



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTILÁN

---

HIDROSILILACIÓN DE 1-FENILPROP-2-IN-1-OL CATALIZADA CON  
COMPLEJOS DE Rh (I) CON CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS  
FLUORADOS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

ÓSCAR IVÁN ELIZALDE CUEVAS

**ASESOR DE TESIS:**

Dra. MARÍA GUILLERMINA RIVERA MARTÍNEZ



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.



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

U. N. A. M.  
**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE**



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

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la **Tesis:**  
Hidrosililación de 1-fenilprop-2-in-1-ol catalizada con complejos de  
Rh (I) con carbenos N-heterocíclicos fluorados

Que presenta el pasante: Oscar Iván Elizalde Cuevas  
Con número de cuenta: 407060609 para obtener el Título de: Químico

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

**ATENTAMENTE**  
**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”**  
Cuautitlán Izcallí, Méx. a 08 de agosto de 2011.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	<b>NOMBRE</b>	<b>FIRMA</b>
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	
<b>VOCAL</b>	Dr. José Luis Arias Tellez	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
<b>1er SUPLENTE</b>	Dra. Esther Agacino Valdes	
<b>2do SUPLENTE</b>	Dr. Alejandro Solano Peralta	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).  
HHA/pm

# AGRADECIMIENTOS

A mi mejor amigo: Dios.

A la mejor universidad: Universidad Nacional Autónoma de México.

A la mejor facultad: Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN217011 por la beca otorgada en la realización de este trabajo.

A mi asesora y amiga: Guille Rivera

A los miembros del jurado:

Dr. José Guillermo Penieres Carrillo

Dr. José Luis Arias Téllez

Dra. María Guillermina Rivera Martínez

Dra. Esther Agacino Valdés

Dr. Alejandro Solano Peralta

A Draucin Jiménez por el apoyo otorgado en la elaboración de material de vidrio.

A mis padres, Guillermo Elizalde y Rosa Cuevas.

Gracias.



Dedico la obra a  
Bris Elizalde y Gema Elizalde.

Sigan adelante.

# ÍNDICE

INTRODUCCIÓN .....	1
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	3
1 ANTECEDENTES.....	4
1.1 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos (CNHs) y su coordinación a rodio .....	4
1.1.1 Aspectos históricos del estudio de los CNHs.....	4
1.1.2 Representación de los CNHs.....	6
1.1.3 Propiedades electrónicas de los CNHs.....	7
1.1.4 Coordinación a Rodio .....	9
1.2 Reacción de hidrosililación .....	11
1.3 Hidrosililación catalítica homogénea de derivados de alcohol propargílico .....	12
1.4 Reconocimiento molecular en catálisis .....	13
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	15
2.1 Caso I Hidrosililación sin aditivo. ....	16
2.2 Caso II Hidrosililación con aditivo.....	17
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
3.1 Reacción general .....	20
3.2 Seguimiento de la reacción.....	22
3.3 Análisis de productos.....	25
3.3.1. Experimento RMN de correlación homonuclear (COSY).....	28
3.3.2 Estudio por cromatografía de gases-espectrometría de masas.....	32
3.4 Análisis general de actividad catalítica .....	38
3.4.1 Caso I. Hidrosililación sin aditivo. ....	39
3.4.2 Caso II. Hidrosililación con aditivo .....	42
4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	44
4.1 Conclusiones.....	44
4.2 Perspectivas .....	44
REFERENCIAS.....	45
ANEXO.....	48

# INTRODUCCIÓN

Como parte del proyecto de reconocimiento molecular en catálisis homogénea, que se desarrolla en el laboratorio de Química Inorgánica en la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FES Cuautitlán), UNAM, se realizó el presente estudio de la hidrosililación de 1-fenilprop-2-in-1-ol catalizada con complejos de Rh (I). En el diseño del catalizador se utilizaron como grupos de reconocimiento molecular grupos fluorados con el objetivo de que puedan presentar interacción por puente de hidrógeno con el grupo OH del sustrato. Como experimento de control, los experimentos se llevaron a cabo a la par con un catalizador sin grupo de reconocimiento molecular.

El reconocimiento molecular está basado en interacciones intermoleculares tales como puente de hidrógeno, ión-dipolo, interacciones aromáticas, entre otras. En el caso de catálisis, se buscan las interacciones intermoleculares ligante-sustrato. Este concepto ha sido aplicado ampliamente en química supramolecular y síntesis. No obstante, el área de catálisis ha recibido limitada atención<sup>1</sup>.

En el desarrollo de este trabajo se utilizaron los siguientes catalizadores, previamente sintetizados en el grupo de investigación donde se realizó la tesis<sup>2</sup>:

1. 1,5-Ciclooctadieno cloro-1,3-bis(pentafluorobencil)imidazolilideno rodio (I)
2. 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-butil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I)
3. 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-bencil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I)
4. 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-bencil-3-butimidazolilideno rodio (I)

En el diseño de estos catalizadores se consideraron a los ligantes carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs) debido a sus propiedades entre las que podemos destacar que son buenos donadores sigma, dando lugar a complejos estables<sup>3</sup>. Por otra parte, hay numerosos ejemplos de compuestos organometálicos con CNHs que muestran alta actividad catalítica en diversos procesos. Particularmente, los compuestos de rodio han mostrado buenos

resultados catalizando reacciones de hidrosililación<sup>4</sup>.

El estudio se dividió en dos series de reacciones:

1. La reacción de hidrosililación del alcohol propargílico utilizando trietilsilano y los cuatro catalizadores enumerados previamente.
2. Se utilizó tetrafluoroborato de sodio ( $\text{NaBF}_4$ ) como aditivo a la serie I, con la finalidad de obtener un sistema de puente de hidrógeno asistido por carga, que permitiera incrementar las interacciones ligante-substrato.

El presente trabajo está organizado en cuatro capítulos: 1) Antecedentes. Se describe en forma breve la química de los CNHs y su coordinación a rodio, así como una descripción general de la reacción de hidrosililación y la aplicación del reconocimiento molecular en catálisis. 2) Parte experimental. Donde, en la primera sección se describen las generalidades de la reacción y en la segunda el desarrollo experimental que se siguió en los dos casos estudiados. 3) Resultados y discusión. Se presentan los resultados en cuatro secciones, en las primeras tres se explican detalladamente las reacciones catalíticas y la caracterización de productos y posteriormente, de manera global, se analizan todos los resultados de los experimentos realizados en las dos series así como la discusión de los mismos, y finalmente 3) conclusiones y perspectivas.



# HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

## Hipótesis

Los grupos de reconocimiento molecular en el catalizador de Rh (I) prediseñado interactuarán con el sustrato mediante interacciones del tipo puente de hidrógeno favoreciendo la regio-selectividad en los productos que se obtengan, de manera contraria el catalizador control que no tiene grupos de reconocimiento molecular no presentará selectividad y mostrará una mezcla de productos más compleja. Por otra parte, el medio iónico en la reacción incrementará las interacciones.

## Objetivo general

Desarrollar experimentos catalíticos utilizando catalizadores de rodio (I) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos fluorados para favorecer las interacciones ligante-sustrato mediante reconocimiento molecular.

## Objetivos particulares

- Analizar por medio de resonancia magnética nuclear de protón el comportamiento catalítico de una serie de complejos de rodio (I) con carbenos *N*-heterocíclicos fluorados en la hidrosililación de 1-fenilprop-2-in-1-ol en paralelo con experimentos control utilizando un catalizador no fluorado con la finalidad de evaluar el reconocimiento molecular en los primeros.
- Realizar experimentos de hidrosililación en medio iónico utilizando una sal de tetrafluoroborato para incrementar las interacciones ligante-sustrato.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

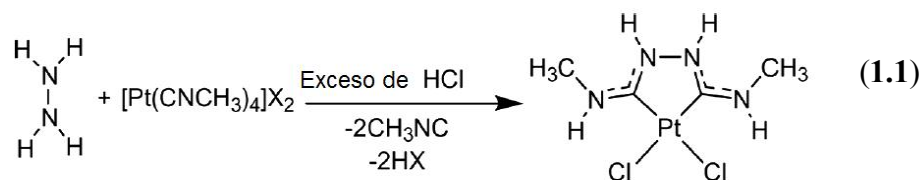
### 1.1 Carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs) y su coordinación a rodio

Los carbenos son compuestos que contienen un carbono neutro divalente con un par de electrones libres y se representan comúnmente con la fórmula general  $R_2C$ .

Los CNHs, también llamados carbenos Arduengo, son diaminocarbenos que forman complejos tipo Fischer con metales de transición<sup>5</sup>. Además, es probablemente la familia de ligantes que más atención ha atraído a partir de la década de los 90s lo que ha provocado grandes avances en el área de química organometálica incluyendo disponibilidad, aplicabilidad y mayor comprensión de su comportamiento químico.

#### 1.1.1 Aspectos históricos del estudio de los CNHs

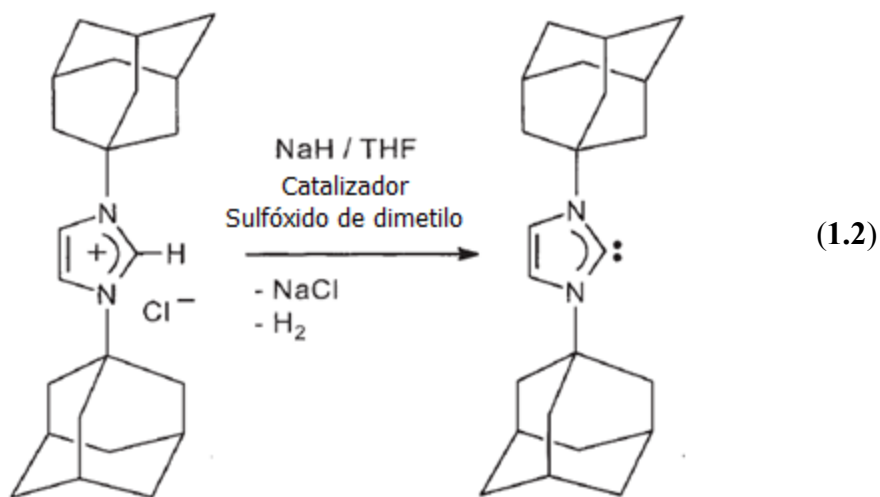
El origen del estudio de los CNHs se remonta a prácticamente un siglo atrás, cuando en 1925 Tschugajeff y colaboradores<sup>6</sup> informaron sobre la reacción de hidrazina con una solución de platino (II) e isocianuro de metilo (**Ecuación 1.1**) Obtuvieron lo que probablemente es el primer complejo diaminocarbeno aislado en forma pura. Sin embargo, este carbeno no fue reconocido como tal sino hasta la caracterización que realizaron Shaw, Balch y Enemark<sup>7</sup>.



En los años 60s, Wanzlick y Öfele<sup>8</sup> iniciaron las primeras investigaciones en el área reportando la síntesis de los primeros compuestos con CNHs coordinados a metales de transición. Una gran variedad de compuestos de coordinación con CNHs fueron sintetizados desde entonces, principalmente por el grupo de Herrman<sup>9</sup>.

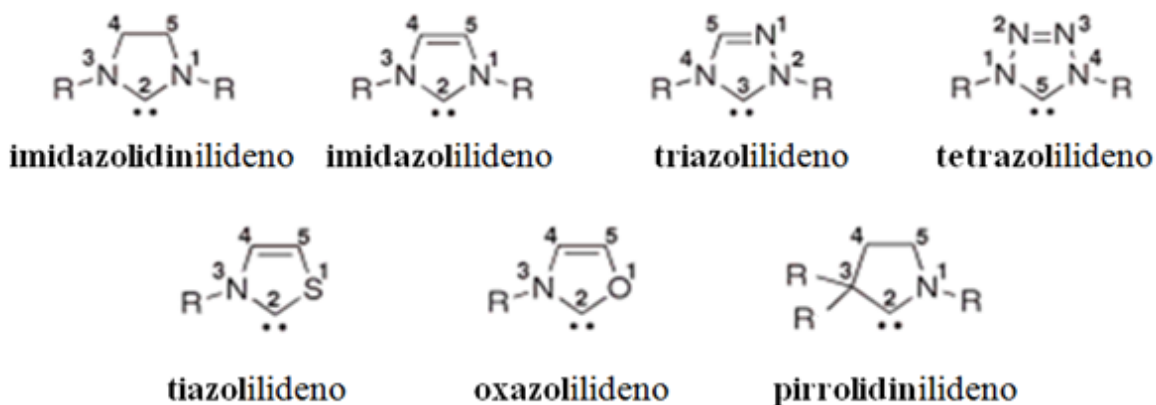
Hasta 1988, los compuestos con CNHs fueron reportados coordinados a un centro metálico, sin embargo, en ese año Bertrand y colaboradores<sup>10</sup> aislaron el primer carbeno estable. Desafortunadamente, el carbeno no mostró habilidad para coordinarse con metales de transición. Fue hasta que en 1991 Arduengo *et al*<sup>11</sup> aislaron y caracterizaron un CNH libre (**Ecuación 1.2**) cuando el interés en el área aumentó.

Una de las aplicaciones más importantes de los complejos con CNHs es la catálisis. Los complejos se han utilizado en catálisis homogénea en una variedad de reacciones: tales como en la hidrogenación de olefinas, metátesis de olefinas, hidroformilación de olefinas, hidrosililación, polimerización de alquinos y síntesis de furano, entre otras<sup>12</sup>. Esto ha contribuido igualmente a su popularidad.



### 1.1.2 Representación de los CNHs

En la actualidad, se cuenta con una gran diversidad estructural de los CNHs<sup>13</sup>. Sin embargo los más usuales son los formados por anillos de cinco miembros. En la **Figura 1.1** se muestran algunos de estos heterociclos con sus nombres.

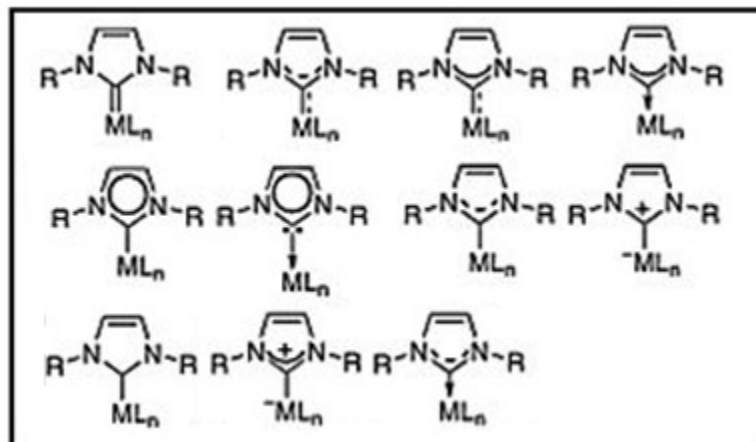


R= Alquilo, arilo

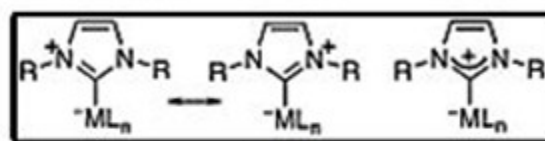
**Figura 1.1** Carbenos *N*-heterocíclicos de cinco miembros más comunes<sup>13</sup>

No existe todavía una forma de representar a los CNHs coordinados que esté plenamente establecida. En la **Figura 1.2 A** se muestra las estructuras químicas comunes en que se reportan en la literatura.

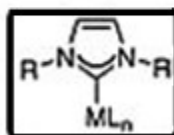
En los inicios de las investigaciones sobre se representaba al carbeno coordinado al centro metálico con un enlace doble. Sin embargo, pronto se reconoció que la representación era inadecuada debido a que los CNHs son donadores de un par de electrones libres siendo este el que genera el enlace con el centro metálico. Para una representación más adecuada de los CNHs coordinados se debería colocar las cargas deslocalizadas en el anillo (**Figura 1.2 B**). A pesar de ello, se ha adoptado una forma convencional para su representación que no contiene ninguna carga pero que es más clara (**Figura 1.2 C**).



