



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**EFEECTO DE LA CARGA EN LA HIDROSILILACIÓN DE  
ALCOHOL PROPARGÍLICO CATALIZADA POR COMPUESTOS  
DE RODIO (I) CON LIGANTES DE TIPO CARBENO N-  
HETEROCÍCLICO FLUORADOS.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICA**

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

**DULCE GERARLDINE ROA VEGA**

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



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

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

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

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

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

**Efecto de la carga en la hidrosililación de alcohol propargílico catalizada por compuestos de rodio (I) con ligantes de tipo carbeno N-heterocíclico fluorados**

Que presenta la pasante: **Dulce Gerarlidine Roa Vega**  
Con número de cuenta: **30420359-4** para obtener el Título de: **Química**

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

**ATENTAMENTE**  
**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”**  
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 13 de Agosto de 2012.

**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 Téllez	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
<b>1er SUPLENTE</b>	QFB. Luis Antonio Martínez Arellano	
<b>2do SUPLENTE</b>	M. en C. Bernardo Francisco Torres	

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

El presente trabajo se desarrolló en la Unidad de Investigación Multidisciplinaria (UIM) de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, con la asesoría de la Dra. Guillermina Rivera Martínez. También fue presentado en el Encuentro de Química Inorgánica (EQI) llevado a cabo del 29 de Junio al 2 de Julio del 2011 en Guadalajara, Jalisco.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, dentro del proyecto con clave **IN217011** titulado Reconocimiento molecular en catálisis. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

# **AGRADECIMIENTOS**

A Dios.

A la Facultad de Estudios superiores Cuautitlán y a toda la UNAM, por la educación y apoyo que brinda a quienes son parte de ella.

A la Dra. Guillermina Rivera Martínez, primero por ofrecerme ser parte de su grupo de investigación y segundo por brindar los conocimientos y orientación para elegir y hacer las cosas correctamente.

A los miembros del jurado por las sugerencias y el tiempo dedicado a la revisión del presente trabajo.

## **DEDICATORIAS**

Supremo arquitecto del Universo, te dedico este mi trabajo que me permitirá obtener un título y lo pongo en tus manos para que sea de bien y provecho para la humanidad. Al mismo tiempo, te agradezco infinitamente todos los elementos que ha sido posible conjuntar para poder llegar a cumplir esta meta. Quiero agradecer por todas esas oportunidades que pusiste a mi disposición y por toda esa energía universal que me brindaste a través de personas muy queridas y cercanas a mí, y que pusiste y sigues poniendo a mi disposición para hacer todo aquello que se debe y deberá ser.

A mis padres, Rosaura Vega Montoya y Genaro Roa Bautista, quiero agradecer profundamente por haber estado a mi lado pacientemente brindándome todo su apoyo y comprensión.

A mi familia, que en cada oportunidad me animó a terminar este proyecto y no dejarlo inconcluso.

A mis amigos, algunos de ellos brindándome su apoyo durante nuestros estudios y sobre todo animándome en cualquier momento para cumplir metas personales.

Nadie dijo que sería fácil, sólo que valdría la pena.

# Índice

Introducción.....	1
Objetivos.....	4
Hipótesis.....	5

## Capítulo I Antecedentes

1.1 Reconocimiento molecular.....	6
1.2 Catalizadores de rodio con ligantes tipo carbeno <i>N</i> -heterocíclico.....	6
1.2.1 Carbenos.....	8
1.2.2 Complejos de rodio con ligantes tipo CNH.....	12
1.3 Reacción de Hidrosililación.....	15
1.3.1 Propuestas mecanísticas para la reacción de hidrosililación.....	16
1.3.2 Hidrosililación de alquinos terminales y de alcohol propargílico.....	19
1.3.3 Comportamiento catalítico de especies iónicas.....	20

## Capítulo II Parte Experimental

2.1 Material y reactivos.....	22
2.1.1 Reactivos.....	22
2.1.2 Catalizadores.....	23
2.1.3 Disolvente.....	24
2.1.3.1 Secado del disolvente.....	24
2.1.4 Equipos.....	24
2.2 Metodología.....	25
2.2.1 Aspectos generales de la metodología.....	25

2.2.2 Monitoreo de la reacción.....	26
2.2.3 Separación de la mezcla e identificación de los productos de reacción.....	27
2.3 Reacciones de hidrosililación catalítica.....	27
2.3.1 Serie 1. Reacción de hidrosililación utilizando catalizadores de rodio en su forma neutra.....	27
2.3.2 Serie 2. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica.....	28
2.3.3 Serie 3. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica y trifenilfosfina como ligante adicional.....	28
2.3.4 Serie 4. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en medio iónico.....	29

## **Capítulo III**

### **Resultados y Discusión**

3.1 Seguimiento de las reacciones y caracterización de los productos de reacción.....	31
3.1.1 Seguimiento de las reacciones.....	31
3.1.2 Caracterización de productos.....	35
3.1.2.1 Espectroscopía de correlación (COSY).....	40
3.1.2.2 Cromatografía de Gases- Espectrometría de Masas acoplados (CG-EM).....	43
3.2 Reacción de hidrosililación utilizando catalizadores de rodio en su forma neutra (Serie 1).....	44
3.3 Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica (Serie 2).....	46
3.4 Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica y trifenilfosfina como ligante adicional (Serie 3).....	48
3.5 Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en medio iónico (Serie 4).....	50
3.6 Análisis Global.....	51

<b>Conclusiones.....</b>	<b>53</b>
--------------------------	-----------

<b>Apéndice.....</b>	<b>55</b>
----------------------	-----------



# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Interacción por puente de hidrógeno entre el ligante fluorado del catalizador de rodio y el grupo hidroxilo del alcohol propargílico.....	1
<b>Figura 2.</b> Catalizadores de rodio (I) con ligantes tipo carbeno <i>N</i> -heterocíclico fluorados (1, 2 y 3) y catalizador control no fluorado (4).....	2
<b>Figura 3</b> Representación gráfica del cambio de energía en el transcurso de una reacción catalítica y su comparación con la no catalítica.....	8
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática de un carbeno, $R=R'$ ó $R\neq R'$ .....	8
<b>Figura 5.</b> Representación de los estados electrónicos de un carbeno.....	9
<b>Figura 6.</b> Enlace metal-carbono en complejos carbeno tipo Schrock.....	10
<b>Figura 7.</b> Enlace metal-carbono en complejos carbeno tipo Fischer.....	11
<b>Figura 8.</b> Representación esquemática de un carbeno <i>N</i> -heterocíclico.....	12
<b>Figura 9.</b> Representación de cómo se da el enlace entre un carbeno <i>N</i> -heterocíclico y el metal.....	13
<b>Figura 10.</b> Ejemplo de la síntesis de catalizadores de rodio (I) con ligantes tipo carbeno <i>N</i> -heterocíclico.....	14
<b>Figura 11.</b> Mecanismo propuesto por Chalk- Harrod, para la hidrosililación catalítica.....	16
<b>Figura 12.</b> Mecanismo de hidrosililación de alquinos terminales, propuesto por Ojima y colaboradores, explicando la adición <i>trans</i> .....	18
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ del alcohol propargílico.....	31
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ a los 15 minutos de reacción, correspondiente a una de las reacciones con el catalizador 3 en su forma neutra (Ecuación 9).....	33
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ a 24 horas de reacción, correspondiente a una de las reacciones con el catalizador 3 en su forma neutra (ecuación 9).....	34
<b>Figura 16.</b> Identificación de productos (isómeros <i>E</i> y <i>gem</i> ) en el espectro correspondiente a una de las reacciones con el catalizador 3 en su forma neutra (ecuación 9).....	36
<b>Figura 17.</b> Identificación de productos (isómeros <i>E</i> , <i>Z</i> y <i>gem</i> ) en el espectro correspondiente a la fracción de hexano de una de las reacciones de la serie 2 con catalizador 1 en su forma catiónica (Ecuación 10).....	38

