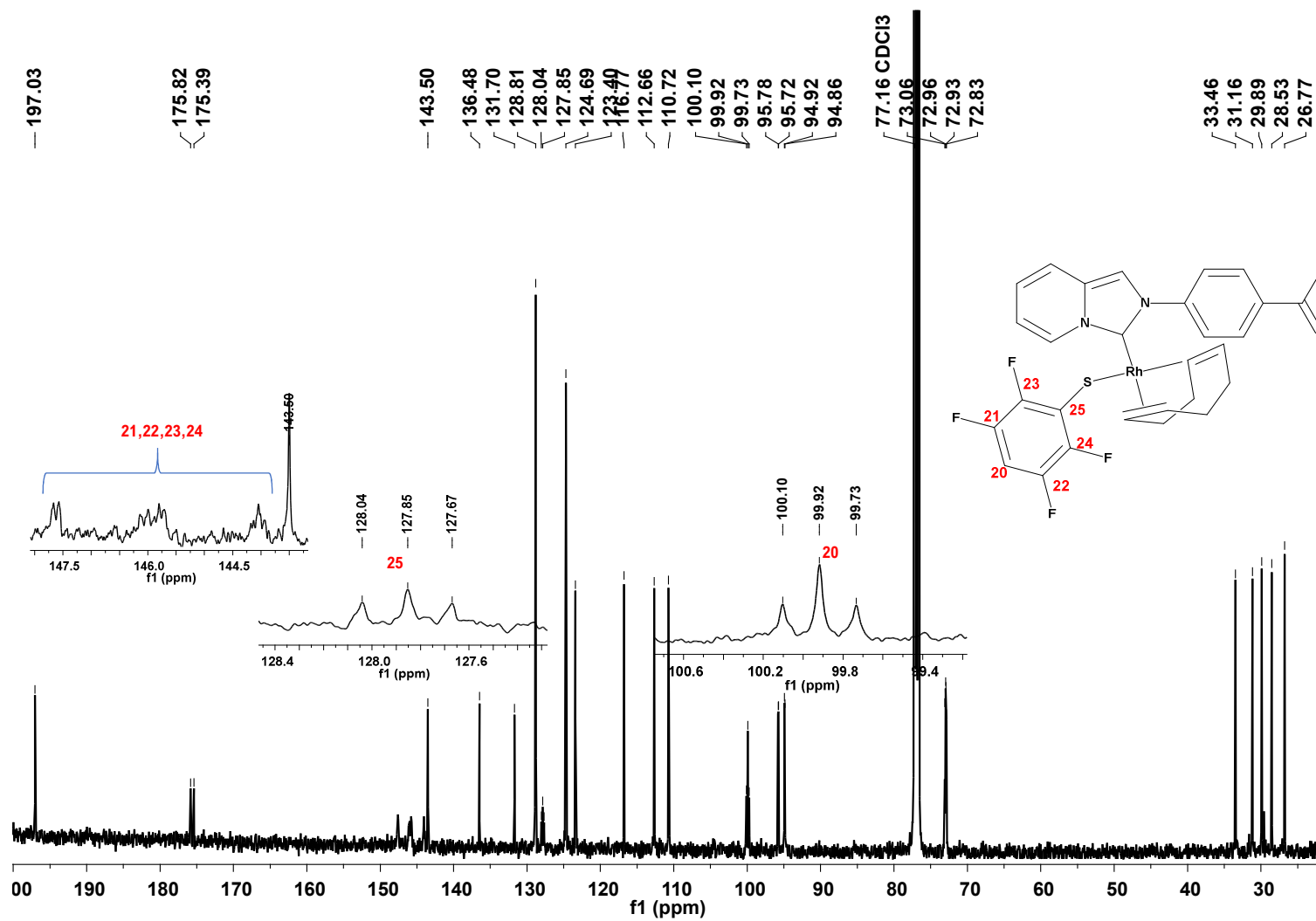
Espectro de RMN de HMBC [¹³C-¹H] de AZC-Rh (CDCl₃, 500 MHz, 26°C).