A



B

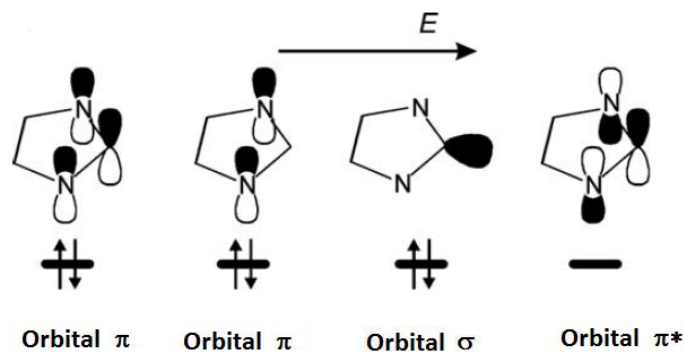


C

Figura 1.2 Representaciones de los CNHs coordinados<sup>13</sup>

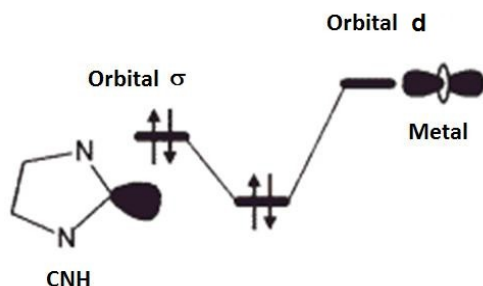
### 1.1.3 Propiedades electrónicas de los CNHs

La estabilidad de los complejos con CNHs puede ser explicada con base a sus propiedades electrónicas. Los orbitales moleculares más importantes de los CNHs de cinco miembros que están involucrados en el enlace al metal se muestran en la **Figura 1.3**.



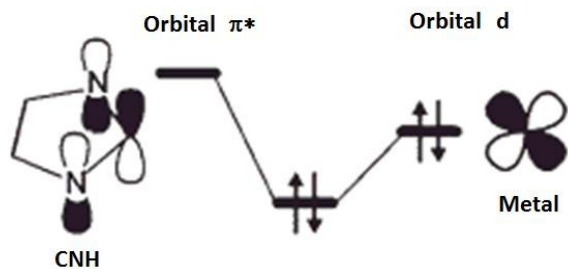
**Figura 1.3** Orbitales moleculares más importantes de los CNH involucrados en el enlace con el metal<sup>17</sup>

Con base a lo anterior, los CNHs pueden ser clasificados como ligantes típicos  $\sigma$ -básico / $\pi^*$ -ácido debido a que los carbenos presentan un par de electrones en un orbital  $\sigma$  de alta energía, lo cual le confiere a los CNHs una enorme capacidad donadora  $\sigma$  (**Figura 1.4**) que es claramente más grande que la de las fosfinas más básicas como la triciclohexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ )<sup>14</sup> lo que genera complejos más estables.



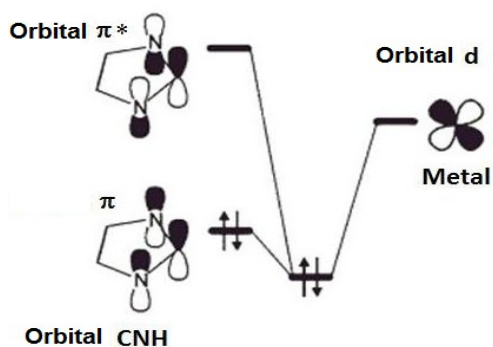
**Figura 1.4** Diagrama de orbitales moleculares de la capacidad donadora  $\sigma$  de los CNHs<sup>17</sup>

Por otra parte, los orbitales vacíos  $\pi^*$  de baja energía de los CNHs permiten que los carbenos actúen como aceptores de densidad electrónica (acidez  $\pi$ ) de orbitales  $d$  de los metales en una clásica retrodonación  $d \rightarrow \pi^*$  (**Figura 1.5**). A lo anterior, Meyer *et al.*<sup>15</sup> mostraron que los CNHs aceptan densidad electrónica de metales del grupo 11 (cobre, plata y oro).



**Figura 1.5** Retrodonación en CNHs<sup>17</sup>

Con metales deficientes de electrones los CNHs pueden realizar una donación  $\pi \rightarrow d$  en la cual la densidad electrónica es donada a través de una combinación apropiada de orbitales  $\pi$  ocupados y desocupados hacia orbitales  $d$  vacíos del metal. (**Figura 1.6**)<sup>16</sup>



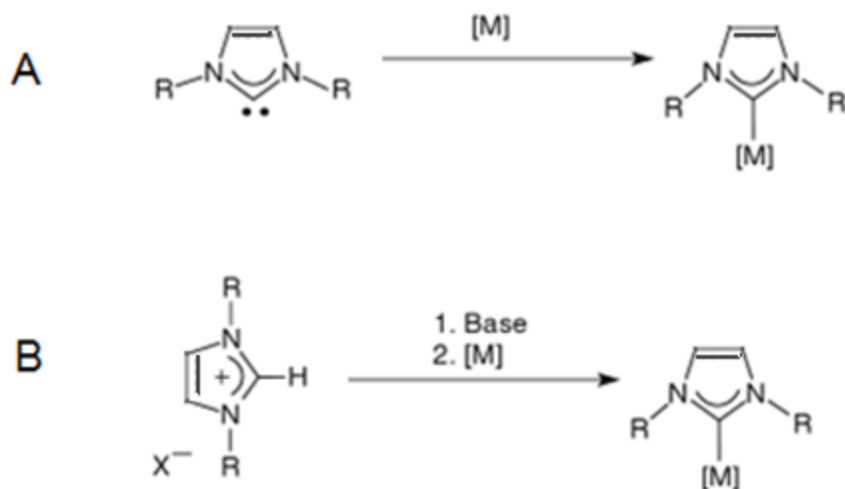
**Figura 1.6** Donación  $\pi - d$  de los CNHs hacia el metal<sup>17</sup>

Así, la clasificación inicial de los ligantes CNHs como simples donadores  $\sigma$  fue reemplazada por la idea de que los CNHs son mucho más flexibles electrónicamente<sup>17</sup>. Así, los CNHs pueden coordinarse con metales ricos o deficientes en densidad electrónica formando complejos estables.

#### 1.1.4 Coordinación a Rodio

Las tres principales formas de síntesis de complejos con CNHs<sup>18</sup> son la síntesis a partir del carbeno libre, la desprotonación *in situ* o a través de una transmetalación.

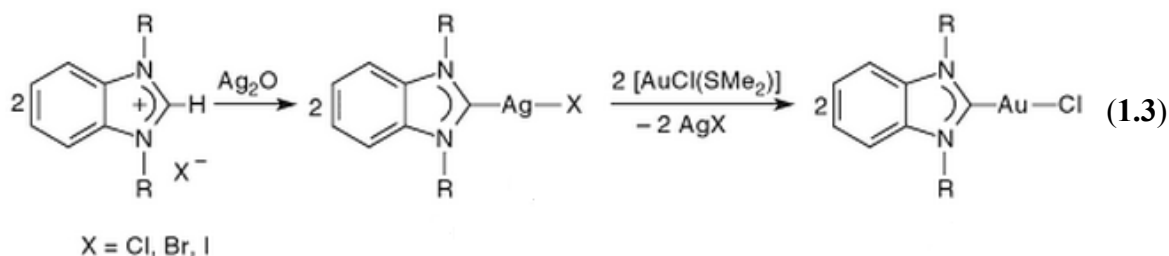
La síntesis puede realizarse partiendo de un carbeno libre que se coordina al metal (**Figura 1.7 A**). Así mismo, ya desde 1968, Wanzlick y Öfele<sup>19</sup> demostraron que los complejos con CNHs pueden obtenerse por desprotonación de sales azolio sin la necesidad de aislar el carbeno previamente. En estos casos el ligante del complejo precursor (acetato ó hidruro) puede actuar como base para desprotonar el catión imidazolio. También es posible que la desprotonación de la sal azolio se lleve a cabo con una base externa como NaOAc ó KO*t*-But (**Figura 1.7 B**).



**Figura 1.7** Síntesis de complejos con CNHs<sup>18</sup>

Por otro lado, mediante una transmetalación, se obtiene el intercambio de ligantes entre dos centros metálicos. Este método fue presentado por primera vez en 1998 por Lin *et al.*<sup>20</sup> Su trabajo se basa en la preparación de complejos de plata con CNHs. El método inicia con una desprotonación *in situ* de sales azolio con óxido de plata y posteriormente se lleva a cabo la reacción de transmetalación (véase **Ecuación 1.3**).





Para complejos de rodio los tres métodos antes descritos han sido utilizados, sin embargo, los mejores resultados se obtienen por transmetalación<sup>21</sup> aunque la desprotonación ha funcionado más eficientemente en algunos casos<sup>22</sup>

En este trabajo la síntesis de los catalizadores que se emplean ya ha sido reportada anteriormente por nuestro grupo de investigación<sup>1</sup> utilizando el método de transmetalación.

## 1.2 Reacción de hidrosililación

La hidrosililación (o hidrosilación) se refiere a la reacción de adición de hidruros de silicio a enlaces múltiples, particularmente carbono-carbono y carbono-heteroátomo (como C-O y C-N), al igual que enlaces heteroátomo-heteroátomo (N-N y N-O).<sup>23</sup>

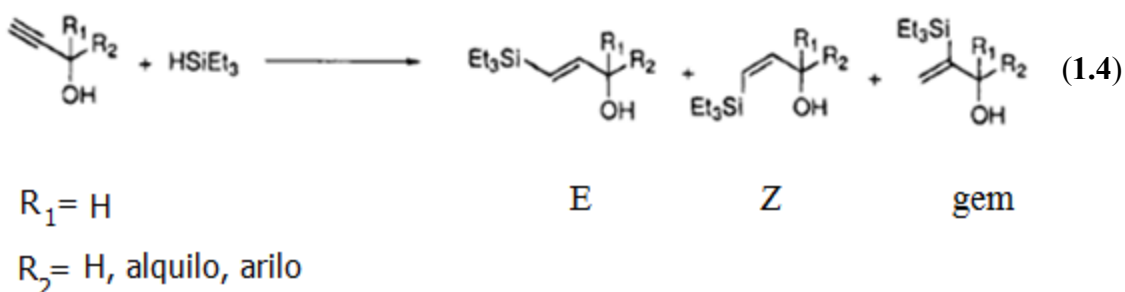
Sommer reportó en 1947 el primer ejemplo de hidrosililación en la cual reaccionaba 1-octeno con triclorosilano en presencia de peróxido de acetilo. De igual manera, el descubrimiento del ácido hexacloroplatínico como un eficiente precursor del catalizador de platino, sintetizado por Speier<sup>24</sup>, ha generado una estrategia con un amplio rango de aplicaciones y que fue explorado en los siguientes 50 años para síntesis tanto en laboratorios de investigación como a nivel industrial.

La hidrosililación de enlaces múltiples carbono-carbono es una forma muy conveniente para la preparación de compuestos órganosilicio<sup>25</sup> que tienen aplicaciones como foto resistencias, materiales semiconductores y adhesivos<sup>26</sup>.

Usualmente las reacciones de hidrosililación toman lugar a elevadas presiones (40 atm) y altas temperaturas (>300 °C)<sup>27</sup>. Sin embargo, se ha visto que un número considerable de complejos de coordinación conteniendo Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Ni<sup>28</sup> han sido utilizados como catalizadores para la hidrosililación, consiguiendo que las condiciones de reacción sean más suaves (1 atm y 80 °C). Los complejos de rodio con ligantes CNHs han mostrado resultados particularmente adecuados para la hidrosililación de alquenos terminales y alquinos<sup>4</sup>.

### 1.3 Hidrosililación catalítica homogénea de derivados de alcohol propargílico

La hidrosililación de un derivado de alcohol propargílico con trietilsilano tiene la posibilidad de generar los productos mostrados en la **Ecuación 1.4**<sup>29</sup>



La adición *syn* del hidrosilano produce el isómero E mientras la adición *anti* genera el isómero Z. Por otra parte, la adición inversa de un hidrosilano a un alquino terminal genera el alquensilano geminal, isómero *gem*, como un aducto. De los tres isómeros posibles, el isómero E es el más favorecido termodinámicamente y el producto predominante en la mayoría de las reacciones catalizadas por metales de transición. Además, se ha observado la formación de disiloxanos como productos paralelos en la hidrosililación<sup>30</sup>.

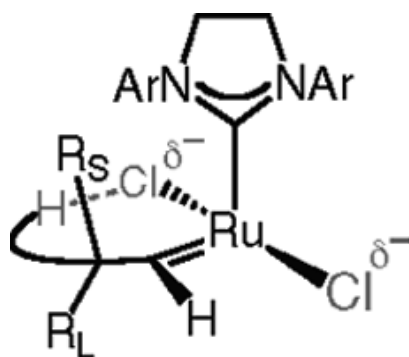
La regioselectividad de esta reacción depende de los siguientes factores como los sustituyentes del alquino, el hidrosilano, el catalizador, la temperatura de reacción y el disolvente<sup>31</sup>. Sin embargo, a últimas fechas se han hecho considerables avances para la síntesis selectiva de cada uno de los regioisómeros<sup>32</sup>.

## 1.4 Reconocimiento molecular en catálisis

El reconocimiento viene definido por la energía y la información involucrada en la asociación y selección de un sustrato y su receptor, y es algo más que la simple asociación de dos entidades químicas: implica la existencia de un conjunto bien definido de interacciones y requerimientos espaciales entre ambas especies para cumplir un propósito<sup>33</sup>.

Para que dos entidades presenten reconocimiento molecular se deben tomar en cuenta sus características estéricas (forma y tamaño) y la existencia de lugares de interacción química. Esta interacción puede ser por medio de puentes de hidrógeno entre centros básicos y ácidos; atracción electrostática entre centros aniónicos y catiónicos, entre dipolos, o entre dipolos y cargas; interacciones de apilamiento aromático entre residuos aromáticos del receptor y regiones deslocalizadas o aromáticas del sustrato.

El reconocimiento molecular ha sido desarrollado principalmente en química supramolecular debido a sus aplicaciones biológicas, entre otras. En el área de catálisis el reconocimiento molecular tiene el objetivo de mejorar la selectividad de las reacciones por medio de interacciones ligante-sustrato. Aunque la aplicación del reconocimiento molecular en catálisis es limitada, existen algunos ejemplos. Hoveyda *et al.*<sup>34</sup> han desarrollado sistemas basados en el reconocimiento molecular para obtener un control estereoselectivo en metátesis de olefinas catalizadas con rutenio por medio de una interacción del tipo puente de hidrógeno entre el ligante y el sustrato (**Figura 1.8**).



**Figura 1.8** Interacción por puente de hidrógeno entre el ligante cloruro y el hidrógeno del sustrato<sup>34</sup>.

Por otra parte, el grupo de investigación de Crabtree <sup>1</sup> ha aplicado el reconocimiento molecular en la oxigenación catalítica de enlaces C-H saturados encontrando un aumento de regioselectividad. En el caso de la hidrosililación de cetonas  $\alpha,\beta$  insaturadas, han encontrado cambios en la selectividad haciendo uso de catalizadores de rodio con grupos de reconocimiento molecular<sup>35</sup>.

# CAPÍTULO 2

## PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en la síntesis se obtuvieron de la compañía Sigma-Aldrich. Los disolventes se adquirieron de la compañía Honey-Well grado HPLC con 99.9% de pureza. La sílica-gel 60 (0.063-0.2 mm) se obtuvo de la compañía Macherey-Nagel. Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron obtenidos en la FES Cuautitlán UNAM en un equipo Varian Mercury 200MHz, utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) marca Sigma-Aldrich como disolvente a temperatura ambiente.

El experimento de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) se llevó a cabo en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM en un equipo marca Thermo-Electron modelo DFS utilizando el método de ionización electrónica para espectrometría de masas (IE). El compuesto de calibración utilizado fue perfluoroqueroseno (PFK). La temperatura del inyector fue 260 °C, la temperatura de la línea de transferencia 270 °C y la temperatura de la cámara de ionización 280 °C.

Las reacciones de hidrosililación se llevaron a cabo en el laboratorio de Química Inorgánica en la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. Las cantidades de sustratos y catalizadores empleadas en las reacciones de los dos casos se presentan en las **Tablas 2.1-2.5**.

Todas las manipulaciones fueron hechas bajo atmósfera inerte utilizando la técnica Schlenk<sup>36</sup> en línea de vacío/nitrógeno. Las reacciones se realizaron utilizando 0.01 g del catalizador adicionando una concentración de sustratos 100 veces más grande con respecto al número de moles ( $n$ ) del catalizador. El disolvente empleado fue tetrahidrofurano (THF) seco utilizando un volumen de 10 mL aproximadamente. Todas las reacciones se llevaron a reflujo durante 72 horas.