<b>Figura 18.</b> Ampliación de la zona del espectro de RMN $^1\text{H}$ , donde se encuentran las señales que permiten la identificación de los productos (isómeros <i>E</i> , <i>Z</i> y <i>gem</i> ).....	39
<b>Figura 19.</b> Espectro de COSY completo de la fracción de hexano de una de las reacciones con el catalizador 4 en su forma neutra (ecuación 9).....	41
<b>Figura 20.</b> Ampliación de la zona del espectro de RMN $^1\text{H}$ , donde se encuentran las señales que permiten la identificación de los productos (isómeros <i>E</i> y <i>gem</i> ).....	42
<b>Figura 21.</b> Espectro de COSY para la parte que corresponde a los desplazamientos químicos a frecuencias bajas, en los cuales se quiere corroborar la presencia del isómero <i>gem</i> .....	42
<b>Figura 22.</b> Cromatograma correspondiente a uno de los experimentos realizados con el catalizador 2 en su forma catiónica y $\text{PPh}_3$ (Serie 3).....	44
<b>Figura 23.</b> Representación general de la obtención <i>in situ</i> del complejo de rodio en su forma catiónica.....	46
<b>Figura 24.</b> Ejemplo de la reacción <i>in situ</i> de catalizadores de rodio (I) con trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) como ligante adicional.....	48
<b>Figura 25.</b> Espectro de masas obtenido para una de las reacciones de la Serie 3 (catalizador 2 catiónico y trifenilfosfina). Tiempo de retención de 8.03 min.....	55

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Carbenos tipo Fischer y tipo Schrock $\text{LnM}=\text{CR}_2$ .....	10
<b>Tabla 2.</b> Propiedades y especificaciones de los reactivos utilizados.....	22
<b>Tabla 3.</b> Catalizadores de rodio con ligantes tipo carbeno <i>N</i> -heterocíclico.....	23
<b>Tabla 4.</b> Especificaciones y condiciones del análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas acoplados.....	25
<b>Tabla 5.</b> Cantidades de reactivos utilizadas en las reacciones de hidrosililación.....	26
<b>Tabla 6.</b> Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ y constantes de acoplamiento ( <i>J</i> ) para los productos de hidrosililación de alcohol propargílico reportados: isómero <i>E</i> y <i>Z</i> .....	35
<b>Tabla 7.</b> Comparación de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ y constantes de acoplamiento ( <i>J</i> ) reportados y calculados para el isómero <i>E</i> .....	37
<b>Tabla 8.</b> Comparación de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de RMN $^1\text{H}$ y constantes de acoplamiento ( <i>J</i> ) reportados y calculados para el isómero <i>Z</i> .....	40
<b>Tabla 9.</b> Abundancia relativa de los fragmentos más abundantes del producto de reacción de uno de los experimentos de la serie 3 con el catalizador 2 (Ecuación 11).....	43
<b>Tabla 10.</b> Resultados de la hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando catalizadores de Rh (I) en su forma neutra.....	45
<b>Tabla 11.</b> Resultados de la hidrosililación utilizando catalizadores de Rh (I) en su forma catiónica....	47
<b>Tabla 12.</b> Resultados de la hidrosililación utilizando catalizadores de Rh (I) en su forma catiónica y $\text{PPh}_3$ como ligante adicional.....	49
<b>Tabla 13.</b> Hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando catalizadores de Rh (I) en medio iónico.....	51

# GLOSARIO

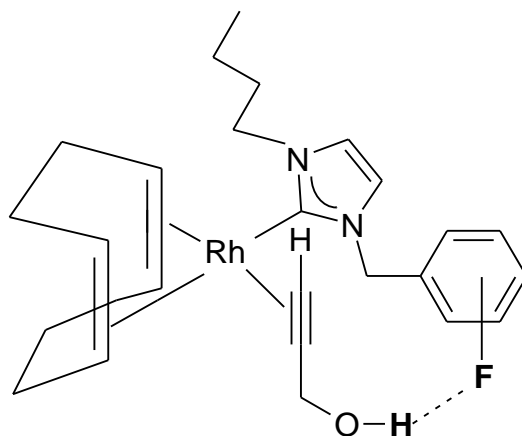
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	<b>R</b> esonancia <b>m</b> agnética <b>n</b> uclear de protón
<b>CG-EM</b>	<b>C</b> romatografía de <b>g</b> ases- <b>e</b> spectrometría de <b>m</b> asas acoplados
<b>COSY</b>	<b>E</b> spectroscopía de correlación ( <b>C</b> ORrelation <b>S</b> pectroscop <b>Y</b> )
<b>H—X</b>	Representación de un <b>h</b> idrógeno en un enlace polar
<b>KJ/mol</b>	<b>K</b> ilo <b>j</b> oules sobre <b>m</b> ol (unidades de energía)
<b>(S)</b>	<b>S</b> ustrato
<b>M.S.</b>	<b>C</b> omplejo sustrato-catalizador
<b>TS y TS´</b>	<b>E</b> stados de transición
<b>M.TS´.</b>	<b>E</b> stado de transición en el cual los intermediarios se enlazan al metal
<b>S</b>	<b>E</b> stado <b>s</b> ingulete
<b>T</b>	<b>E</b> stado <b>t</b> riplete
<b>CR<sub>2</sub></b>	<b>G</b> rupos metileno
<b>δ+</b>	<b>C</b> arga parcial positiva
<b>δ-</b>	<b>C</b> arga parcial negativa
<b>LnM</b>	<b>n</b> número de <b>L</b> igantes enlazados al <b>M</b> etal
<b>Cp</b>	<b>L</b> igante <b>c</b> iclopentadienilo
<b>CNH</b>	<b>C</b> arbeno <b>N</b> - <b>h</b> eterocíclico
<b>M—C</b>	<b>E</b> nlace <b>m</b> etal- <b>c</b> arbono carbénico
<b>AgOTf</b>	<b>T</b> riflato de plata
<b>R<sub>3</sub>Si-H</b>	<b>H</b> idrosilano
<b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>	<b>C</b> atalizador de Speier ( <b>á</b> cido hexacloroplatínico)
<b>COD</b>	<b>L</b> igante 1,5- <b>c</b> iclo <b>o</b> ctadieno
<b>HPLC</b>	<b>G</b> rado <b>H</b> PLC ( <b>H</b> igh <b>P</b> erformance <b>L</b> iquid <b>C</b> hromatoghaphy). Es el máximo grado de pureza. Los productos que se encuentran clasificados como HPLC, son aptos para su uso en cromatografía líquida de alto desempeño.
<b>mm</b>	<b>M</b> ilímetros
<b>M.M.</b>	<b>M</b> asa <b>M</b> olecular