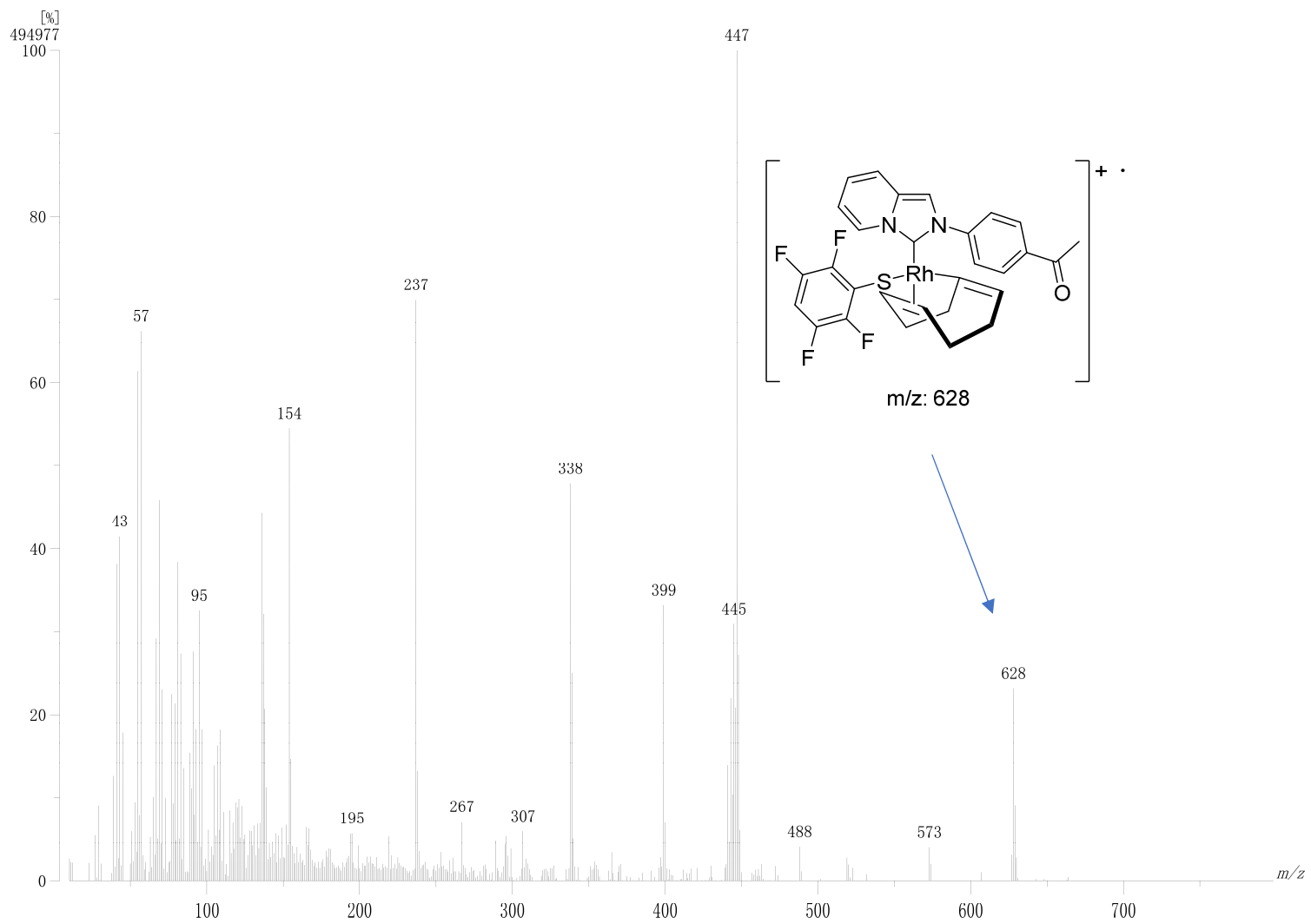
Espectro de masas de **AZC-Rh** realizado por la técnica FAB⁺