El THF fue secado<sup>37</sup> bajo reflujo utilizando sodio metálico y benzo fenona como indicador para asegurarse que el agua del medio ambiente no interaccionara con los catalizadores ó con el sustrato.

Se estudiaron dos series de reacciones:

CASO I: La hidrosililación utilizando los cuatro catalizadores mencionados anteriormente. Este caso será nombrado como hidrosililación sin aditivo.

CASO II: La hidrosililación adicionando  $\text{NaBF}_4$  a diferentes concentraciones. Este caso será titulado como hidrosililación con aditivo.

### **2.1 Caso I. Hidrosililación sin aditivo.**

El procedimiento seguido en las reacciones para este caso fue el siguiente: a un matraz Schlenk se agregaron 1-fenilprop-2-in-1-ol y trietilsilano. Ambos se disolvieron en tetrahidrofurano seco. A continuación se agregó el catalizador, se completó el volumen de disolvente a 10 mL y se inició el reflujo. Todas las manipulaciones fueron hechas bajo atmósfera inerte utilizando la técnica Schlenk en línea doble vacío/nitrógeno. La **Tabla 2.1** muestra las cantidades de sustratos y su equivalencia en moles para los cuatro catalizadores.

**Tabla 2.1** Cantidades empleadas de sustratos y catalizadores para el caso I.

Catalizador	1-Fenilprop-2-in-1-ol	Trietilsilano
[1] 1,5-Ciclooctadieno cloro-1,3-bis(pentafluorobencil)imidazolilideno rodio (I) 0.01 g ( $1.48 \times 10^{-5}$ moles)	0.18 mL ( $1.48 \times 10^{-3}$ moles)	0.23 mL ( $1.48 \times 10^{-3}$ moles)
[2] 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-butil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I) 0.01 g ( $1.81 \times 10^{-5}$ moles)	0.25 mL ( $1.81 \times 10^{-3}$ moles)	0.29 mL ( $1.81 \times 10^{-3}$ moles)
[3] 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-bencil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I). 0.01 g ( $1.71 \times 10^{-5}$ moles)	0.21 mL ( $1.71 \times 10^{-3}$ moles)	0.27 mL ( $1.71 \times 10^{-3}$ moles)
[4] 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-bencil-3-butilimidazolilideno rodio (I) 0.01 g ( $2.16 \times 10^{-5}$ moles)	0.26 mL ( $2.16 \times 10^{-3}$ moles)	0.34 mL ( $2.16 \times 10^{-3}$ moles)

## 2.2 Caso. II Hidrosililación con aditivo.

El procedimiento se realizó bajo atmósfera inerte utilizando la técnica Schlenk en línea doble vacío/nitrógeno. En el matraz se colocaron los sustratos y se disolvieron con disolvente THF seco. En seguida se agregó el catalizador, la sal de  $\text{NaBF}_4$ , se completó el volumen de tetrahidrofurano a 10 mL y se inició el reflujo. La información de las **Tablas 2.2 -2.5** muestran las cantidades de sustratos y su equivalencia en moles para los cuatro catalizadores.

**Tabla 2.2** Cantidades empleadas utilizando el catalizador [1]: 1,5-Ciclooctadieno cloro-1,3-bis(pentafluorobencil)imidazolilideno rodio (I)

Catalizador	1-Fenilprop-2-in-1-ol	Trietilsilano	NaBF <sub>4</sub>
<b>0.01 g (1.48x10<sup>-5</sup> moles)</b>	0.18 mL (1.48x10 <sup>-3</sup> moles)	0.23 mL (1.48x10 <sup>-3</sup> moles)	2n: 0.0032 g (2.96x10 <sup>-5</sup> moles)  10n: 0.016 g (1.48x10 <sup>-4</sup> moles)  20n: 0.032 g (2.96x10 <sup>-4</sup> moles)

*n* = moles de catalizador.

**Tabla 2.3** Cantidades empleadas utilizando el catalizador [2]: 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-butil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I)

Catalizador	1-Fenilprop-2-in-1-ol	Trietilsilano	NaBF <sub>4</sub>
<b>0.01 g (1.81x10<sup>-5</sup> moles)</b>	0.25 mL (1.81x10 <sup>-3</sup> moles)	0.29 mL (1.81x10 <sup>-3</sup> moles)	2n: 0.0038 g (3.634x10 <sup>-5</sup> moles)  20n: 0.038 g (3.634x10 <sup>-4</sup> moles)

*n* = moles de catalizador.



**Tabla 2.4** Cantidades empleadas utilizando el catalizador [3]: 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-bencil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I).

Catalizador	1-Fenilprop-2-in-1-ol	Trietilsilano	NaBF <sub>4</sub>
0.01 g ( $1.71 \times 10^{-5}$ moles)	0.21 mL ( $1.71 \times 10^{-3}$ moles)	0.27 mL ( $1.71 \times 10^{-3}$ moles)	2n: 0.0036 g ( $3.42 \times 10^{-5}$ moles)  20n: 0.036 g ( $3.42 \times 10^{-4}$ moles)

*n* = moles de catalizador.

**Tabla 2.5** Cantidades empleadas utilizando el catalizador [4]: 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-bencil-3-butimidazolilideno rodio (I)

Catalizador	1-Fenilprop-2-in-1-ol	Trietilsilano	NaBF <sub>4</sub>
0.01 g ( $2.16 \times 10^{-5}$ moles)	0.26 mL ( $2.16 \times 10^{-3}$ moles)	0.34 mL ( $2.16 \times 10^{-3}$ moles)	2n: 0.0046 g ( $4.32 \times 10^{-5}$ moles)  10n: 0.023 g ( $2.16 \times 10^{-4}$ moles)  20n: 0.046 g ( $4.32 \times 10^{-4}$ moles)

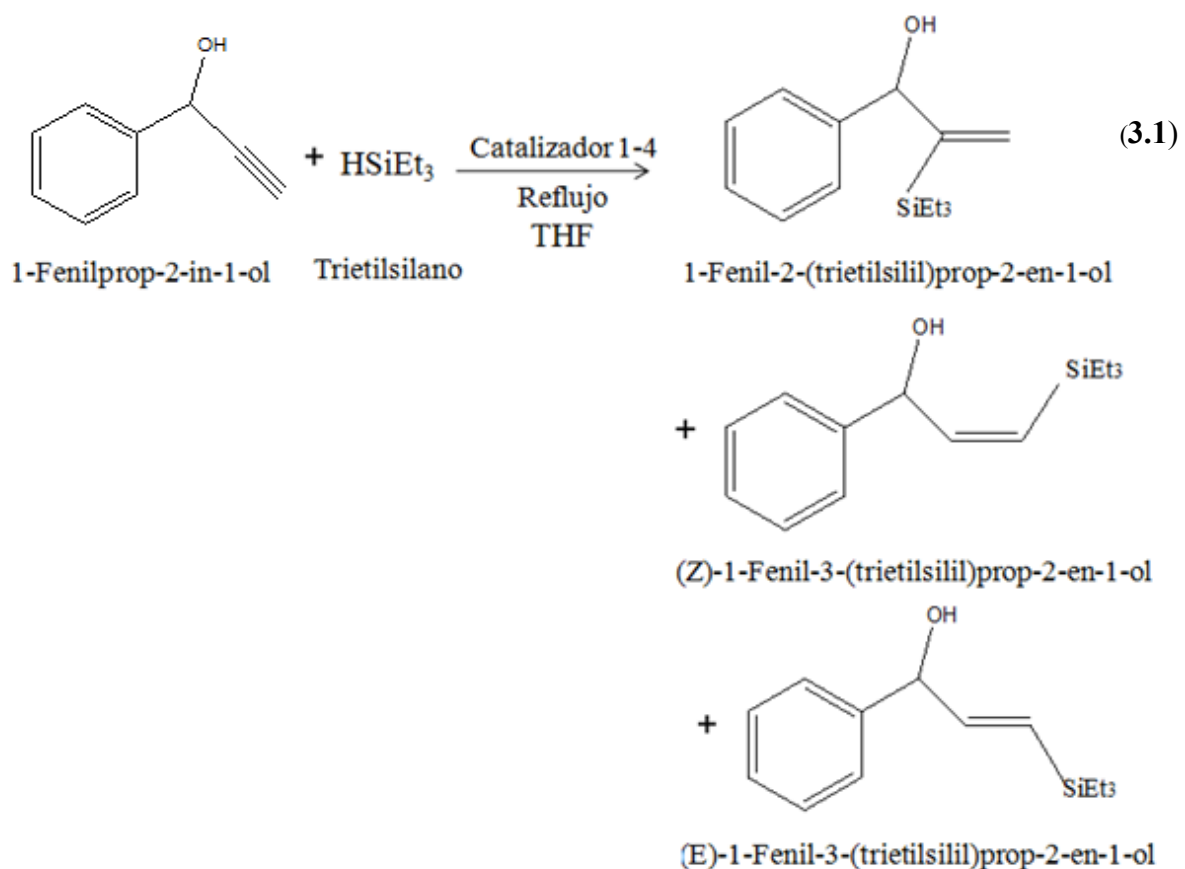
*n* = moles de catalizador.

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

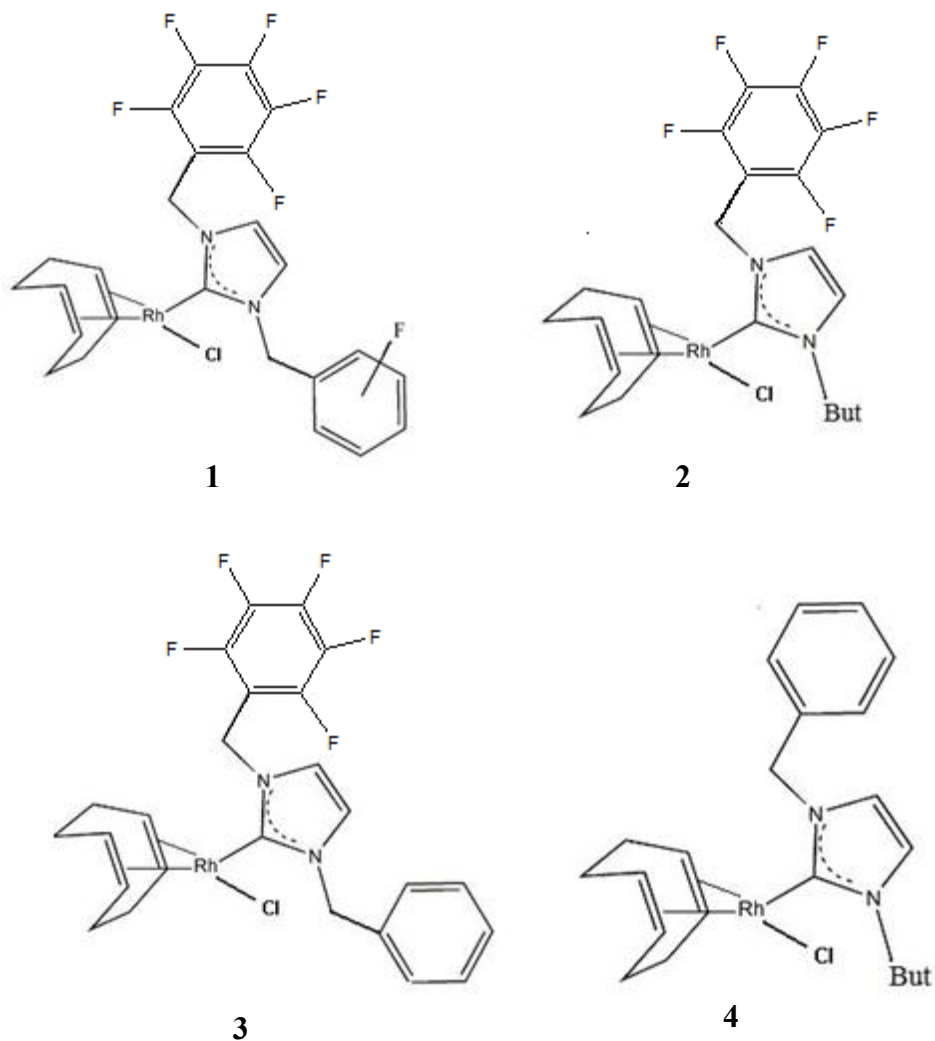
### 3.1 Reacción general

El efecto de las interacciones ligante-substrato se estudió sobre la hidrosililación de 1-fenilprop-2-in-1-ol con trietilsilano que se presenta en la **Ecuación 3.1**



Donde los catalizadores empleados son (**Figura 3.1.**):

- 1,5-ciclooctadieno cloro 1,3-bis(pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I)  
(Catalizador **1**)
- 1,5-ciclooctadieno cloro 1-butil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I)  
(Catalizador **2**)
- 1,5-ciclooctadieno cloro 1-bencil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I)  
(Catalizador **3**)
- 1,5-ciclooctadieno cloro 1-bencil-3-butylimidazolilideno rodio (I)  
(Catalizador **4**)



**Figura 3.1** Catalizadores empleados en este trabajo

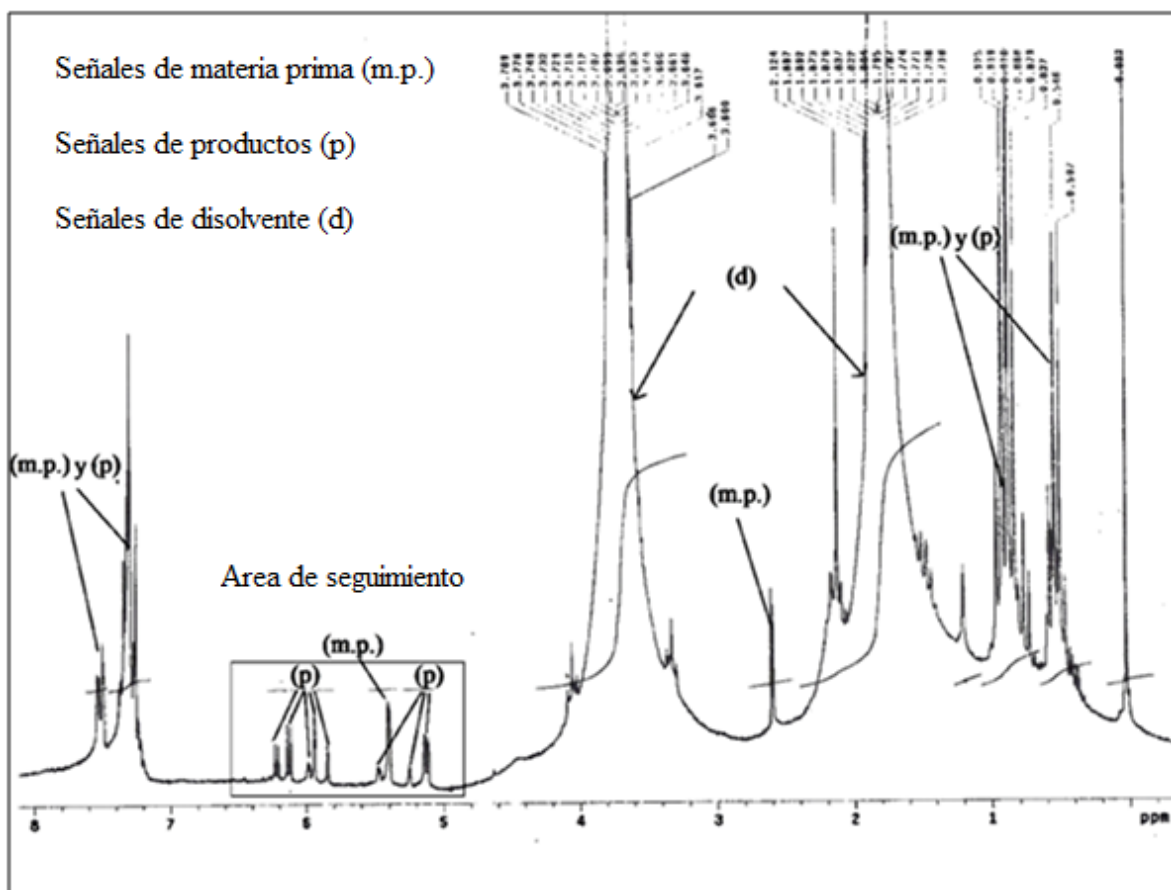
## 2.2 Seguimiento de la reacción

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica empleada principalmente en la elucidación de estructuras moleculares. En la catálisis es una herramienta importante para identificar los productos de la reacción, determinar la proporción en que son formados y el rendimiento de las reacciones.