<b>T<sub>eb</sub></b>	Temperatura de <b>e</b> bullición
<b>T<sub>f</sub></b>	Temperatura de <b>f</b> usión
<b>ρ</b>	<b>D</b> ensidad
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenilfosfina
<b>Ph</b>	Fenilo
<b>THF</b>	<b>T</b> etra <b>h</b> idrofurano
<b>MHz</b>	<b>M</b> ega <b>h</b> ertz
<b>USAI</b>	Unidad de <b>S</b> ervicios de <b>A</b> poyo a la <b>I</b> nvestigación
<b>ppm</b>	<b>P</b> arte <b>p</b> or <b>m</b> ilón
<b>↑↓</b>	Reflujo
<b>δ</b>	Desplazamiento químico
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b>E</b>	Isómero <b>E</b> . Grupos en lados opuestos respecto al doble enlace.
<b>Z</b>	Isómero <b>Z</b> . Grupos hacia el mismo lado respecto al doble enlace.
<b>gem</b>	Isómero <b>gem</b> . Grupos en el mismo carbono respecto al doble enlace.

# INTRODUCCIÓN

La química organometálica es un área de la química que se refiere al estudio de compuestos que presentan enlaces metal - carbono. También estudia las transformaciones de compuestos orgánicos con la ayuda de metales que pertenecen a los grupos principales y metales de transición, principalmente. Entendiendo junto con ello el estudio de las propiedades de los compuestos organometálicos y las reacciones que pueden llevar a cabo. La catálisis homogénea es un tema de gran interés dentro de la química organometálica, ya que se hace uso de catalizadores formados por metales y diferentes tipos de ligantes orgánicos en procesos industriales y biológicos.

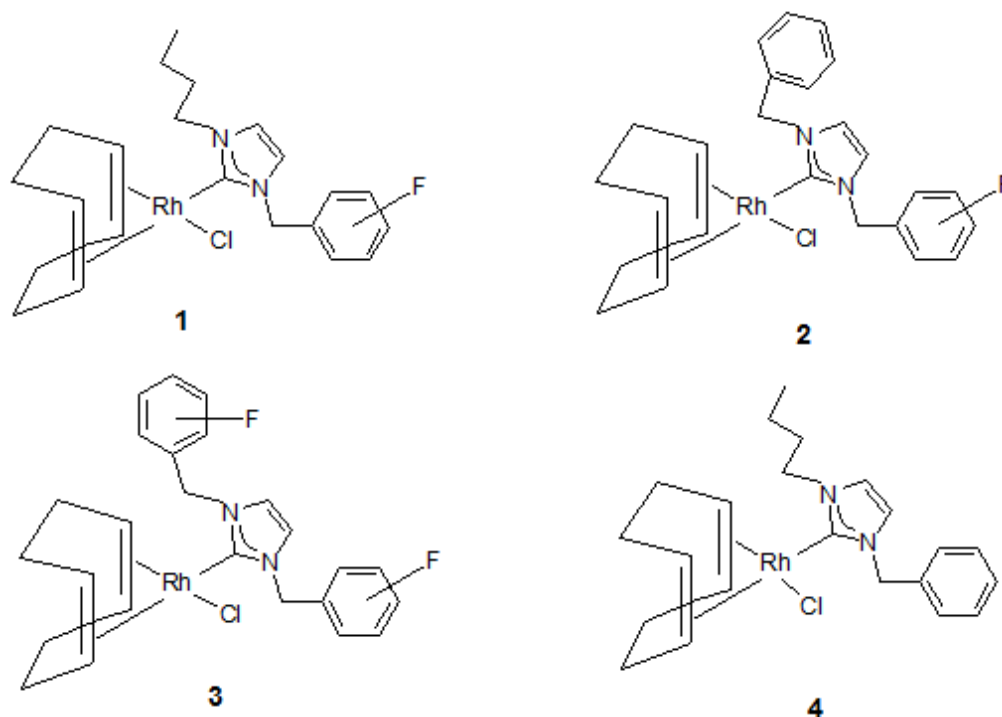
El presente trabajo es parte del proyecto: “Reconocimiento Molecular en Catálisis Homogénea”, fue elaborado con el propósito de estudiar el efecto de la carga de compuestos de rodio (I) con ligantes de tipo carbeno *N*- heterocíclico fluorado utilizados como catalizadores en la hidrosililación de alcohol propargílico. El grupo flúor presente en los catalizadores, se propone como grupo de reconocimiento molecular para que se favorezcan interacciones intermoleculares con el grupo hidroxilo del sustrato, refiriendo este reconocimiento molecular a una interacción de tipo puente de hidrógeno. (Figura 1)



**Figura 1.** Interacción por puente de hidrógeno entre el ligante fluorado del catalizador de rodio y el grupo hidroxilo del alcohol propargílico.

En la experimentación se utilizó un catalizador no fluorado para el control de los experimentos y de esta manera, poder evaluar si se da o no este reconocimiento, por comparación con los catalizadores con ligantes fluorados. Se utiliza resonancia magnética nuclear como principal herramienta de caracterización y seguimiento de las reacciones.

Los catalizadores de rodio a estudiar son cuatro, fueron previamente sintetizados por el grupo de investigación donde se desarrolló esta tesis y se presentan a continuación:



**Figura 2.** Catalizadores de rodio (I) con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico fluorados (1, 2 y 3) y catalizador control no fluorado (4).

Para estudiar el efecto de la carga, los catalizadores de rodio se emplean en cuatro diferentes formas, las tres últimas preparadas *in situ*:

- ◆ Forma neutra
- ◆ Forma catiónica solvatada
- ◆ Forma catiónica y trifenilfosfina como ligante adicional
- ◆ Medio iónico

El desarrollo de este trabajo se organizó en tres capítulos. En el primer capítulo se dará información del marco teórico, empezando con reconocimiento molecular, para seguir con algunos antecedentes acerca del uso y desarrollo de los catalizadores de rodio con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico, considerando un espacio para revisar estructura y características de los carbenos; se estudiará la reacción de hidrosililación catalítica y las propuestas mecanísticas más citadas para explicarla, finalmente se observará la marcada diferencia que puede existir en cuanto a selectividad y actividad catalítica cuando se hace uso de especies iónicas en catálisis. El segundo capítulo tratará acerca de

cómo se llevó a cabo la parte experimental y cada uno de los casos estudiados. En el tercer capítulo se mostrarán los resultados obtenidos y su análisis, incluyendo el seguimiento de las reacciones y la identificación de productos, para lo cual se utilizó la resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ), cromatografía de gases-espectrometría de masas acoplados (CG-EM) y un espectro de correlación (COSY) como herramienta adicional para tener una mayor certeza en la identificación de uno de los productos.



## **OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto de la carga de catalizadores de rodio (I) con ligantes fluorados en la reacción de hidrosililación del alcohol propargílico para favorecer el reconocimiento molecular, mediante interacciones intermoleculares ligante-sustrato.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Estudiar la reacción de hidrosililación del alcohol propargílico utilizando el catalizador en su forma catiónica y compararlo con la forma neutra para conocer su actividad catalítica y su contribución al reconocimiento molecular.
- Estudiar la reacción de hidrosililación del alcohol propargílico utilizando un ligante adicional fuertemente coordinante a la forma catiónica del catalizador, para analizar los resultados enfocados a la actividad y selectividad.
- Estudiar la reacción de hidrosililación del alcohol propargílico en un medio iónico para favorecer la formación de puentes de hidrógeno ligante-sustrato y determinar si es un factor importante para que la reacción sea más selectiva y se lleve a cabo en menos tiempo.