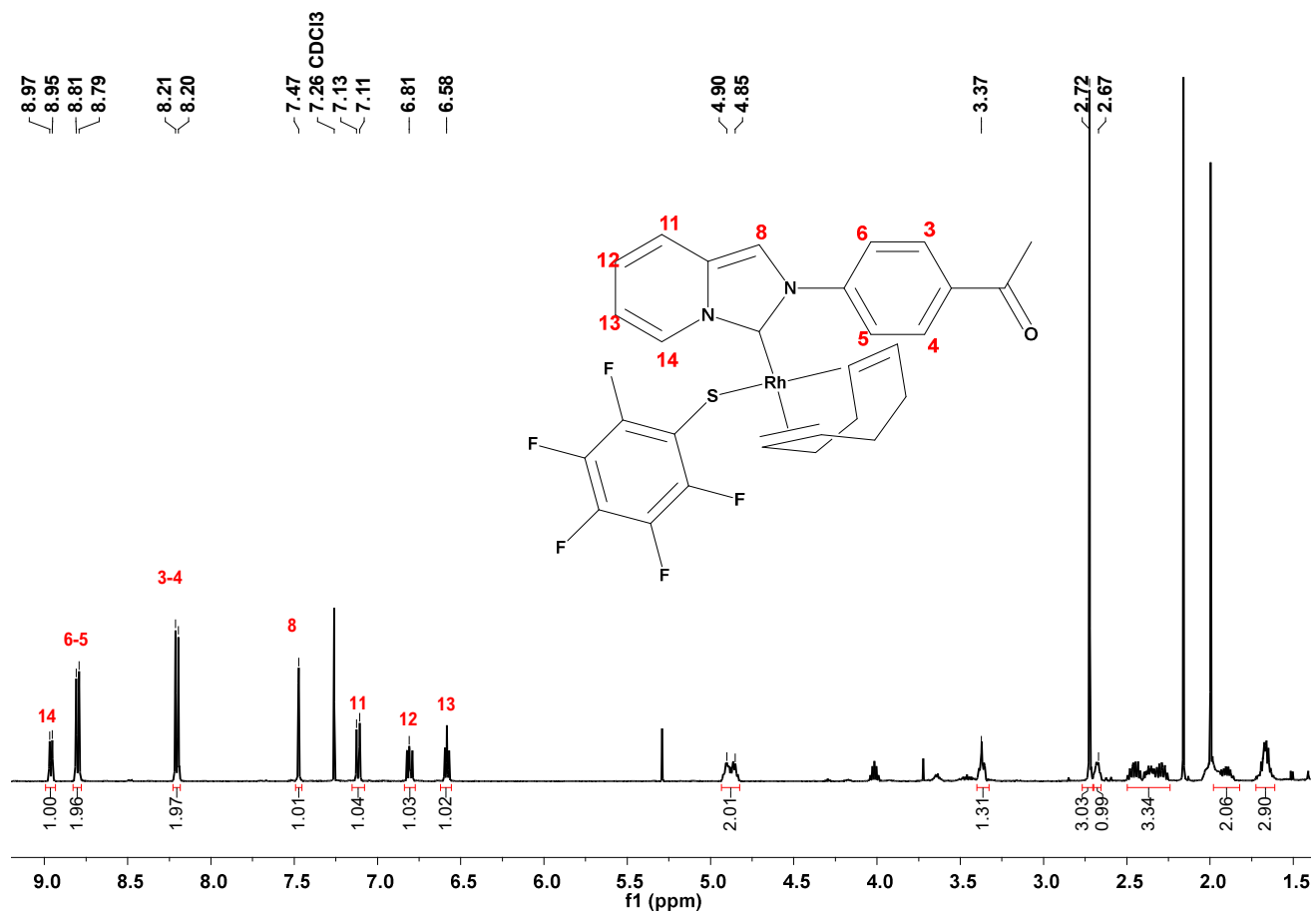
Espectro de RMN de¹H deAZC-Rh-F4 (CDCl₃, 500 MHz, 26°C).