El transcurso de cada una de las reacciones catalíticas estudiadas se realizó por medio de resonancia magnética de protón (RMN  $^1\text{H}$ ) utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como

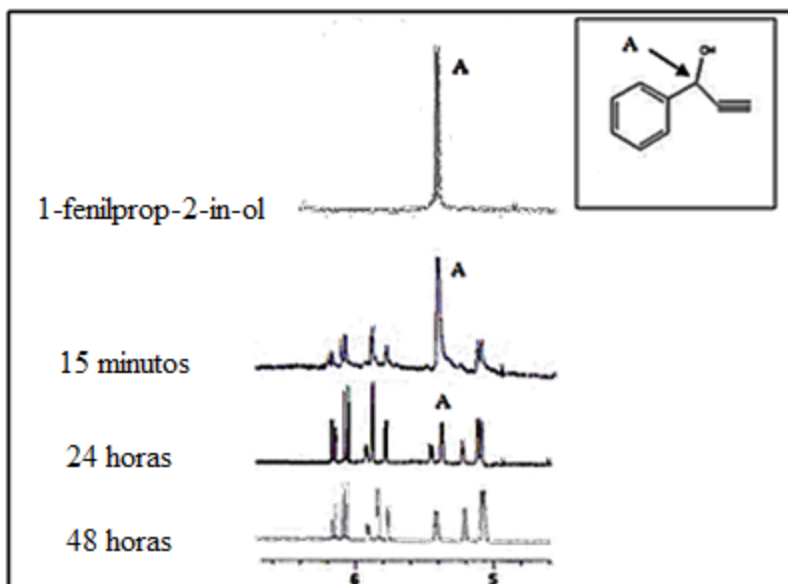
disolvente a temperatura ambiente. Para esto, se tomaron muestras bajo atmósfera de nitrógeno de la mezcla de reacción a diferentes tiempos después de 15 min, 1 h 30 min, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 36 h, 48 h y 72 h de reflujo, las muestras fueron enfriadas hasta la temperatura ambiente con lo que la reacción se interrumpió y posteriormente se obtuvo el correspondiente espectro en cada caso.

Para establecer una estrategia de seguimiento se identificaron las señales de la materia prima. De acuerdo a la información reportada en la literatura<sup>38</sup> el trietilsilano presenta las siguientes señales de RMN <sup>1</sup>H empleando cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>): 0.8 ppm (3CH<sub>2</sub>), 1.0 ppm (3CH<sub>3</sub>) y 3.7 ppm (Si-H). Por otro lado, el espectro de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) del alcohol propargílico se obtuvo en la FES Cuautitlán mostrando las siguientes señales: 2.65 ppm (C-H alquino), 2.80 ppm (OH), 5.37 ppm (1H bencilo), 7.3-7.7 ppm (5H aromáticos del fenilo). Con base a esta información y para evitar interferencia de las señales del disolvente, se estableció el intervalo de desplazamiento químico comprendido entre 5 a 6.5 ppm como el más adecuado para realizar el seguimiento. La **Figura 3.2** se muestra un ejemplo del espectro de RMN de <sup>1</sup>H de una muestra tomada a 15 minutos catalizada con el complejo **1** donde se ilustra el área de seguimiento. Aquí se observa que en el intervalo de seguimiento las señales de la materia prima (m.p.) y productos (p) no se traslapan y las señales del disolvente (d) no interfieren.



**Figura 3.2** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de una muestra catalizada con el complejo **1**

En la **Figura 3.3** se muestra el intervalo de seguimiento de la reacción catalizada con el complejo **3** a tres diferentes tiempos como ejemplo representativo. La señal marcada con A corresponde al hidrógeno del carbono bencílico del 1-fenilprop-2-in-1-ol (5.37 ppm). Desde los 15 minutos de reflujo se observa la aparición de las señales de los productos (señales diferentes a la materia prima) indicando que la reacción ha comenzado. En el transcurso de la reacción la intensidad de la señal del alcohol disminuye hasta su completa desaparición, momento en que se considera que la reacción ha terminado y solo se observan las señales de los productos. (Espectro de 48 h de la **Figura 3.3**)



**Figura 3.3** Espectros RMN de  $^1\text{H}$  del área de seguimiento a diferentes tiempos

En el anexo se presentan los espectros de RMN  $^1\text{H}$  completos para el seguimiento de una de las reacciones en estudio.

### 2.3 Análisis de productos

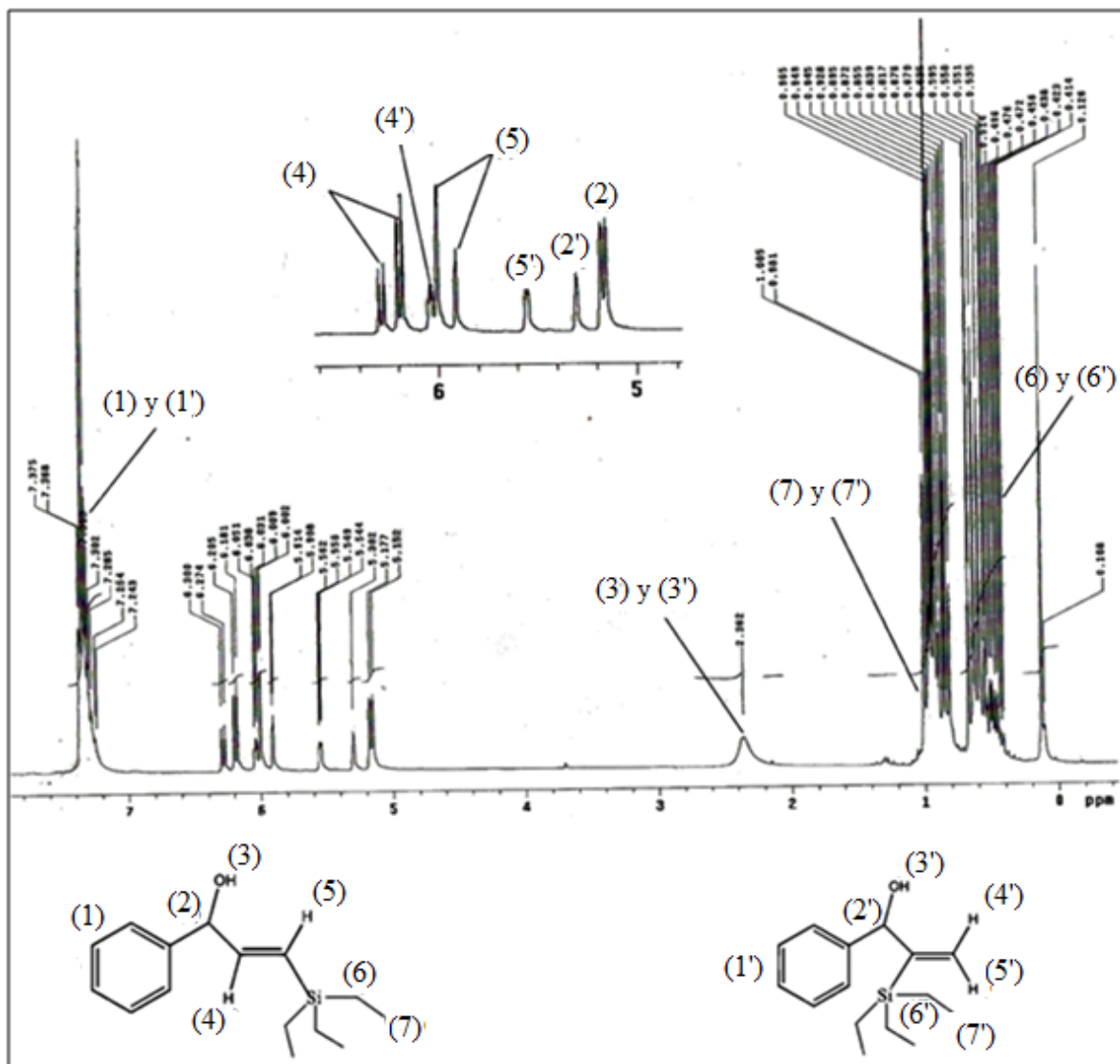
Los productos fueron analizados como mezcla después de separarlos del medio de reacción. Esta separación se realizó por medio de la técnica de cromatografía de columna utilizando sílica-gel y una mezcla acetona-hexano 1:10 como eluyente.

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) reportadas por Ryo Takeuchi *et al.*<sup>29</sup> (**Tabla 3.1**) fueron comparadas con los resultados obtenidos en este trabajo para la identificación de los isómeros. El análisis mostró que en todas las reacciones estudiadas, los isómeros generados fueron el E y el *gem*. En la **Figura 3.4** se muestra la asignación de señales para los productos.

**Tabla 3.1** Desplazamientos de RMN para los productos reportados por Takeuchi *et al.*<sup>29</sup>

Isómero	$\delta$ RMN de $^1\text{H}$ en ppm
<b>E</b>	0.58 (q, 6H, J= 7.9 Hz), 0.93 (t, 9H, J= 7.9 Hz), 2.05 (br, 1H), 5.18 (dd, 1H, J= 5, 1.3 Hz), 5.94 (dd, 1H, J= 19.1, 1.3 Hz), 6.22 (dd, 1H, J= 19.1, 5 Hz), 7.95-7.35 (m, 5H)
<b>Z</b>	0.58 (q, 6H, J= 7.9 Hz), 0.93 (t, 9H, J= 7.9 Hz), 2.05 (br, 1H), 5.18 (dd, 1H, J= 5, 1.3 Hz), 5.7(dd, 1H, J= 13.9, 0.7 Hz), 6.52 (dd, 1H, J= 13.9, 8.9 Hz), 7.95-7.35 (m, 5H)
<b>gem</b>	0.58 (q, 6H, J= 7.9 Hz), 0.93 (t, 9H, J= 7.9 Hz), 2.05 (br, 1H), 5.18 (dd, 1H, J= 5, 1.3 Hz), 5.53 (dd, 1H, J= 2.6, 1.3Hz), 6.00 (dd, 1H, J= 2.6, 1.6 Hz) 7.95-7.35 (m, 5H)





**Figura 3.4** Espectro RMN de  $^1\text{H}$  con asignación de señales

Para el caso I se calcularon integrales ligeramente más altas que las esperadas para las señales asignadas del etilo del grupo sililo (**Figura 3.4**). Esto se atribuye a la formación del hexaetildisiloxano ( $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{OSi}_2$ ) debido a que ambas señales de los grupos etilo de estos compuestos aparecen en un mismo desplazamiento químico. Sin embargo, en las reacciones del caso II no se observó la formación de éste.

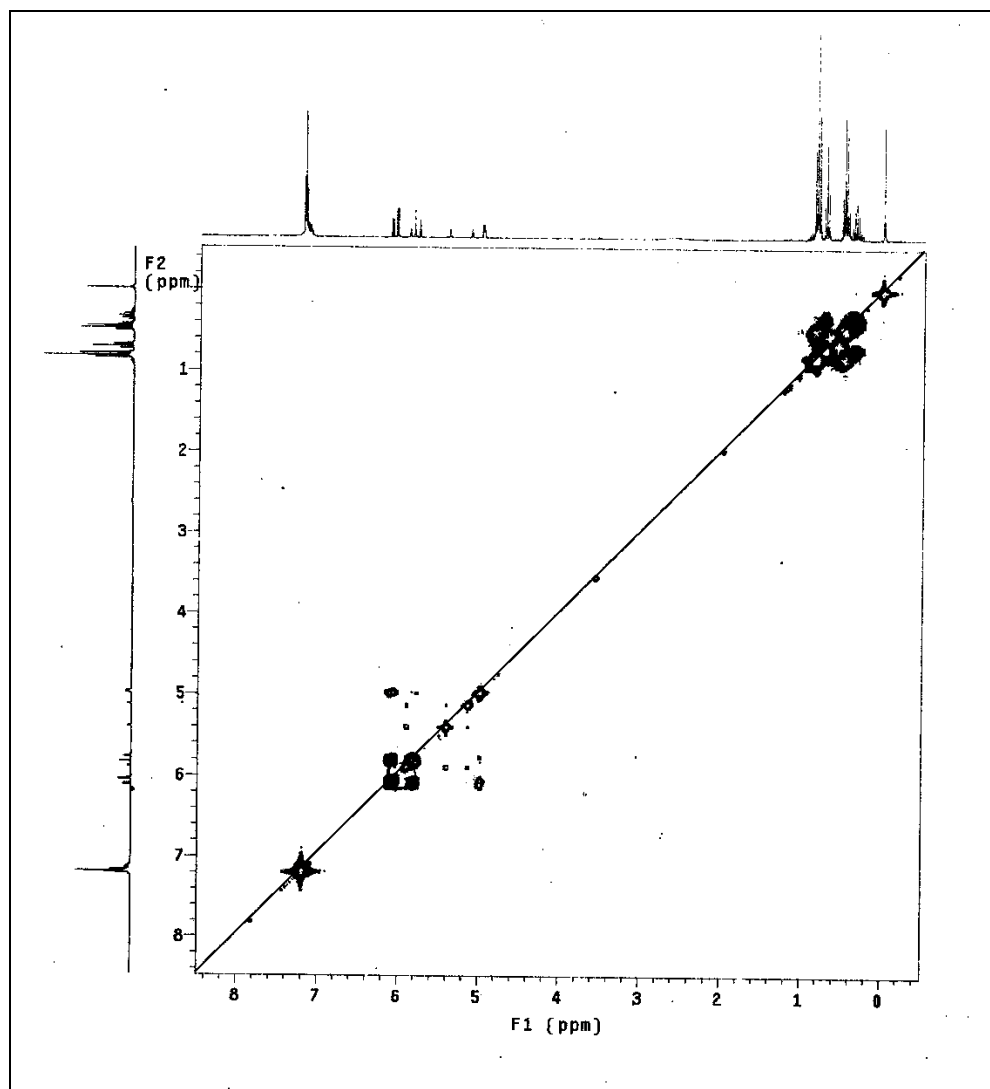
### 3.3.1. Experimento RMN de correlación homonuclear (COSY)

La espectroscopía de correlación es uno de las diversas técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear bidimensional. El COSY (*Correlation Spectroscopy*) permite la correlación de núcleos que tienen acoplamientos escalares en una molécula. En el caso del COSY, el acoplamiento es homonuclear, es decir, se produce entre núcleos de la misma especie isotópica<sup>39</sup>.

Los experimentos bidimensionales involucran una serie de experimentos en una dimensión. Cada experimento consiste en una secuencia de pulsos de radio frecuencia con periodos de retraso entre ellos cuya duración se va incrementando entre dos pulsos de 90°. La secuencia de pulsos se repite un cierto número de veces adquiriéndose una FID (*Free Induction Decay* caída libre de la inducción) en cada ocasión. La FID es una señal oscilante que contiene todas las señales del espectro y decae hasta hacerse cero. Si la secuencia de pulsos tiene un tiempo de espera considerable, el experimento tendrá dos dimensiones y si tiene dos será de tres dimensiones.

En el espectro generado se puede observar una sucesión de señales dispuestas en diagonal. Estas son generadas a partir del acoplamiento de los núcleos consigo mismo. La información valiosa se encuentra fuera de esta diagonal donde se pueden observar acoplamientos con otros núcleos de la misma molécula.