# HIPÓTESIS

Las reacciones de hidrosililación del alcohol propargílico catalizadas por complejos de rodio (I) en forma catiónica, serán más activas que aquellas catalizadas con la forma neutra. Además, los ligandos carbenos *N*-heterocíclicos fluorados, favorecerán el reconocimiento molecular mediante interacciones intermoleculares entre el flúor (grupo de reconocimiento molecular en el ligante) y el grupo OH del alcohol propargílico (sustrato); dando como resultado una mejor selectividad y actividad.

# Capítulo I

## Antecedentes

### 1.1 Reconocimiento molecular

El reconocimiento molecular se da cuando un átomo distingue de entre los demás a otro átomo en específico. Este concepto, se refiere a la interacción no covalente entre dos o más moléculas, por ejemplo, fuerzas de van der Waals, destacando entre ellas los puentes de hidrógeno por ser una de las interacciones más fuertes.

Los puentes de hidrógeno, existen entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar (H—X, donde X= O, N, S) y un par de electrones no compartidos de un átomo electronegativo pequeño (usualmente F, O ó N) de otra molécula. Las energías de los puentes de hidrógeno varían de 4 KJ/mol hasta 25 KJ/mol, por lo que son más débiles que los enlaces químicos ordinarios; pero son más fuertes que otro tipo de interacciones intermoleculares, tales como dipolo-dipolo, ión-dipolo, dipolo-dipolo inducido; por lo que juegan un papel importante en muchos sistemas químicos, incluso algunos con importancia biológica, como estabilizar la estructura de las proteínas.<sup>1</sup>

El tema de reconocimiento molecular aplicado a catálisis homogénea es novedoso, ya que hay pocos trabajos referentes al tema y comúnmente se encuentra relacionado con sistemas biológicos, los cuales incorporan elementos de reconocimiento molecular para orientar a los sustratos selectivamente. Sin embargo, ya se han empezado a utilizar este tipo de interacciones no covalentes en sistemas cuyas estructuras son más simples y de igual forma, influir en la orientación de los sustratos para mejorar aspectos como la selectividad de una reacción.<sup>2</sup>

### 1.2 Catalizadores de rodio con ligantes tipo carbeno N-heterocíclico

Un catalizador, es aquella sustancia presente en el medio de reacción en una menor concentración a los sustratos y que está en contacto físico con ellos, siendo su finalidad, acelerar o inducir dicha reacción sin formar parte de los productos resultantes.

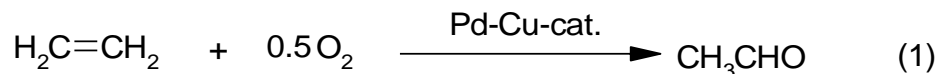
En una reacción catalítica homogénea, el catalizador está en la misma fase que los sustratos. El catalizador se combina con uno de los sustratos, para después actuar más fácilmente con otro. Un

---

<sup>1</sup> Brown L. B. *Química. La ciencia central*. 9ª ed. México, D.F. Pearson educación. (2004).

<sup>2</sup> Das S., Incarvito C. D., Crabtree R. H. & Brudvig G. W. *Science*, 312, (2006) 1941- 1943.

ejemplo de éste tipo de reacción catalítica es la obtención de acetaldehído por oxidación de etileno con un compuesto de Pd(II). (Ecuación 1)<sup>3,4</sup>

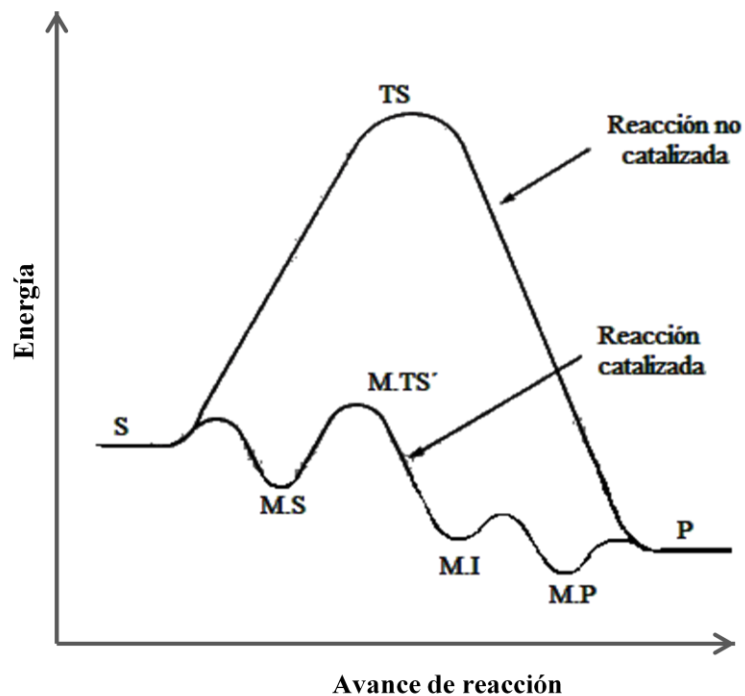


En la figura 3, se ilustra cómo el catalizador puede incrementar la velocidad de un proceso. En presencia de un catalizador metálico, el sustrato (S) se une al metal, formando un complejo sustrato-catalizador (representado como M.S). Para muchos metales de transición la ruta catalizada es completamente diferente al camino que sigue la reacción no catalizada, de manera que, en lugar de pasar a través de un estado de transición (TS) de alta energía, la reacción catalizada se va por una serie de pasos en los cuales el metal estabiliza los intermediarios, de manera que son estables sólo cuando se enlazan al metal, presentando un nuevo estado de transición (M.TS'). El estado de transición TS' en ausencia del metal es extremadamente inestable, pero la energía de enlace es tan alta que el complejo M.TS' es mucho más favorable haciendo que la reacción ocurra a través de la ruta catalizada. Diferentes especies de metales son capaces de estabilizar diferentes estados de transición, lo cual lleva también a la obtención de diferentes productos, por lo que diferentes catalizadores pueden dar diferentes productos aun con los mismos materiales de partida.<sup>4</sup>

---

<sup>3</sup> Weissermei K. y Hans-Jürgen Arpe. *Química orgánica industrial*. Barcelona, España. Ed.Reverté S.A. (1981). Recuperado en Agosto del 2012 de <http://books.google.com.mx/>

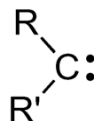
<sup>4</sup> Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 5<sup>a</sup> ed. New Jersey, USA. John Wiley. (2009)



**Figura 3.** Representación gráfica del cambio de energía en el transcurso de una reacción catalítica y su comparación con la no catalítica.