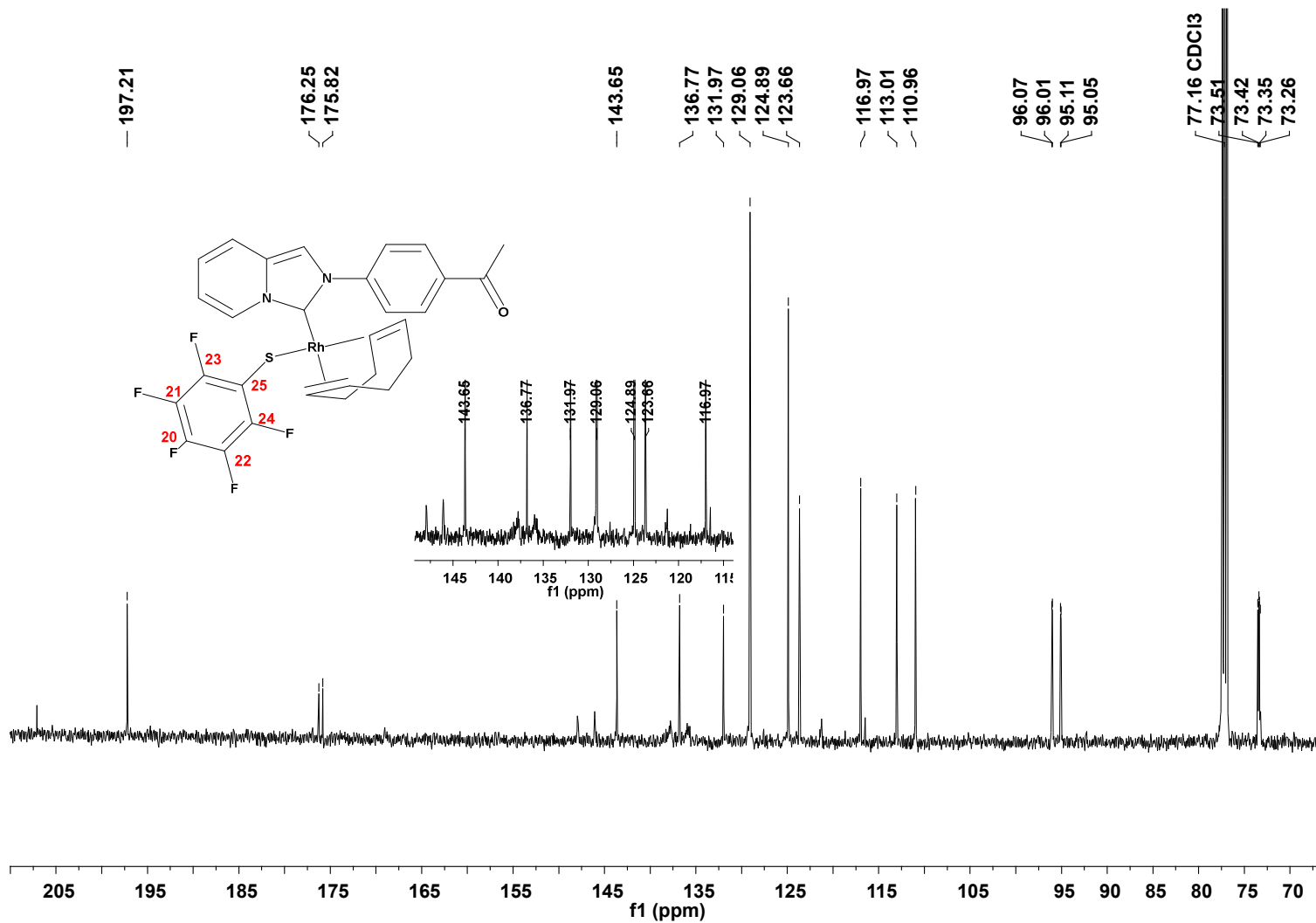
Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AZC-Rh-F4** (