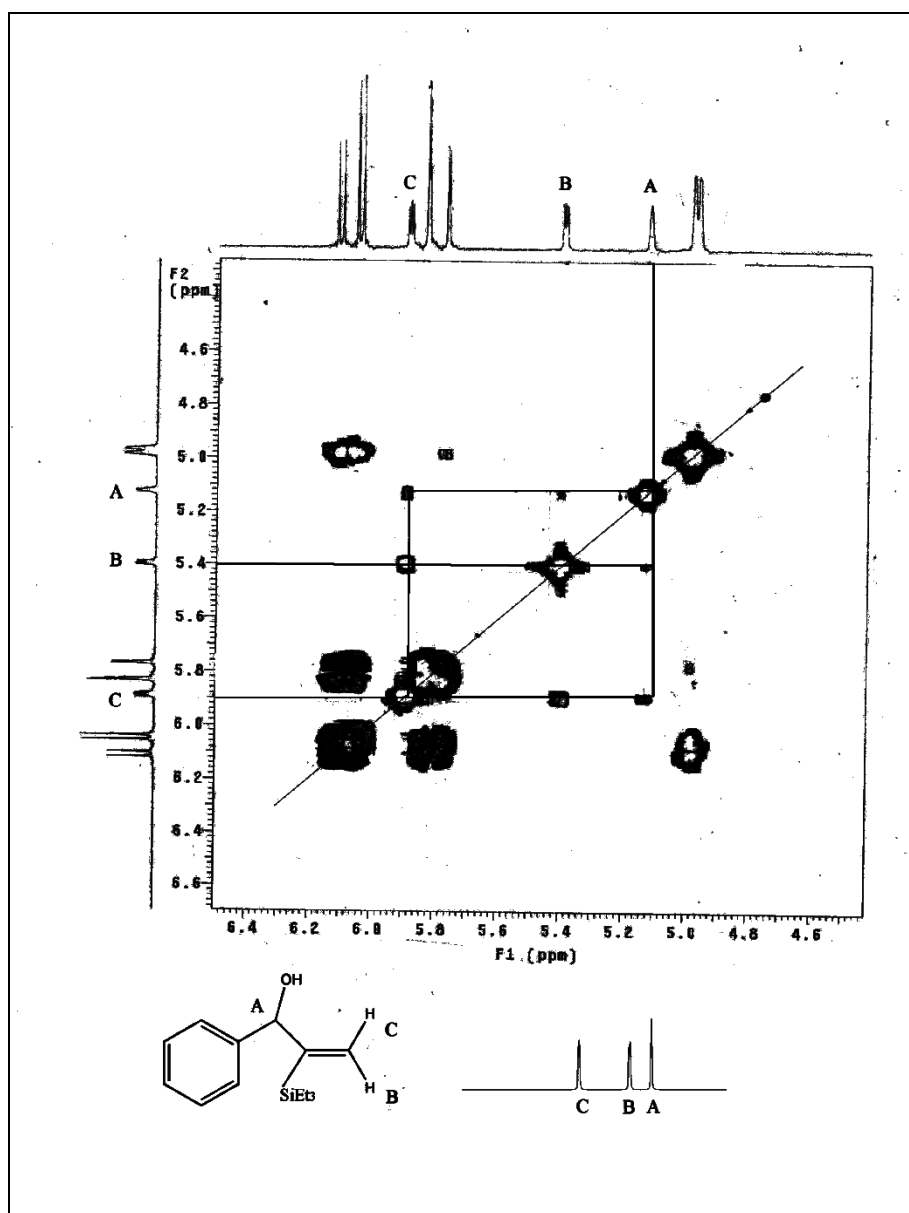
En la **Figura 3.5** se muestra el espectro de correlación obtenido de la mezcla de isómeros.



**Figura 3.5** Espectro COSY para la mezcla de isómeros

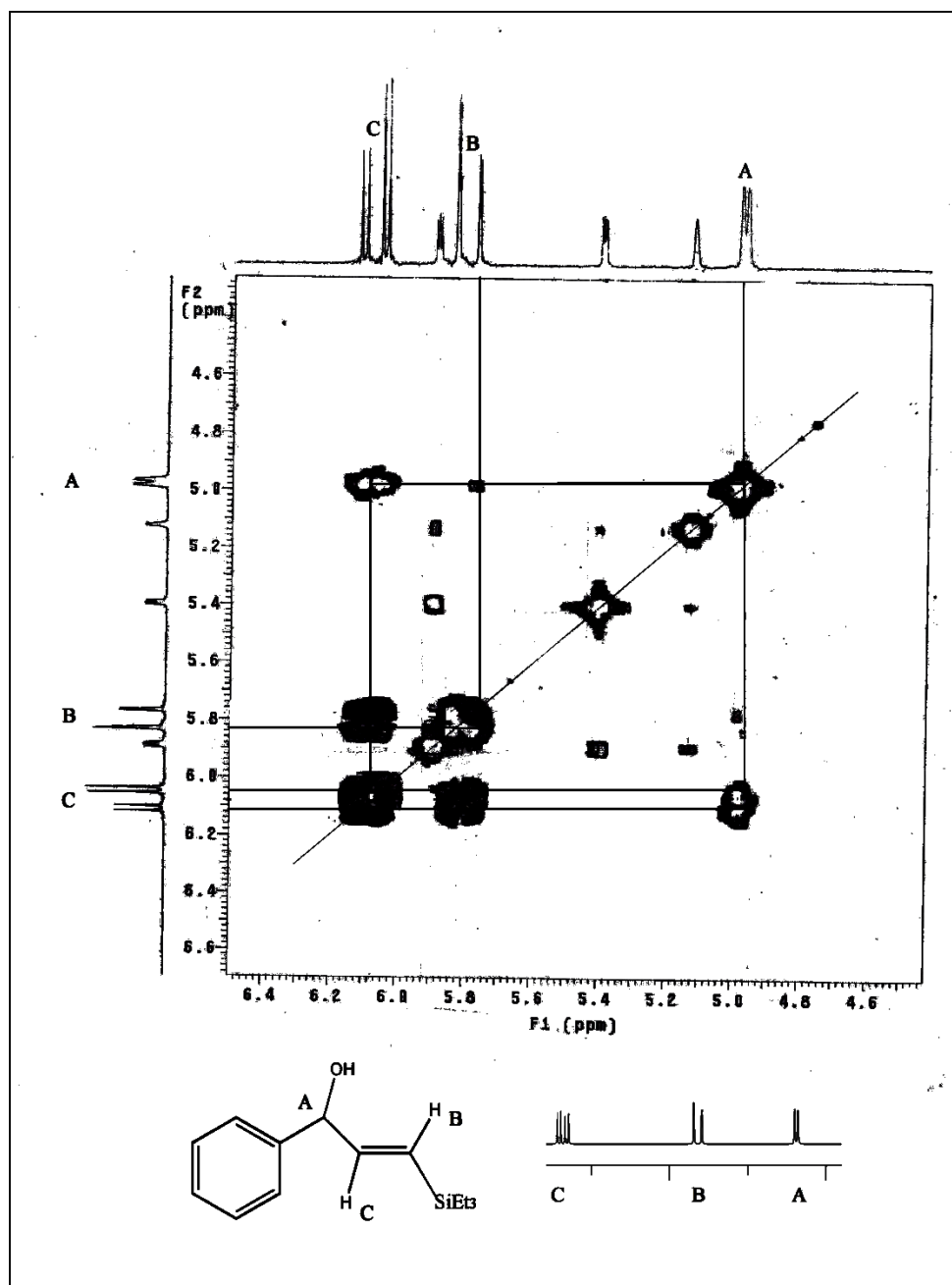
Debido a que los isómeros *E* y *gem* fueron analizados como mezcla, el experimento de correlación fue una herramienta de gran utilidad porque confirmó la asignación de señales que se llevó a cabo anteriormente permitiendo diferenciar claramente las señales de los dos isómeros. Debido a que en todas las reacciones se obtuvieron los mismos productos el experimento se realizó solo una vez.

El intervalo de desplazamiento químico de mayor relevancia es el comprendido entre 5 a 6.5 ppm porque aquí se aprecian mejor las señales de cada isómero. En la **Figura 3.6** se indican los acoplamientos entre los protones del isómero *gem*. Por lo que deducimos que las señales en: 5.18 ppm (A), 5.4 ppm (B) y 5.9 ppm (C) pertenecen al isómero *gem*.



**Figura 3.6** Espectro COSY para el isómero *gem* en el área de interés

Los acoplamientos del isómero E se presentan en la **Figura 3.7**. De este espectro es posible asignar las señales 5.00 ppm (A), 5.80 ppm (B) y 6.22 ppm (C) al isómero E.



**Figura 3.7** Espectro COSY para el isómero E en el área de interés

### 3.3.2 Estudio por cromatografía de gases-espectrometría de masas

La cromatografía de gases es una técnica que tiene el propósito de conseguir la separación de mezclas complejas<sup>40</sup>. Sin embargo, una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato del que se dispone para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de las correspondientes fracciones. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca.

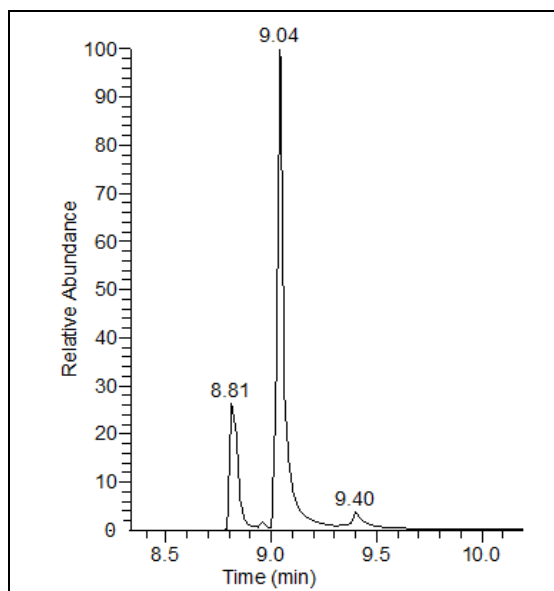
Por otra parte, la espectrometría de masas puede ayudar a identificar cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada uno.

Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, cromatografía de gases y espectrometría de masas da lugar a una técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

En la técnica de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM), la mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En la **Figura 3.8** se muestra el cromatograma obtenido para una de las mezclas de productos en un experimento de hidrosililación utilizando el catalizador **3**. Aquí se observa la presencia de tres fracciones con los tiempos de retención de 9.40, 9.04 y 8.81 minutos. La primera con ión molecular  $m/z = 245$  corresponde al disiloxano que se formó en las reacciones del caso I. La segunda y tercera pertenecen a los isómeros con el ión molecular  $[C_{15}H_{24}OSi]^+$   $m/z = 247$ . Para asignar estas fracciones del cromatograma se utilizó la información de los espectros de RMN como apoyo donde se observa una relación 3:1 para

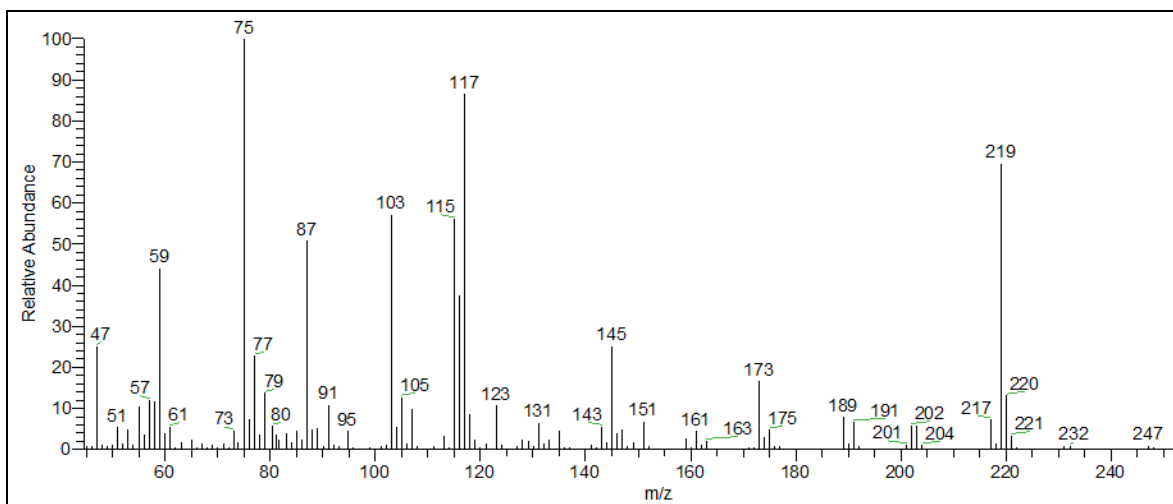
los isómeros E:*gem*. En el análisis de gases-masas se encontró la misma relación. La fracción detectada en el tiempo 8.81 min presentó una abundancia relativa de 22.11% y la de 9.04 min con abundancia de 76%. De esa manera, la fracción más abundante corresponde al isómero E y la menos abundante al isómero *gem*. A continuación se explicarán cada una de las fracciones.



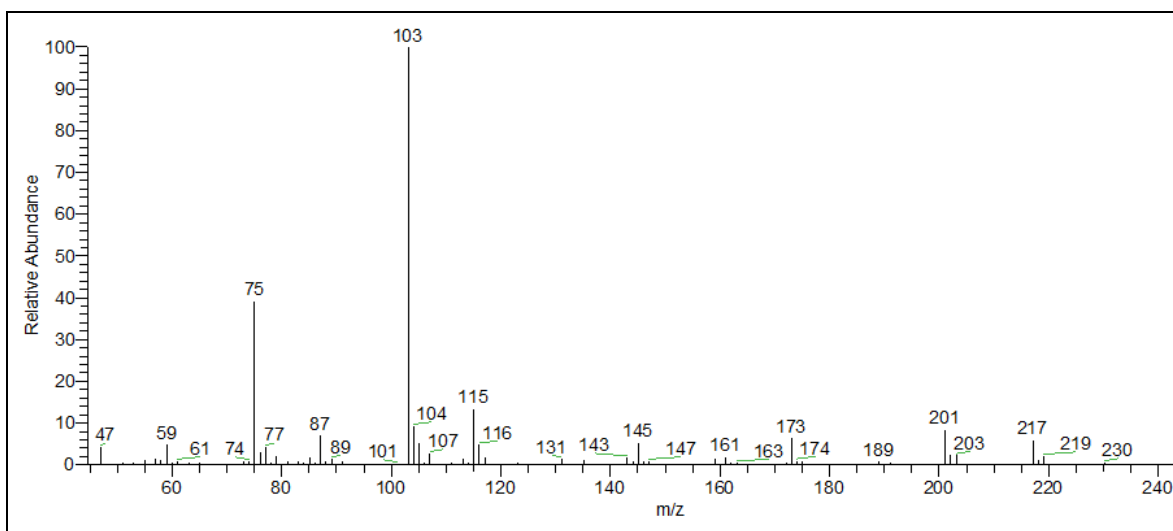
**Figura 3.8** Cromatograma para la mezcla de productos

Las **Figuras 3.9** y **3.10** muestran los espectros de masas para los isómeros E y *gem* respectivamente. El ión molecular  $[M^+]$   $m/z = 247$  sólo puede apreciarse en el espectro del isómero E con una abundancia relativa muy baja. Sin embargo, en el caso del espectro del isómero *gem* no se aprecia debido probablemente a la inestabilidad del fragmento.

La distribución isotópica de las señales más intensas coincide con la calculada teóricamente para los fragmentos propuestos, lo cual nos indica que la asignación es correcta. En la **Figura 3.11** se aprecia un ejemplo de la comparación entre la distribución isotópica obtenida con la calculada para dos fragmentos del isómero E. Sin embargo, en algunas ocasiones la intensidad es tan baja que no fue posible compararlas con su distribución isotópica. La formación de picos con baja abundancia relativa es debida principalmente a la baja estabilidad de los fragmentos formados.