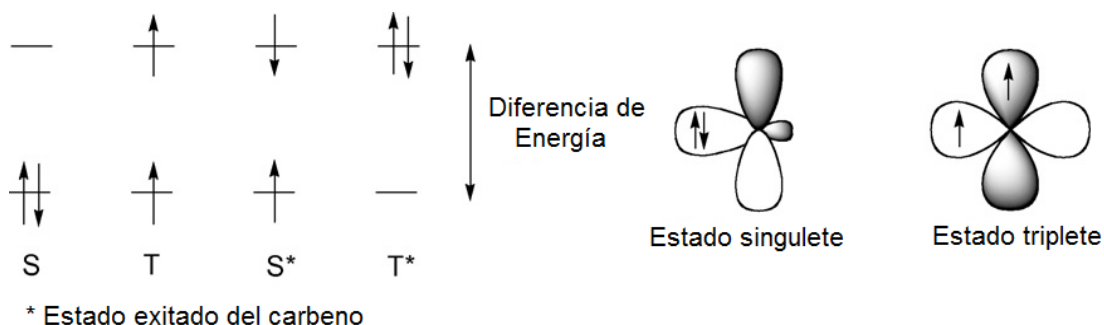
### 1.2.1 Carbenos

Los carbenos son compuestos neutros que poseen un átomo de carbono con seis electrones en su capa de valencia; este carbono se encuentra enlazado a dos sustituyentes y queda con dos electrones sin compartir (Figura 4), los cuales pueden estar en el mismo orbital con espín antiparalelo (estado singlete), o en dos diferentes orbitales con espines paralelos (estado triplete). (Figura 5).<sup>5</sup>



**Figura 4.** Representación esquemática de un carbeno,  $R=R'$  ó  $R \neq R'$ .<sup>5</sup>

<sup>5</sup> Frémont P., Marion N. & Nolan S. P. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, (2009) 862- 892.

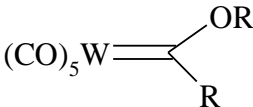
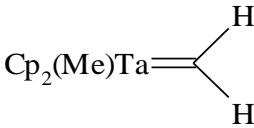


**Figura 5.** Representación de los estados electrónicos de un carbeno.<sup>5</sup>

Los carbenos han tenido gran importancia dentro de diferentes áreas de la química y cuyo estudio empezó hace casi 150 años. Estos compuestos, en sus principios postulados y estudiados como intermediarios de reacción en el contexto de las transformaciones orgánicas, se han convertido en un tema de gran interés en la química organometálica y para varios grupos y áreas de investigación, en especial por la interacción que forman los carbenos con un centro metálico y así formar complejos, en los que pueden actuar como ligantes.

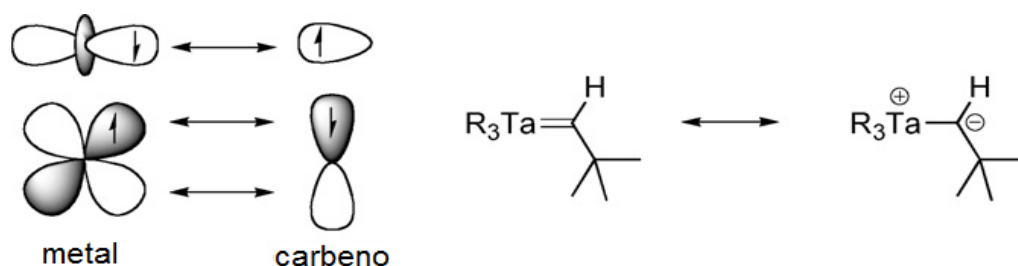
Con base al estudio de su configuración electrónica y su geometría, se distinguen principalmente dos tipos de carbenos (Tabla 1): carbenos tipo Fischer y Schrock, cada uno representa una forma diferente de cómo se enlaza el grupo metileno ( $\text{CR}_2$ ) al metal. Los carbenos tipo Fischer se enlazan a metales con bajos estados de oxidación, el carbeno se comporta como si tuviera una carga parcial positiva ( $\delta^+$ ) sobre el carbono, lo que le da un carácter electrofílico. A diferencia de los carbenos tipo Schrock, en los cuales el carbono se asocia a metales con el mayor estado de oxidación, en este caso el carbeno se comporta como nucleófilo, teniendo una carga parcial negativa ( $\delta^-$ ) sobre el carbono.

**Tabla 1.** Carbenos tipo Fischer y tipo Schrock  $\text{LnM}=\text{CR}_2$ .<sup>4</sup>

Propiedad	Fischer	Schrock
Naturaleza del carbono	Electrofílico	Nucleofílico
Grupos R típicos	Donadores $\pi$ (ej. $-\text{OR}$ )	Alquilos, H
Metales típicos	Mo (0), Fe (0)	Ta (V), W (VI)
Ligantes típicos	Buenos aceptores $\pi$ (ej. CO)	Cl, Cp, alquilo
Cuenta de electrones (modelo covalente)	2e-	2e-
Cuenta de electrones (modelo iónico)	2e-	4e-
Cambio del estado de oxidación en la adición de $\text{CR}_2$ a $\text{LnM}$	0	+2
Ejemplo		

#### ◆ Carbenos tipo Schrock

En 1974, Schrock reportó la primera síntesis de un complejo metal-alquilideno, mostrando ser un tipo diferente de carbenos, en los cuales los electrones  $\pi$  están distribuidos casi igualmente entre el carbono y el metal, por lo que el enlace metal-carbono se ve como un doble enlace verdadero, se considera que el carbeno participa en un estado triplete (Figura 6).



**Figura 6.** Enlace metal-carbono en complejos carbeno tipo Schrock.<sup>5</sup>

### ◆ Carbenos tipo Fischer.

Fischer, reportó el primer complejo estable con ligantes tipo carbeno y un metal de transición. Este tipo de complejos forman un enlace metal-carbono constituido por interacciones donador-aceptor; el enlace dominante surge de una donación  $\sigma$  carbeno-metal y una retrodonación- $\pi$  metal-carbeno. Los electrones  $\pi$  usualmente están polarizados hacia el metal y el enlace carbono-metal tiene un carácter parcial de doble enlace, el cual disminuye por la estabilización de grupos con heteroátomos, por ejemplo, los diaminocarbenos en el caso de carbenos *N*-heterocíclicos (CNH), donde el enlace metal-carbono se ve como un enlace simple, se considera que el carbeno participa en un estado singulete (Figura 7).