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C)



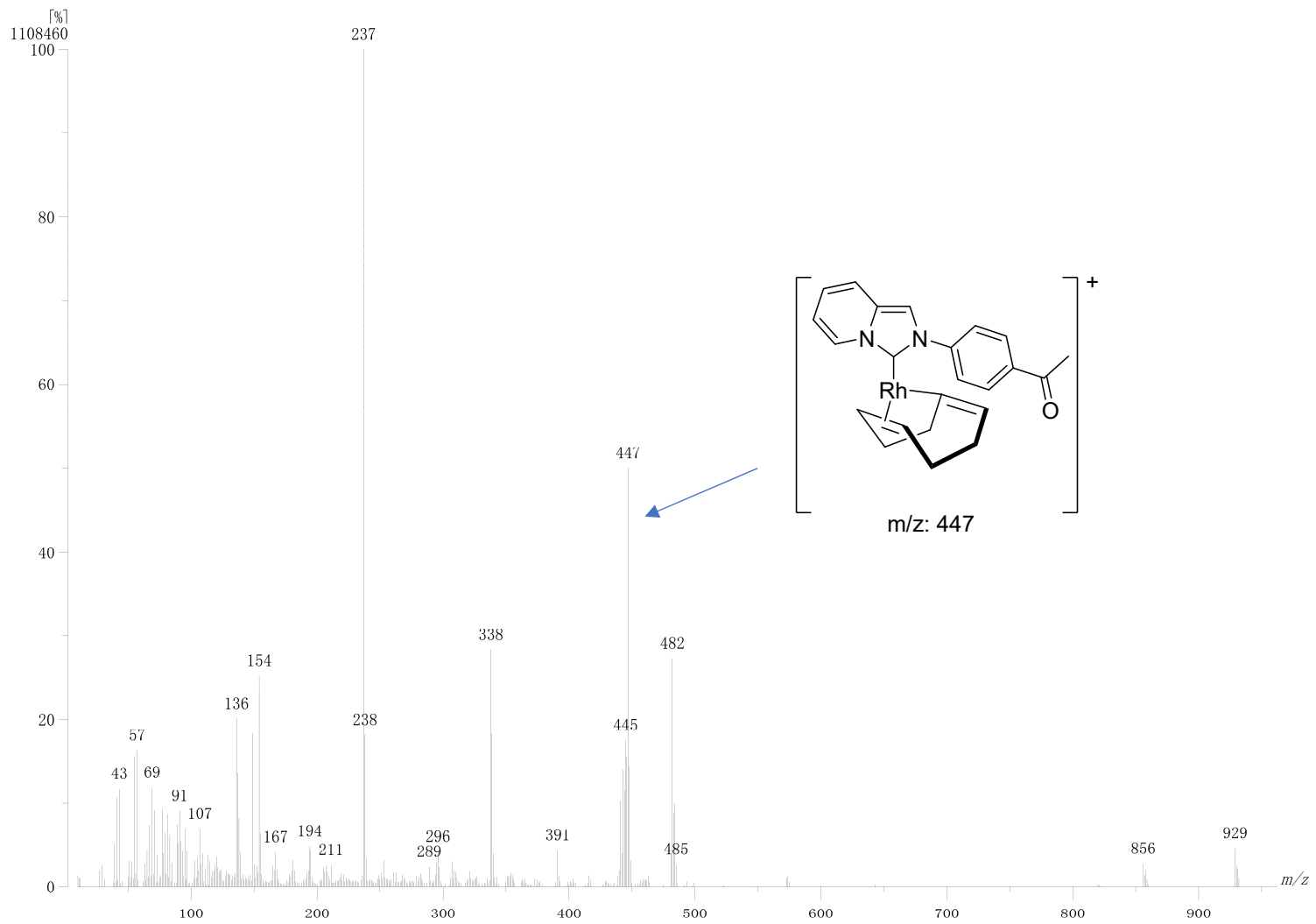
Espectro de masas FAB⁺ del compuesto **AZC-Rh-F4**.