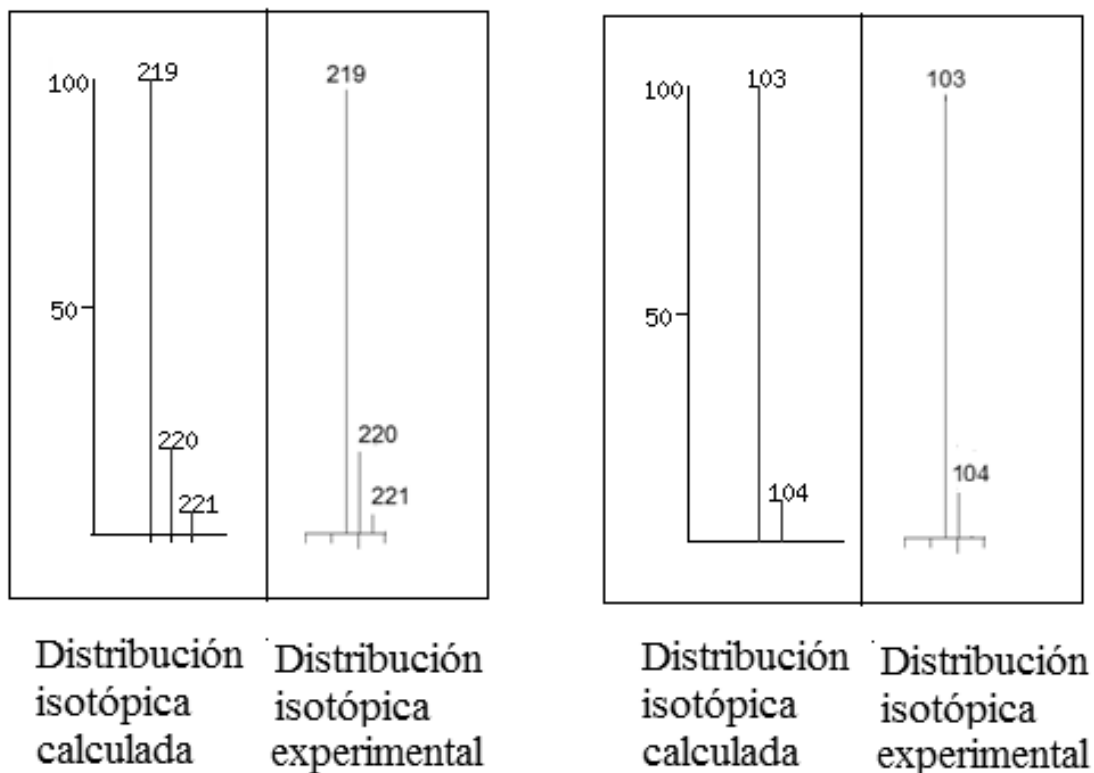


**Figura 3.9** Espectro de masas del isómero E



**Figura 3.10** Espectro de masas del isómero *gem*

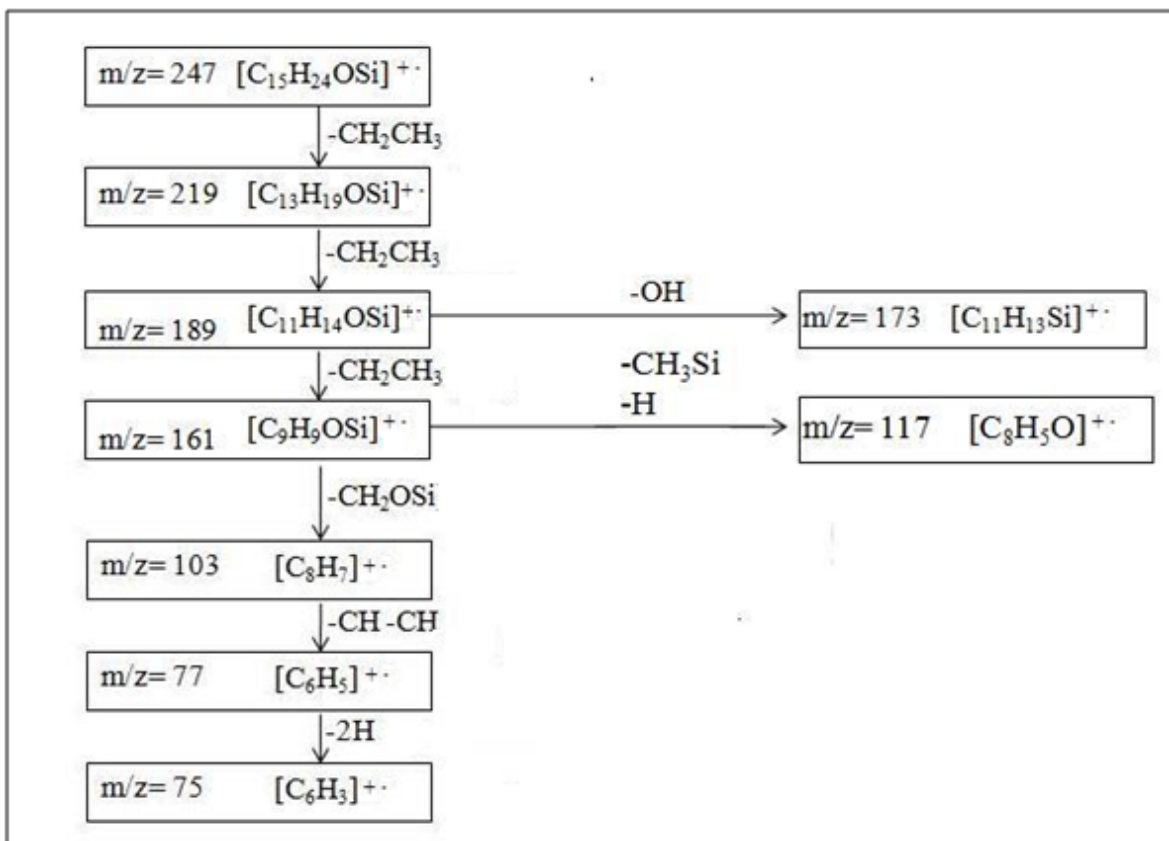




**Figura 3.11** Ejemplo de la comparación con la distribución isotópica calculada para dos fragmentos del isómero E.

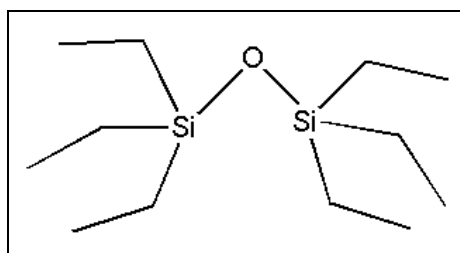
Con la información de los espectros de masas y el cálculo teórico de la distribución isotópica de algunos fragmentos con la ayuda del software *isotope distribution calculator* desarrollado por *Scientific Instruments Services*<sup>41</sup>, fue posible asignar y proponer una fragmentación para el isómero E que se muestra en la **Figura 3.12**.

Para el isómero *gem* se asignaron los siguientes fragmentos:  $m/z = 217$   $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{OSi}]^+$ ;  $m/z = 201$   $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{Si}]^+$ ;  $m/z = 173$   $[\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Si}]^+$ ;  $m/z = 115$   $[\text{C}_9\text{H}_7]^+$ ;  $m/z = 103$   $[\text{C}_8\text{H}_7]^+$ ;  $m/z = 77$   $[\text{C}_6\text{H}_5]^+$  y  $m/z = 75$   $[\text{C}_6\text{H}_3]^+$



**Figura 3.12** Patrón de fragmentación del isómero E

El pico cromatográfico de 9.40 min generó el espectro de masas mostrado en la **Figura 3.13**. En él se observa el ión molecular con  $m/z=245$  así como el pico base  $[C_{10}H_{25}OSi_2]^+$  que corresponde al hexaetildisiloxano (**Figura 3.14**). En la **Figura 3.15** se observa la fragmentación. El estudio de cromatografía de gases-espectrometría de masas fue útil al proveer de información que confirmara la identidad del disiloxano que se formó en algunas reacciones.



**Figura 3.14** Estructura del hexaetildisiloxano

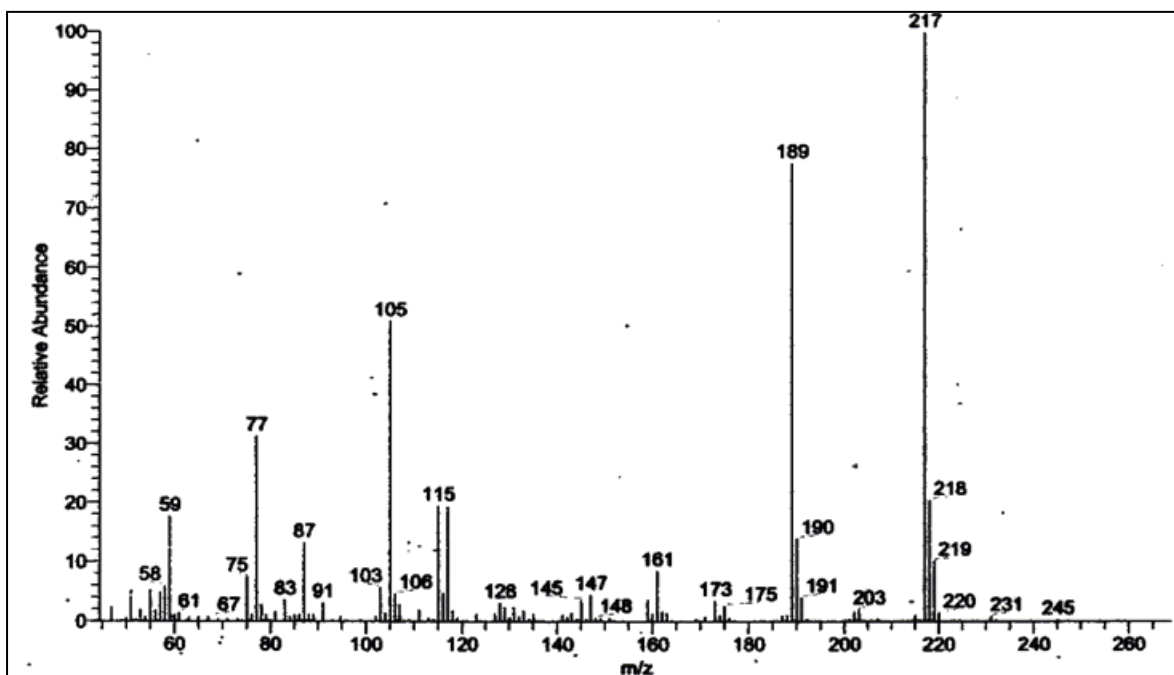


Figura 3.13 Espectro de masas (IE) del disiloxano

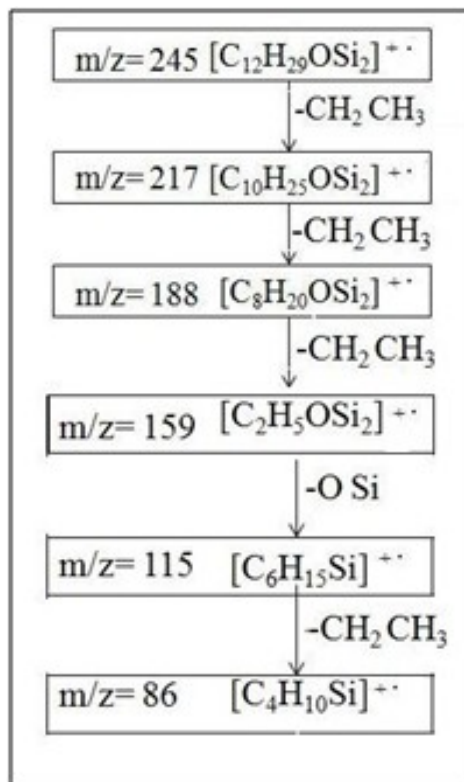
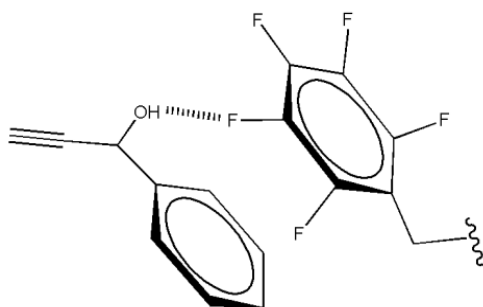


Figura 3.15 Patrón de fragmentación propuesto para el disiloxano.

### 3.4 Análisis general de actividad catalítica

En esta sección se presentan los resultados de la actividad catalítica para los cuatro catalizadores en los dos casos estudiados así como la evaluación de las interacciones ligante-substrato.

Los catalizadores con *N*-sustituyentes fluorados empleados en este trabajo tienen el objetivo de promover interacciones del tipo puente de hidrógeno entre los átomos de flúor del catalizador y el grupo OH del sustrato (**Figura 3.16**).



**Figura 3.16** Interacción del sustrato con el catalizador por puente de hidrógeno

El reconocimiento molecular se basa en estas interacciones ligante-substrato y para determinar si un sistema catalítico presenta reconocimiento molecular se evalúan cambios de selectividad, tiempo de reacción y rendimiento. Así mismo, se utiliza el TON (*Turnover Number*) y el TOF (*Turnover Frequency*).<sup>42</sup>

El TON determina el número de moles de sustrato que un mol de catalizador puede convertir antes de llegar a ser inactivo y se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{TON} = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de catalizador utilizado}}$$

El TOF es el TON en función del tiempo de reacción y se calcula dividiendo el valor del TON entre el tiempo en horas.

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{\text{No.de horas de reacción}}$$

### 3.4.1 Caso I. Hidrosililación sin aditivo.

La **Tabla 3.2** muestra los resultados de la serie de reacciones de hidrosililación de 1-fenilprop-2-in-1-ol con trietilsilano. Es importante mencionar que todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado. Aquí se observa que el catalizador **3** (*N*-bencil-pentafluorobencil) y el catalizador sin grupo de reconocimiento molecular **4** (*N*-bencil-butil) presentan los mejores resultados en cuanto a rendimiento y selectividad teniendo el catalizador fluorado el mejor tiempo de reacción. Sin embargo, estos resultados no pueden atribuirse a una interacción del grupo pentafluorobencilo con el substrato porque, como puede observarse, los resultados del catalizador no fluorado **4** son muy similares a los del catalizador **3** y además, resultan mejores que los resultados utilizando los catalizadores fluorados **1** y **2**.

**Tabla 3.2** Resultados de catálisis sin aditivo

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Proporción de productos (%)		
			<i>E</i>	<i>gem</i>	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> OSi <sub>2</sub>
<b>1</b>	72	85	62.3	31.2	6.5 ±1.5
<b>2</b>	72	70	58.9 ±0.67*	29.4± 0.67*	11.6±2.5
<b>3</b>	32 ± 11.31	100	71.2	24.5	4.3 ±3.2
<b>4</b>	51±15.5	100	70	23.8	6.2 ±5.6

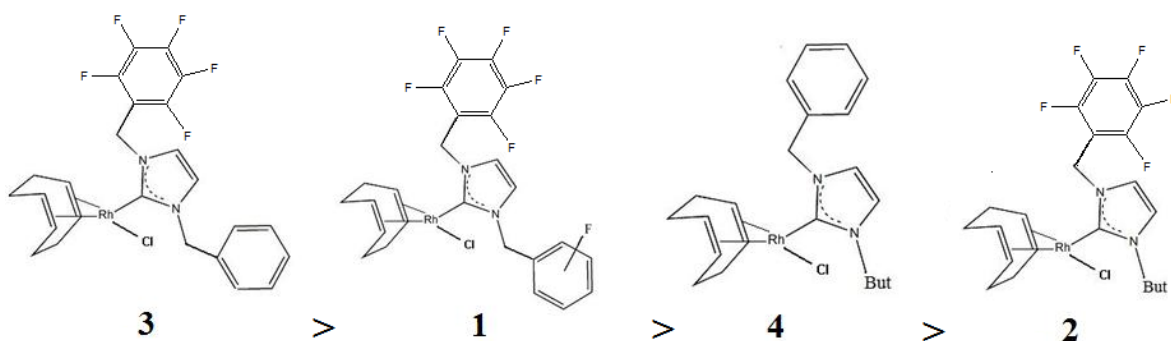
\* Desviación estándar.

Asimismo, se calculó el TOF para 32 horas (tiempo promedio de las tres repeticiones) de reacción tomando en cuenta que en ese tiempo el catalizador **3** llega a 100% de rendimiento. Los datos de rendimiento se obtuvieron por interpolación entre los datos de los tiempos experimentales de 24 y 36 h. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.3**. Posteriormente, con la información del TOF, se construyó una escala para ilustrar la tendencia que siguen los catalizadores (**Figura 3.17**). Al comparar los resultados del TOF se observa que no se presentan en función a los sustituyentes pentafluorobencilo. Aunque el catalizador **3** fluorado muestra los mejores resultados, la tendencia no continúa cuando el

catalizador sin grupo de reconocimiento arroja un mejor resultado que uno de los catalizadores fluorados (catalizador **2**). Esto sugiere que las interacciones ligante-substrato entre el grupo pentafluorobencilo y el alcohol no producen un efecto considerable en la catálisis.

**Tabla 3.3** Resultados del TOF en 32h de reacción sin aditivo

Catalizador	1	2	3	4
TOF (h <sup>-1</sup> )	2.65	2.18	3.12	2.5



**Figura 3.17** Escala relativa de actividad de acuerdo al TOF en 32h de reacción

Como análisis complementario sobre el tiempo y rendimiento de reacción se realizó un estudio gradual del rendimiento promedio a partir de las muestras que fueron tomadas a lo largo de las 72 horas de reflujo que se muestra en la **Tabla 3.4**. De este análisis se concluyó que las reacciones catalizadas con los complejos **1** y **2** se detienen pasadas 12 horas de reflujo.