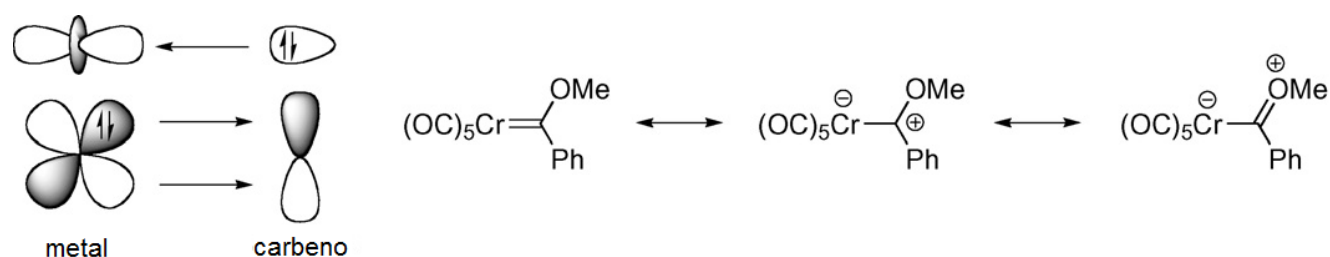


Figura 7. Enlace metal-carbono en complejos carbeno tipo Fischer.<sup>5</sup>

### ◆ Carbenos *N*-heterocíclicos

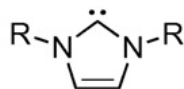
Los carbenos *N*-heterocíclicos (CNH) son considerados como un tipo diferente de carbenos, debido a la estabilidad del enlace M—C, por lo que suelen comportarse como ligantes espectadores. Se trata de diaminocarbenos y forman complejos tipo Fischer con metales de transición. Para generar estos complejos generalmente se emplean anillos de cinco miembros. También son llamados carbenos Arduengo, ya que, en 1991 Arduengo sintetizó y aisló el primer CNH estable.<sup>6,7</sup>

Un ejemplo clásico (Figura 8) es derivado de una sal de imidazolio por desprotonación del hidrógeno ácido en el carbono 2, el carbeno resultante es suficientemente estable para ser aislado.

<sup>6</sup> Díez-González S. & Nolan S. P. *Coordination Chemistry Reviews*, 251, (2007) 874-883.

<sup>7</sup> Arduengo A. J., Harlow R. L. & Kline M. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, (1991) 361-363.





2-Imidazolilideno

R= Alquilo, arilo

**Figura 8.** Representación esquemática de un carbeno *N*-heterocíclico.

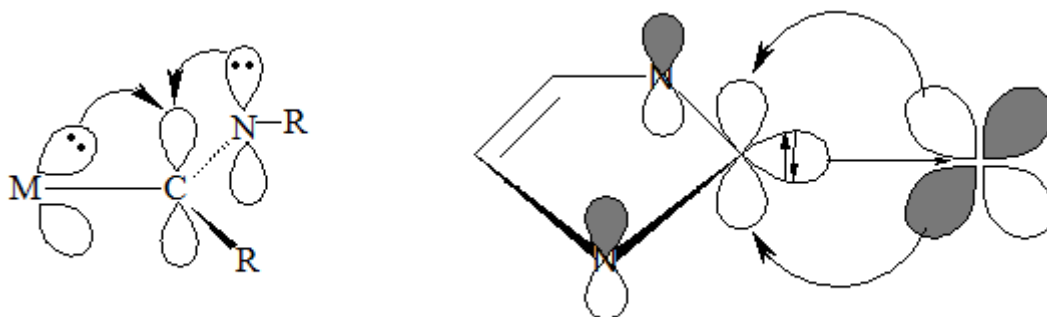
Los ligantes carbeno *N*-heterocíclicos, se comparan con las fosfinas respecto a su función como ligantes de catalizadores con metales de transición, una diferencia importante es que los CNH son mejores donadores de electrones que los ligantes fosfina.<sup>8</sup> Ambos tipos de compuestos presentan una fuerte donación  $\sigma$  con poco carácter de retrodonación  $\pi$ .<sup>4</sup>

### 1.2.2 Complejos de rodio con ligantes tipo CNH

Una característica particular de los CNH es que forman enlaces fuertes con metales de transición, la razón de este comportamiento, se atribuye a la habilidad de este tipo de ligantes de ser donadores  $\sigma$  fuertes, sin embargo, en base a estudios teóricos se propone la participación de un sistema  $\pi$  del CNH en el enlace con el metal, sugiriendo que puede existir una fuerte donación de electrones de los átomos de nitrógeno al enlace carbeno-metal de manera que los orbitales vacíos sobre el anillo del CNH pueden contribuir al enlace.<sup>6,9</sup> El metal puede brindar retrodonación al CNH, sin embargo, se considera que el efecto es pequeño como sucede con los compuestos tipo Fischer (Figura 9).

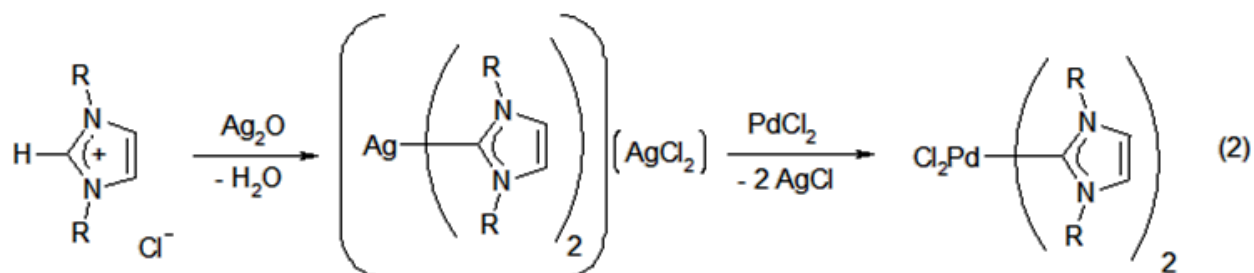
<sup>8</sup> Crabtree R. H. *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, (2005) 5451–5457.

<sup>9</sup> Bittermann A., Härter P., Herdtweck E., Hoffmann S. D., Herrmann W. A. *Journal of Organometallic Chemistry*, 693, (2008) 2079–2090.



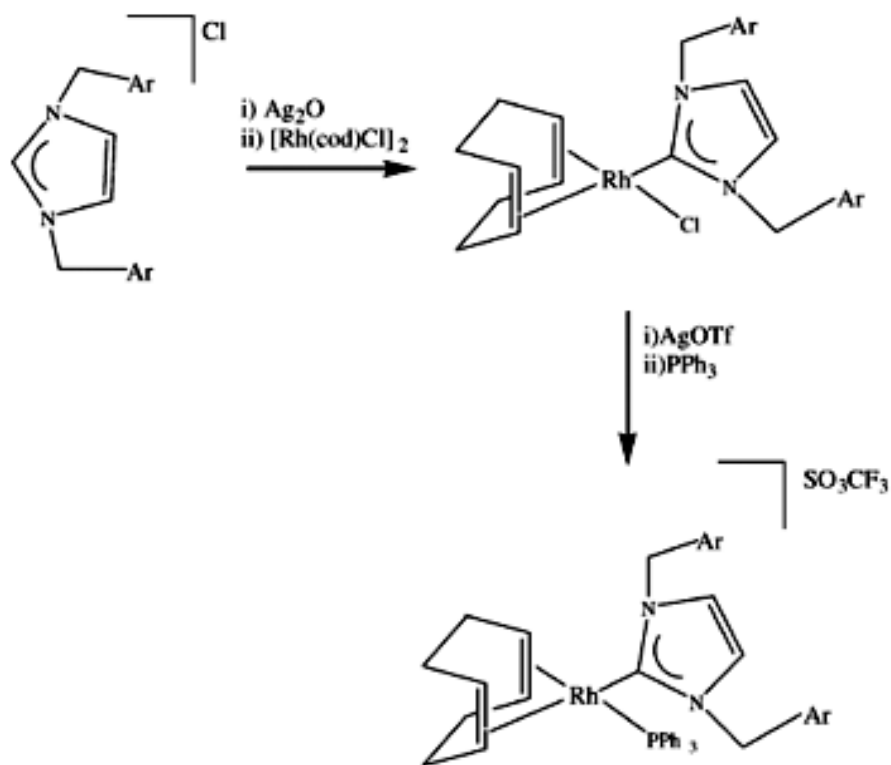
**Figura 9.** Representación de cómo se da el enlace entre un carbeno *N*-heterocíclico y el metal.