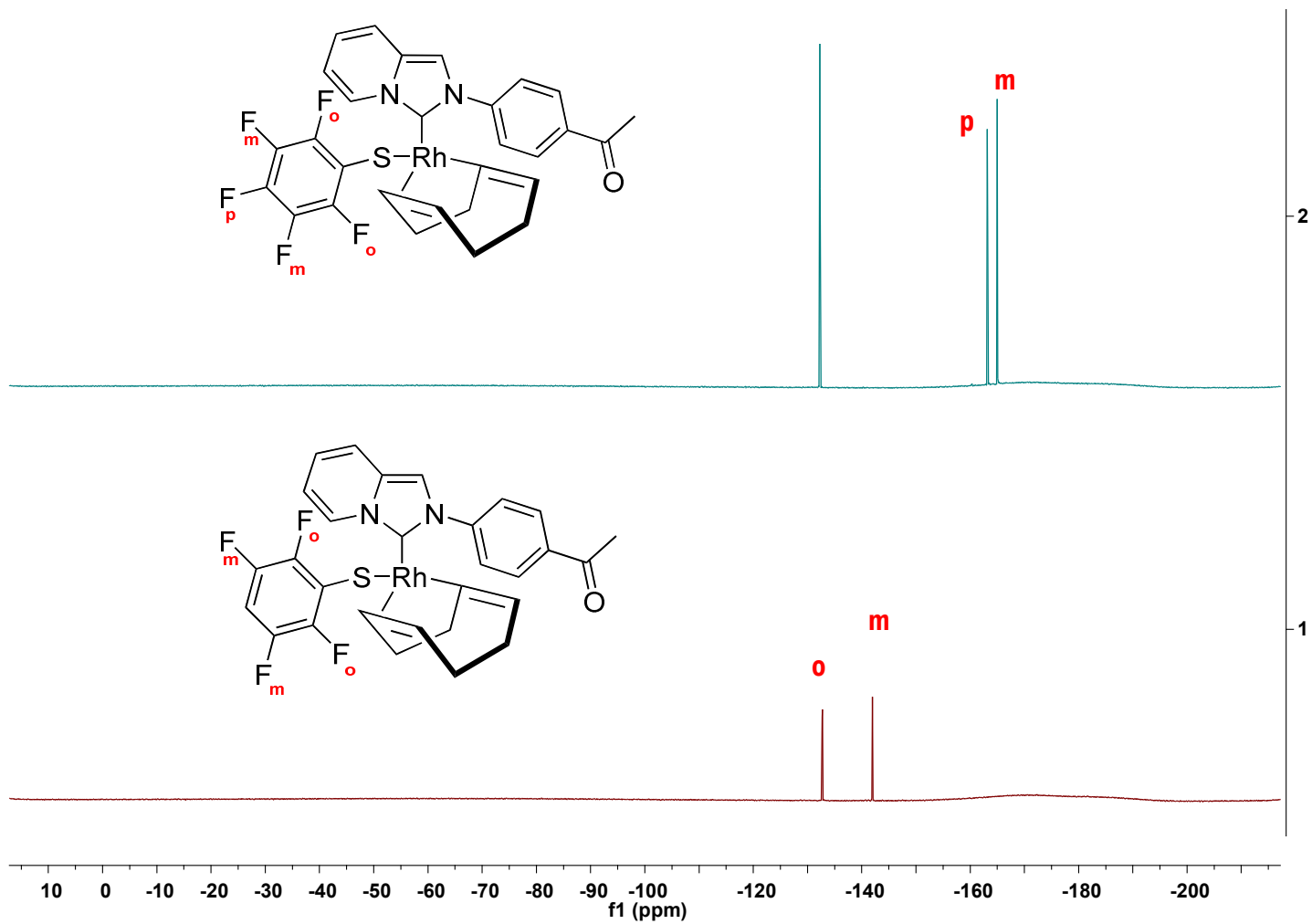
Espectro de RMN de ^1H de **AZC-Rh-F5** (CDCl_3 , 500 MHz, 26°C).



Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **AZC-Rh-F5** (CDCl_3 , 126 MHz, 26°C)



Espectro de masas FAB⁺ del compuesto **AZC-Rh-F5**.



Espectros de RMN $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos Rh-AZC-F5 y Rh-AZC-F4.