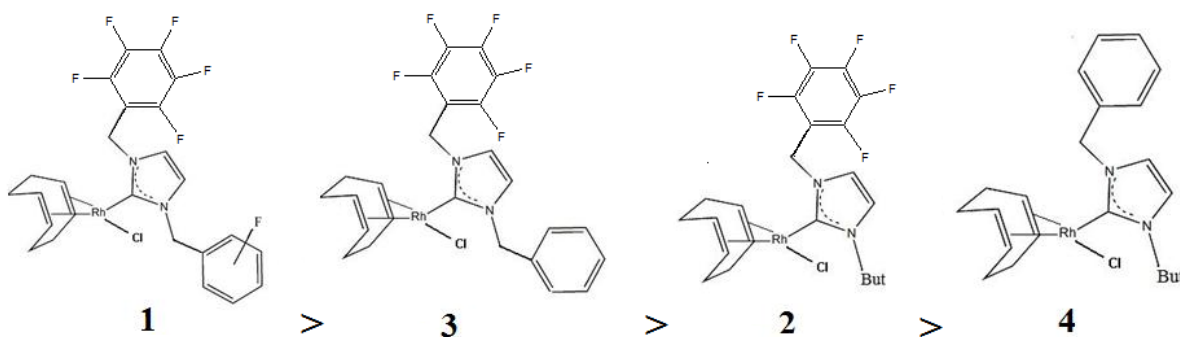
**Tabla 3.4** Análisis de rendimiento

Tiempo (h)	Rendimiento (%)			
	Catalizador 1	Catalizador 2	Catalizador 3	Catalizador 4
1.5	40	30	50	30
4	60	40	60	50
12	85	70	80	70
24	85	70	85	70
32	85	70	100	80
36	85	70		80
48	85	70		85
51	85	70		100
60	85	70		
72	85	70		

Debido a que las reacciones catalizadas con los complejos **1** y **2** se detienen al cumplir 12 horas, se realizó el cálculo del TOF para este tiempo de reacción para determinar posibles cambios en la tendencia de la actividad catalítica. Los resultados de la **Tabla 3.5** muestran que el catalizador con dos sustituyentes fluorados tiene la mejor actividad catalítica desplazando al catalizador **4** (**Figura 3.18**). Así mismo, el catalizador no fluorado presenta la menor actividad mostrando una tendencia favorable en los resultados catalíticos de los complejos con el grupo pentafluorobencilo.

**Tabla 3.5** Resultados del TOF para 12 h de reacción

Catalizador	1	2	3	4
TOF (h <sup>-1</sup> )	7.08	5.83	6.66	5.67

**Figura 3.18** Escala relativa de actividad de acuerdo al TOF en 12h de reacción

### 3.4.2 Caso II. Hidrosililación con aditivo

Se adicionó tetrafluoroborato de sodio ( $\text{NaBF}_4$ ) como aditivo a la serie del caso I con el objetivo de obtener un sistema de puente de hidrógeno asistido por carga, que permitiera incrementar las interacciones ligante-substrato. Se agregó la sal en concentraciones mayores de 2, 10 y 20 veces al número de moles ( $n$ ) del catalizador. Las reacciones para este caso fueron llevadas a cabo por duplicado.

Para los catalizadores **2** y **4** se realizaron pruebas con las tres concentraciones de  $\text{NaBF}_4$  para comparar los resultados de un catalizador fluorado con el no fluorado. En el caso de los catalizadores **1** y **4** sólo se estudiaron reacciones con la concentración más baja y más alta debido a que ambos son fluorados y dos condiciones son suficientes para identificar cambios en los resultados catalíticos. En la **Tabla 3.6** se presentan los resultados.

**Tabla 3.6** Resultados de la hidrosililación adicionando  $\text{NaBF}_4$

Catalizador	$\text{NaBF}_4$	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)	Proporción de productos (%)	
				E	<i>gem</i>
<b>1</b>	$2n$	$37 \pm 12^*$	100	$70.8 \pm 4.2^*$	$29.2 \pm 4.2^*$
	$20n$	48	100	$70.8 \pm 4.2^*$	$29.2 \pm 4.2^*$
<b>2</b>	$2n$	72	$86 \pm 14^*$	$69 \pm 2.45^*$	$30.9 \pm 2.4^*$
	$10n$	72	$65 \pm 1^*$	$70.8 \pm 4.2^*$	$29.2 \pm 4.2^*$
	$20n$	$60 \pm 12^*$	$83.5 \pm 16.5^*$	$65.75 \pm 5.75^*$	$34.25 \pm 5.75^*$
<b>3</b>	$2n$	72	70	66.6	33.3
	$20n$	72	$83.5 \pm 16.5^*$	66.6	33.3
<b>4</b>	$2n$	$48 \pm 24^*$	100	$58.3 \pm 8.3^*$	$41.65 \pm 8.3^*$
	$10n$	72	70	$73.25 \pm 1.75^*$	$26.75 \pm 1.75^*$
	$20n$	$48 \pm 24^*$	100	$65.75 \pm 5.75^*$	$34.25 \pm 5.75^*$

\* Desviación estándar.  
 $n$  = moles de catalizador.



Los resultados muestran que los isómeros E y *gem* son producidos igual que en el caso I. Aunque el catalizador **1** (*N*-pentafluorobencilo-pentafluorobencilo) mejoró en términos de rendimiento y tiempo de reacción, los resultados en general no muestran una orientación a mejorar la selectividad de la reacción utilizando los catalizadores con el grupo pentafluorobencilo. Así, este análisis indica que la implementación de un medio iónico en la hidrosililación no favorece las interacciones ligante-substrato a través del grupo pentafluorobencilo. Adicionalmente, la gran desviación estándar reflejada principalmente en el tiempo de reacción indica que la adición de una sal desestabiliza el sistema catalítico reflejándose en una falta de reproducibilidad de los experimentos lo cual indica que un medio iónico es contraproducente.

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 4.1 Conclusiones

- En la hidrosililación de 1-fenilprop-2-in-1-ol, se concluye que no se lleva a cabo un reconocimiento molecular esperado entre el grupo pentafluorobencilo de los catalizadores y el grupo OH del sustrato debido a que los resultados del catalizador control resultaron similares a los obtenidos con los catalizadores con grupo de reconocimiento molecular.
- La implementación de un medio iónico, agregando una sal de tetrafluoroborato, no provoca cambios orientados a mejorar los resultados catalíticos utilizando catalizadores fluorados, con lo que se concluye que la implementación de un medio iónico no incrementa las interacciones entre el ligante y el sustrato.

### 4.2 Perspectivas

- Se propone continuar el estudio de hidrosililación del alcohol propargílico con el objetivo de optimizar el sistema catalítico en busca de promover las interacciones ligante-sustrato. Se recomienda centrar el estudio en las primeras 12 horas de reacción donde el sistema presenta una tendencia al reconocimiento molecular basado en los rendimientos de las reacciones.
- Es necesario probar el sistema catalítico con otros derivados del alcohol propargílico para esclarecer el efecto de las propiedades estéricas y electrónicas sobre la actividad catalítica.
- Finalmente, un modelaje teórico de los catalizadores será de utilidad para comprender el comportamiento de los sistemas catalíticos que se evalúen experimentalmente

# REFERENCIAS

1. S. Das, Christopher D. Incarvito, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig. *Science*. **2006**, *312*, 1941-1943.
2. a) O. Elizalde, G. Rivera. 44° Congreso Mexicano de Química y 28° Congreso Nacional de Educación Química. *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2009**, *3*, 253.  
b) I. Montiel, G. Rivera. 42° Congreso Mexicano de Química y 26° Congreso Nacional de Educación Química. *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2007**, *1*, 143.  
c) O. Elizalde. Reporte de servicio social del programa: Síntesis de compuestos inorgánicos y organometálicos para usos catalíticos. Diciembre del 2010.
3. C.M. Crudden, D. P. Allen. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247–2273.
4. M.V. Jiménez, J.J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, V. Gierz, F.J. Lahoz, L. A. Oro. *Organometallics* **2008**, *27*, 224–234.
5. P. Frémont, N. Marion, S. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862-892.
6. L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak. *Z. Anorg. Chem.* **1925**, *148*, 37-42.
7. A. Burke, L. Balch, J. H. Enemark. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2555–2557.
8. H.W. Wanzlick. *Angew Chem Int Ed.* **1962**, *1*, 75-80.
9. W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
10. A. Igau, H. Grutzmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6466.
11. A.J. Arduengo, R.L. Harlow, M. Kline. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
12. S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
13. C.S.J. Cazin. *Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*. Springer, London. **2010**, p. 2-4.
14. N. M. Lee, C. Hu. *Organometallics*. **2004**, *23*, 976-983.
15. X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer. *Organometallics*. **2004**, *23*, 755-764.
16. N.M Scott, R. Dorta, E.D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S.P. Nolan. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516-3526.
17. L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*,

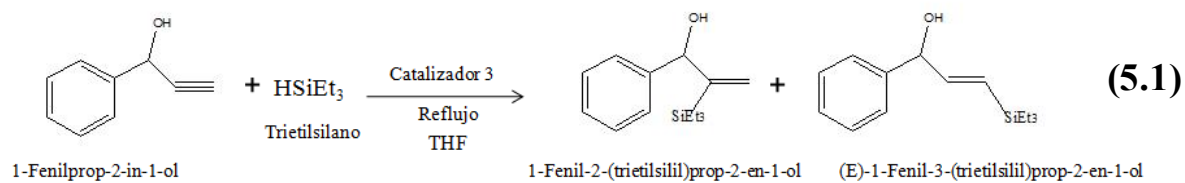
5407–5413.

18. R. Chauvin, Y. Canac, A. Baceiredo. *Transition Metal Complexes of Neutral  $\eta^1$ -Carbon Ligands*. Springer Verlag Heidelberg **2010**, p 104-106.
19. H.W. Wanzlick, H.J. Shöner. *Angew Chem Int Ed.* **1968**, 7, 141-144  
K. Ofele. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42-43.
20. H.M.J. Wang, I.J.B. Lin, *Organometallics.* **1998**, 17, 972-976.
21. A.R. Chianese, X. Li, M.C. Janzen, J.W. Faller, R.H. Crabtree. *Organometallics* **2003**, 22, 1663–1667.
22. M. Scholl, S. Ding, C. Lee, R. Grubbs. *Org. Lett.* **1999**, 1, 953-956.
23. B. Marciniec. *Hydrosilylation: a comprehensive review on recent advances*. John Wiley and Sons, New York, **2000**, p. 9.
24. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 79, 974–979.
25. a) M.A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, **2000**, p. 104.  
b) R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2000**, p. 56.
26. (a) E.W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*. Butterworth, London, **1981**, p. 22.  
(b) R.J. Fessenden, J.S. Fessenden, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 275-299.  
(c) I. Ojima. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*. Wiley, New York, **1989**, p 34.  
(d) A. Auner, J. Weis. *Organosilicon Chemistry: from molecules to materials*. Wiley. New York. **2003**, p 35.
27. J. J. Zuckerman, A. P. Hagen. *Inorganic Reactions and Methods. Reactions Catalyzed by Inorganic Compounds*. VHC Publishers, New York, **1993**, p 218.
28. (a) B. Marciniec, J. Gulinky, W. Urbaniak, Z.W. Kornetka, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, **1993**, p. 12.  
(b) S. Bhaduri, D. Mukesh. *Homogeneous catalysis: mechanisms and industrial applications*. John Wiley and Sons, New York. **2000**, p. 159.
29. R. Takeuchi, S. Nitta, D. Watanabe. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3045-3051.
30. B. Marciniec. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2374-2390.
31. (a) R. Takeuchi, I. Ebata. *Organometallics* **1997**, 16, 3707-3710.

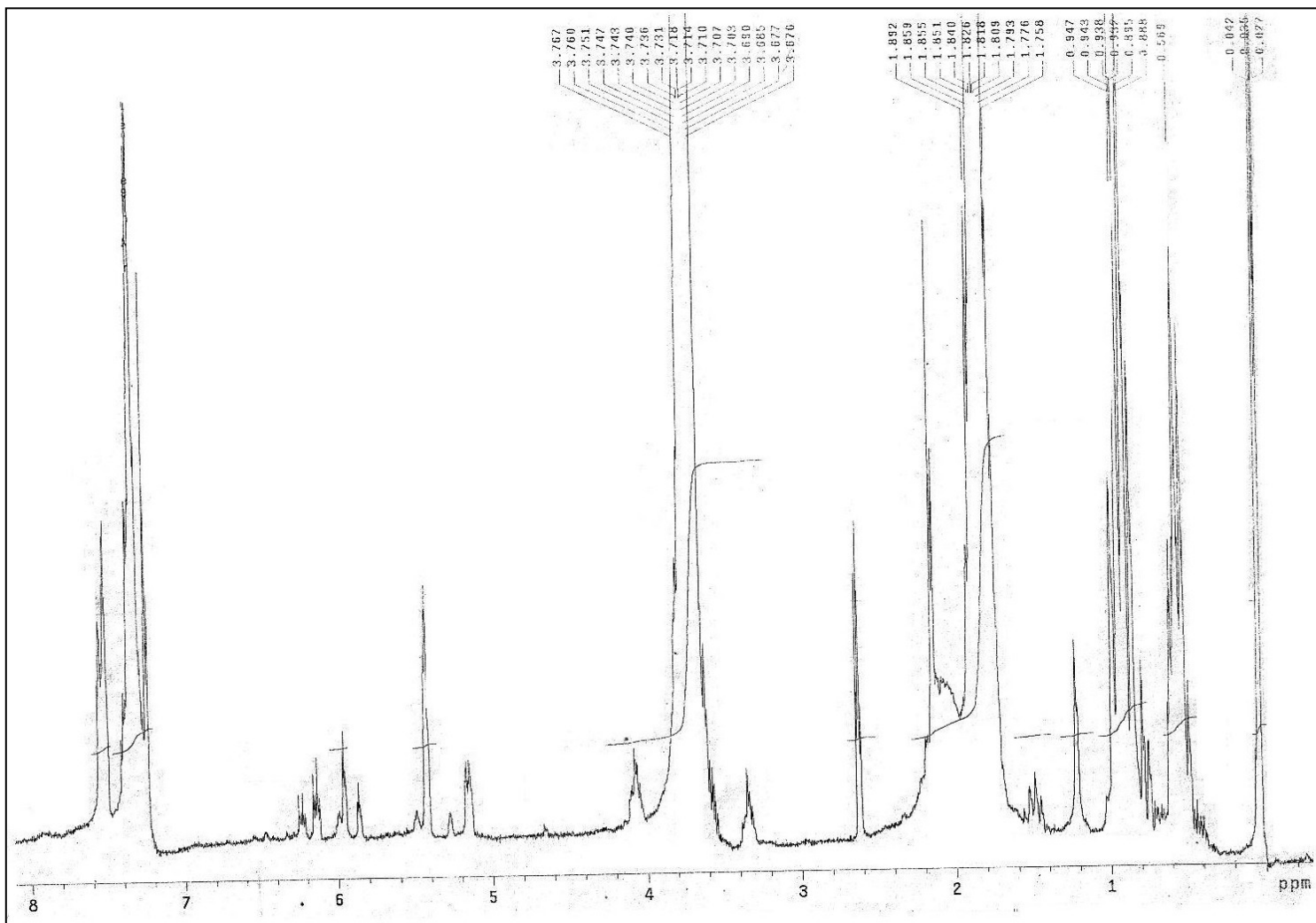
- (b) R. Takeuchi, S. Nitta, D.J Watanabe. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *15*, 1777-1778.
- (c) I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina. *Organometallics* **1990**, *9*, 3127-3133.
- (d) A. Sato, H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2217-2220.
- (e) A. K. Dash, J. Q. Wang, M.S. Eisen. *Organometallics* **1999**, *18*, 4724-4741.
32. H. Aneetha, W. Wu, J. G. Verkade. *Organometallics*. **2005**, *24*, 2590-2596.
33. J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, New York, **1995**, p 13.
34. A. H. Hoveyda, P. J. Lombardi, R. V. O'Brien, A. R. Zhugralin. *J. Am. Chem. Soc* **2009**, *131*, 8378–8379.
35. G. Rivera, R. H. Crabtree. *J. Mol. Cat. A: Chemical*. **2004**, *222*, 59–73.
36. A. Curran. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1822-1823.
37. W. L. F. Armarego, C. Li Lin Chai. *Purification of laboratory chemicals*. Butterworth-Heinemann, London. **2009**, p. 403.
38. <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR003567.PDF>. Consultada en junio del 2011.
39. W. Dietrich, G.Tóth. *Elucidación estructural mediante RMN: ejercicios y problemas*. Springer Science & Business. Barcelona, Spain. **2000** p. 15.
40. D.A. Skoog, F. J. Holler, S.R. Crouch. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning Editores. Mexico D.F. **2008**, p 582.
41. <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>. Utilizada en Junio del 2011.
42. J. Hagen. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH. Weinheim, Germany. **2006**, p. 204.