Uno de los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de complejos metálicos con ligandos carbeno *N*-heterocíclico, es la formación inicial de un carbeno con plata utilizando óxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), seguido por una transmetalación para obtener el producto final. (Ecuación 2)



Un ejemplo de esta síntesis, es la reportada por Guillermina Rivera y Robert H. Crabtree<sup>10</sup>; donde parten de la sal de imidazolio deseada usando  $\text{Ag}_2\text{O}$  para formar el carbeno con plata, luego por transmetalación se obtiene un complejo de rodio (I). Finalmente el haluro es removido con triflato de plata ( $\text{AgSO}_3\text{CF}_3 = \text{AgOTf}$ ) y se adiciona la trifenilfosfina. (Figura 10)

<sup>10</sup> Rivera G., Crabtree R. H. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 222, (2004) 59–73.



**Figura 10.** Ejemplo de la síntesis de catalizadores de rodio (I) con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico.<sup>10</sup>

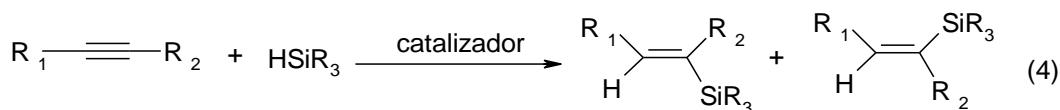
Existen numerosas aplicaciones catalíticas de los CNH, tales como reacciones de hidrosililación, hidrogenación, metátesis, reacciones de acoplamiento, etc.,<sup>11</sup> de manera que las velocidades de reacción suelen ser mayores y los imidazoles son fácilmente sintetizados con una amplia variedad de modificaciones estructurales.

<sup>11</sup> Jiménez M. V., Pérez T. J. J., Bartolomé M. I., Gierz V., Lahoz F. J. & Oro L. A. *Organometallics*, 27, (2007) 224-234.

### 1.3 Reacción de hidrosililación

La reacción de hidrosililación consiste en la adición de un silano  $R_3Si-H$  a un enlace múltiple carbono-carbono o carbono-heteroátomo. La adición puede llevarse a cabo en alquenos, alquinos e incluso en compuestos carbonílicos.<sup>12</sup>

Para la hidrosililación catalítica, frecuentemente se emplean catalizadores de platino como el catalizador de Speier (ácido hexacloroplatínico:  $H_2PtCl_6$ ), el cual es muy activo en pequeñas cantidades aunque también suelen utilizarse complejos de otros elementos de metales nobles que también son efectivos como platino, paladio y rodio, los cuales se dice que operan por el mecanismo propuesto por Chalk-Harrod, el cual permite explicar la hidrosililación catalítica. La hidrosililación de alquenos forma alquilsilanos terminales como el mayor regioisómero (Ecuación 3) y la hidrosililación de alquinos, puede ocurrir por adición *cis* o *trans* (Ecuación 4) dando como resultado los isómeros *Z* y *E*.<sup>13</sup> Aunque también se ha reportado la formación del isómero *gem*, donde el grupo sililo y el hidrógeno se adicionan al mismo carbono.



Esta reacción tiene gran importancia comercial para la síntesis de monómeros con silicio que a su vez son importantes en síntesis orgánica. También constituye uno de los métodos más convenientes y económicos para la obtención de vinilsilanos.<sup>14</sup>

La selectividad de la reacción depende de diferentes factores, como los sustituyentes del alquino, el tipo de hidrosilano, el metal del catalizador, la temperatura de reacción y el disolvente.

Takeuchi ha mostrado que la selectividad de la hidrosililación de alquinos puede ser controlada por el tipo de sustituyente sobre el alquino y el disolvente<sup>13, 15</sup> (Ecuación 5), donde se observa una adición *syn* del silano a través del enlace del alquino en la hidrosililación de hexino con trietilsilano y etanol como disolvente, en presencia de un catalizador generado por la combinación de  $[Rh(COD)_2]^+$  y  $PPh_3$ ,

<sup>12</sup> Collman J. P., Hegedus L. S., Norton J. R. & Fink R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. California, USA. Mill Valley. (1987).

<sup>13</sup> Hartwig J. F. *Organotransition Metal Chemistry. From bonding to catalysis*. California, USA. University Science Books. (2010).

<sup>14</sup> Colvin E. W. *Best synthetic methods. Silicon Reagents in Organic Synthesis*. London, Great Britain. Academic Press Limited. (1988).

<sup>15</sup> Takeuchi R. & Tanouchi N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993).1319-1320.



La adición oxidativa del hidruro de silicio se considera que es uno de los pasos esenciales en reacciones de hidrosililación catalítica. Por otro lado, existe cierta incertidumbre si el sustrato olefina se coordina antes del paso de adición oxidativa. Como parte de las observaciones que hicieron Chalk y Harrod durante su estudio, es que la actividad catalítica es función del ion metálico y no de otras propiedades del catalizador. Además, los cambios en la geometría de cuadrada a octaédrica, normalmente se satisface para los iones  $d^8$  del grupo VIII B (o bien grupos 8, 9 y 10), como se mencionó anteriormente para el rodio, lo que explica su excelente actividad catalítica.<sup>17</sup>

Un caso particular de hidrosililación es la hidrosililación de alquinos, en la cual se obtiene como resultado principalmente 1-sililalquenos. Para explicar la obtención de uno u otro isómero *E* ó *Z*, Ojima<sup>18</sup> y colaboradores han propuesto un mecanismo para la hidrosililación de 1-hexino con trietilsilano catalizada por complejos de rodio y cobalto (Figura 12).