# ANEXO

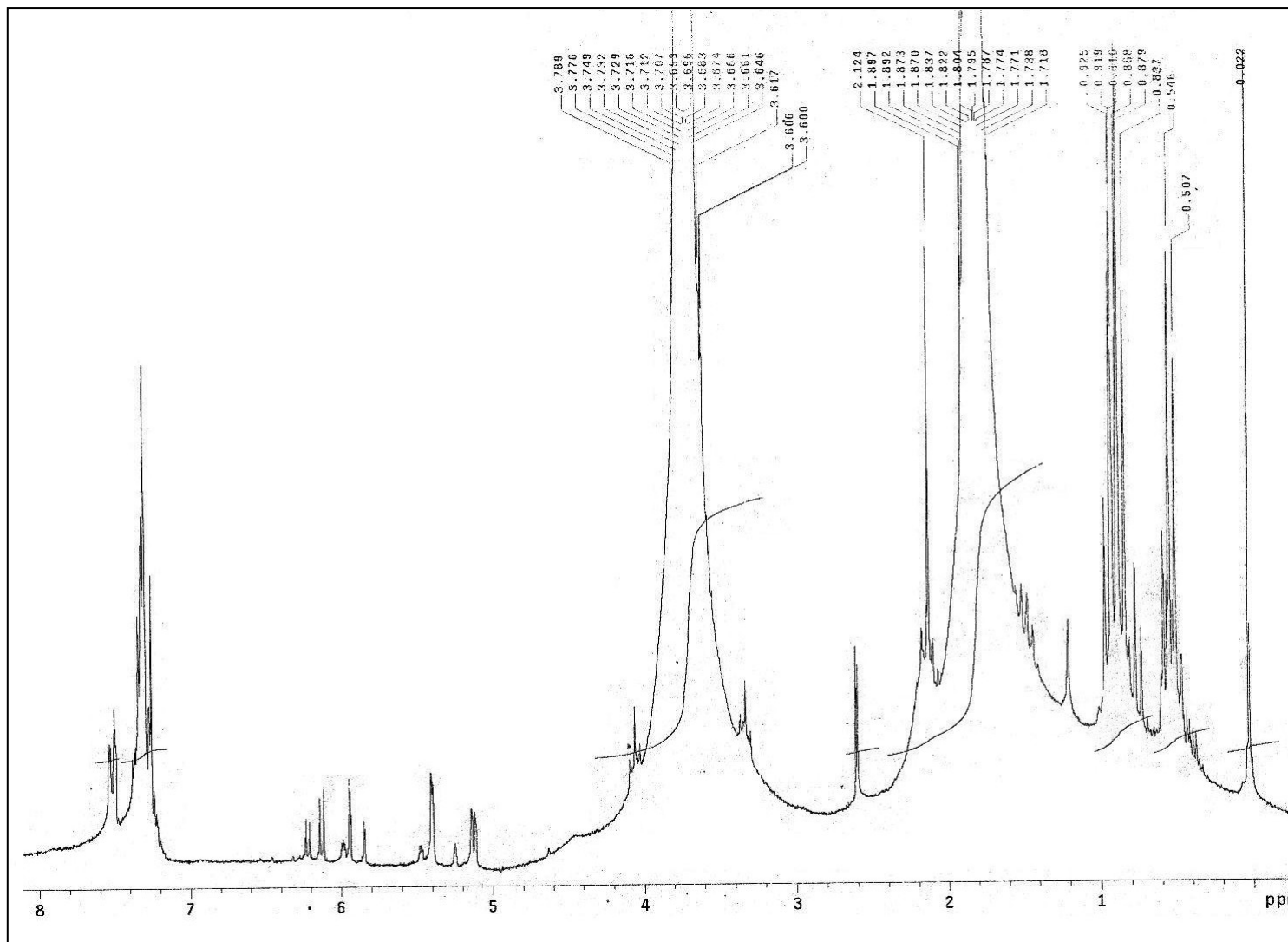
Espectros de resonancia magnética nuclear de protón para el seguimiento de reacción completo para una reacción del caso II (sin aditivo) catalizada con el complejo **3**: 1,5-Ciclooctadieno cloro-1-bencil-3-pentafluorobencilimidazolilideno rodio (I) (**Ecuación 5.1**)



Espectro de resonancia magnética nuclear de protón tomado de la muestra de 15 minutos de reacción.

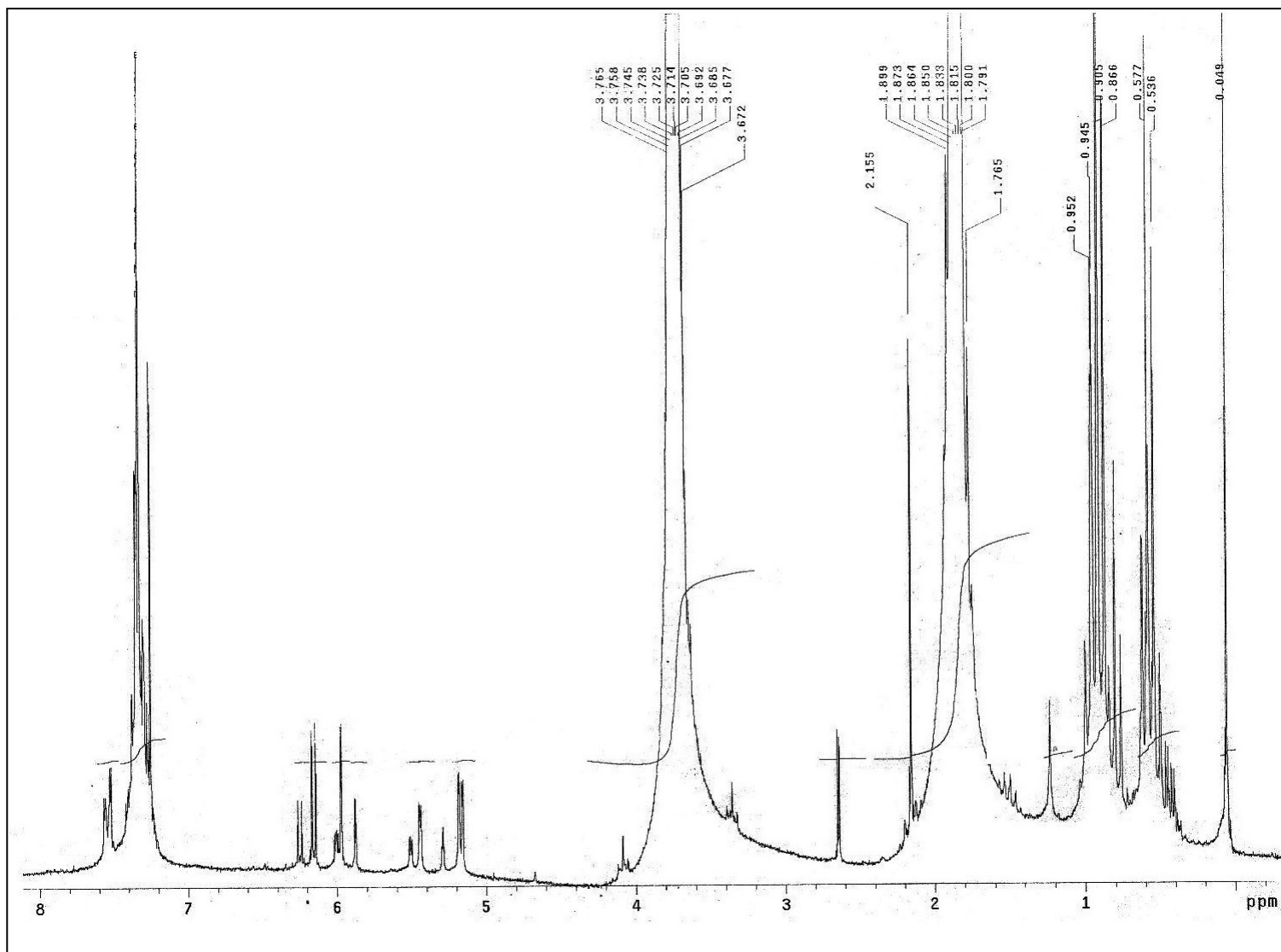


Espectro de resonancia magnética nuclear de protón tomado de la muestra de 1 hora con 30 minutos de reacción.

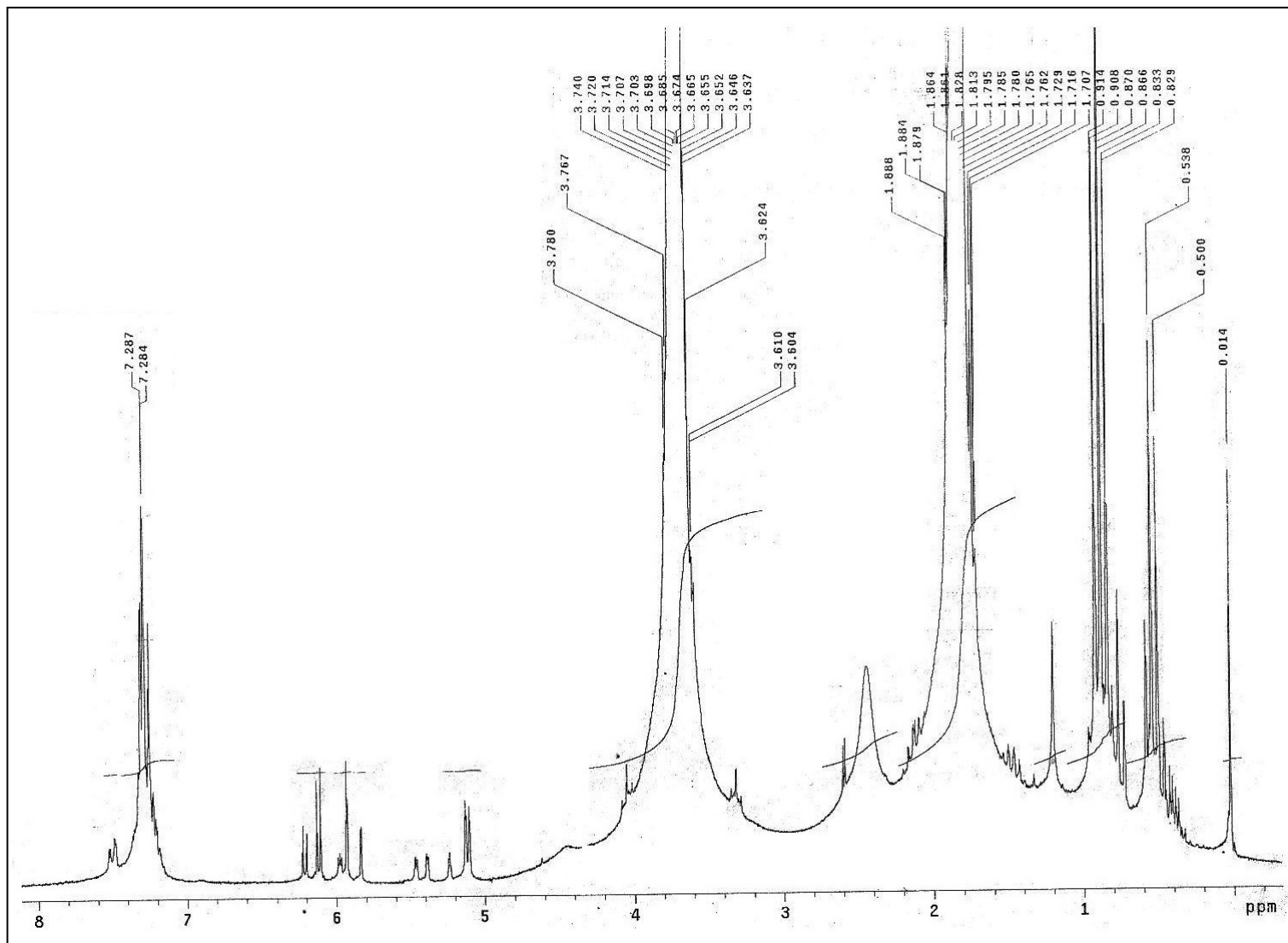




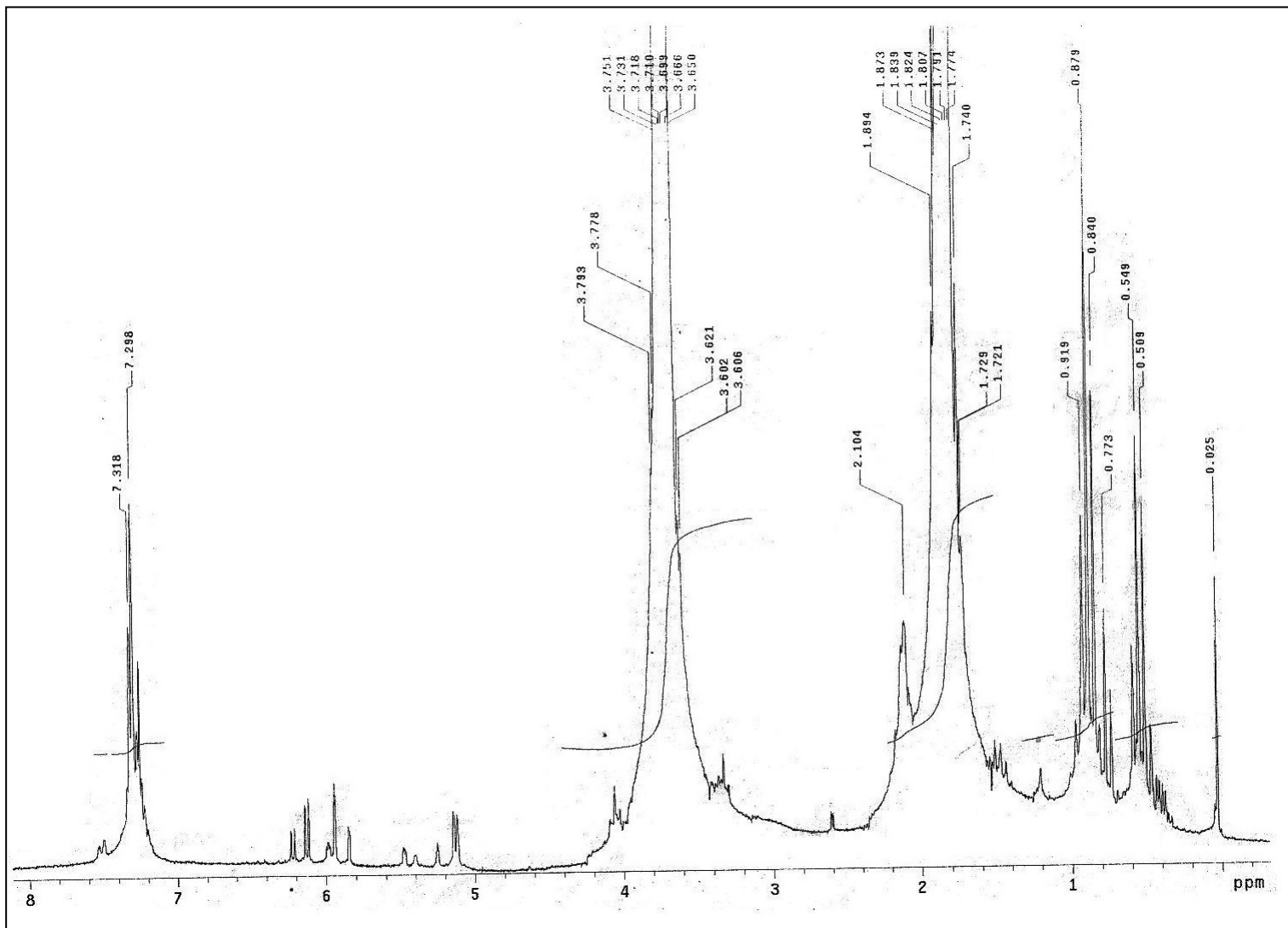
Espectro de resonancia magnética nuclear de protón tomado de la muestra de 4 horas de reacción.



Espectro de resonancia magnética nuclear de protón tomado de la muestra de 8 horas de reacción.



Espectro de resonancia magnética nuclear de protón tomado de la muestra de 12 horas de reacción.



Espectro de resonancia magnética nuclear de protón tomado de la muestra de 24 horas de reacción.