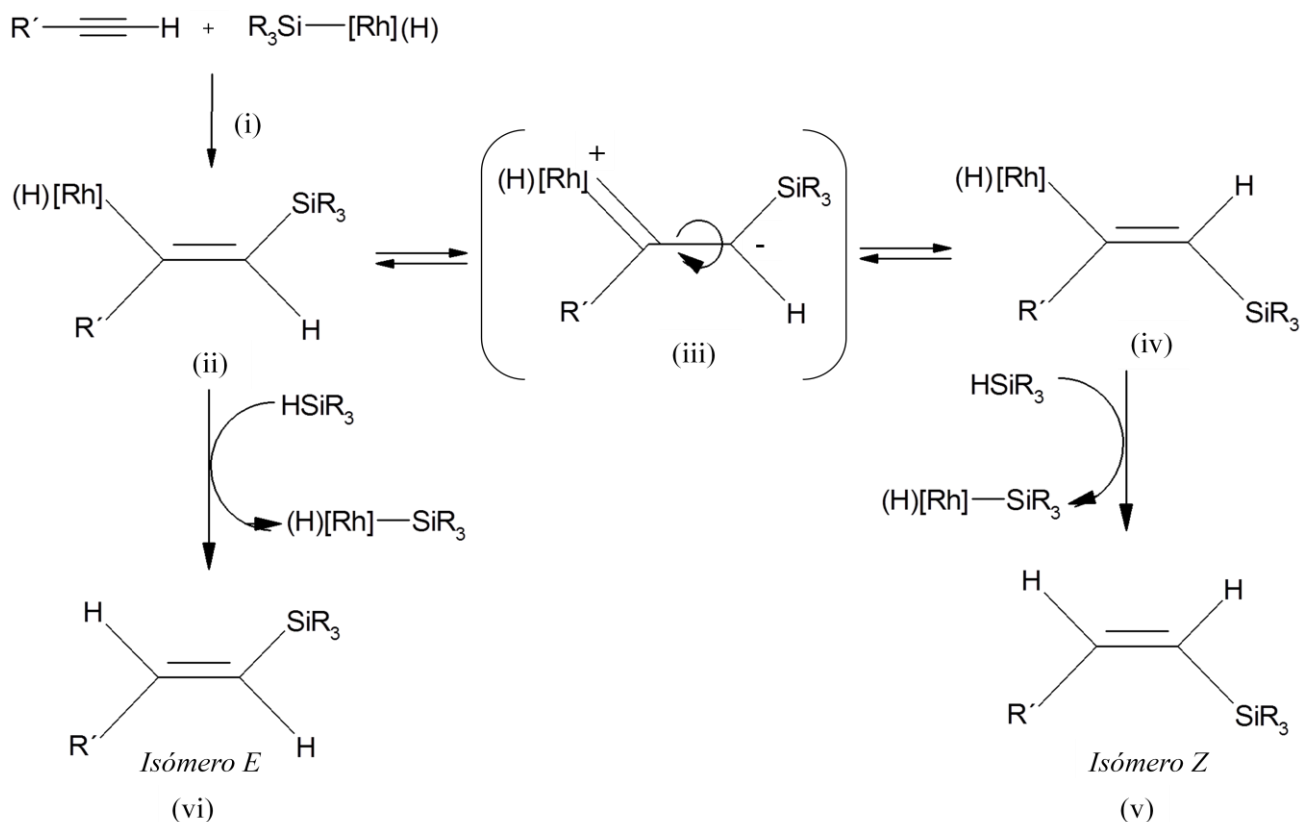
Como parte de su estudio, también investigaron el efecto de los sustituyentes utilizando diferentes tipos de hidrosilanos, y comprobar con ello si es un factor que influye en la selectividad de la reacción. Como resultado obtuvieron la formación del isómero *Z* como producto principal y en mayor proporción respecto a los isómeros *E* y el *gem*; observando también un cambio en la proporción de los productos *E/Z* conforme avanzaba la reacción, estando presentes de manera predominante los isómeros *E* y *gem* al inicio de la misma y el isómero *Z* al final. Sin embargo, teóricamente el isómero *E* (vi) es termodinámicamente más favorecido y el isómero *Z* (v) es producido bajo condiciones cinéticas; este inusual comportamiento fue explicado asumiendo la existencia de un intermediario zwitteriónico (iii).

El mecanismo propuesto por Ojima y colaboradores (Figura 12), consiste en los mismos pasos fundamentales para hidrosililación de alquenos propuestos por Chalk-harrod, con la diferencia que la inserción del enlace múltiple C-C se da en el enlace Si-Rh (i), para después formar el complejo *Z*-1-silil-1-alqueno-2-il-rodio (ii), el cual sufre una isomerización a su forma más estable y favorecida estéricamente formando el complejo *E*-1-silil-1-alqueno-2-il-rodio (iv).

---

<sup>17</sup> Chalk A. J. & Harrod J. F. *Journal of the American Chemical Society*, 87 (1), (1965) 18-21.

<sup>18</sup> Ojima I., Clos N., Donovan R. J. & Ingallina P. *Organometallics*, 9, (1990). 3127-3133.



**Figura 12.** Mecanismo de hidrosililación de alquinos terminales, propuesto por Ojima y colaboradores, explicando la adición *trans*.<sup>18</sup>

El enlace H-Si con sustituyentes aceptores de electrones (como trimetoxisilano y diclorometilsilano) es más débil que con sustituyentes donadores de electrones (como trietilsilano y dimetiletilsilano), así la adición oxidativa de hidrosilanos deficientes de electrones es mucho más rápida que los hidrosilanos ricos en electrones. De esta forma, si la adición oxidativa de otro hidrosilano toma lugar, el complejo de rodio pasa a su estado de oxidación más alto, lo que dificulta la formación del carbeno zwitteriónico, dando selectivamente el producto *E* (vi).

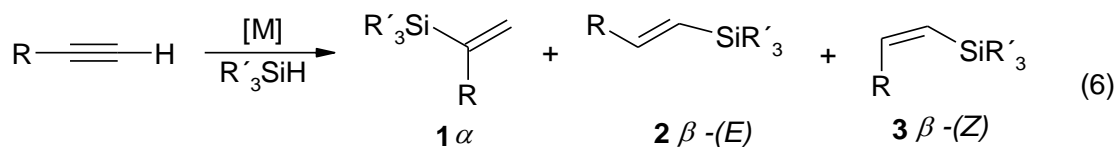
Aunque el mecanismo propuesto es para reacciones catalizadas por complejos de rodio, se puede aplicar a otros catalizadores metálicos, como lo hace Crabtree en la hidrosililación de 1-alquinos catalizada por complejos de iridio, los cuales son estabilizados por ligandos donadores con oxígeno, observando de manera similar, la formación del producto *Z*.<sup>19</sup>

<sup>19</sup> Tanke R. S. & Crabtree R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990) 7984-7989.

### 1.3.2 Hidrosililación de alquinos terminales y de alcohol propargílico

#### ◆ Hidrosililación de alquinos terminales

La hidrosililación de enlaces múltiples C-C, ha sido uno de los métodos más utilizados para la formación de compuestos organosilicio, esto es, la formación de un enlace C-Si. Particularmente, la hidrosililación de alquinos, provee una ruta más directa para la obtención de vinilsilanos, que a su vez son muy utilizados como reactivos intermediarios en síntesis orgánica. Sin embargo, esta reacción ha tenido problemas en cuanto a la estereo y regioselectividad; ya que la hidrosililación de alquinos puede dar lugar a tres isómeros: el  $\alpha$ -sililo, también conocido como isómero *gem* (1) y dos  $\beta$ -estereoisómeros *E* (2) y *Z* (3) (Ecuación 6)<sup>20</sup>.



La hidrosililación de alquinos puede llevarse a cabo con diferentes tipos de catalizadores, entre los que destacan el ácido cloroplatínico, los complejos de rodio como el catalizador de Wilkinson,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  y algunos otros complejos catalíticos de  $\text{Ru}^{21,22}$ ,  $\text{Co}^{23}$  e  $\text{Ir}^{24}$ .

#### ◆ Hidrosililación de alcohol propargílico

La hidrosililación de alcohol propargílico (Ecuación 7), también puede ser catalizada por complejos de rodio. Ésta, además de ser una ruta directa para la obtención de alcoholes  $\gamma$ -sililalílicos, permite obtener alcoholes secundarios quirales.<sup>25</sup>

<sup>20</sup> Peterson E.A. Recuperado en Agosto del 2011, de <http://www.surfatech.com/pdfs/Hydrosilylation%20of%20Alkynes.pdf>

<sup>21</sup> Trost B. M. & Ball Z. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001). 12726-12727.

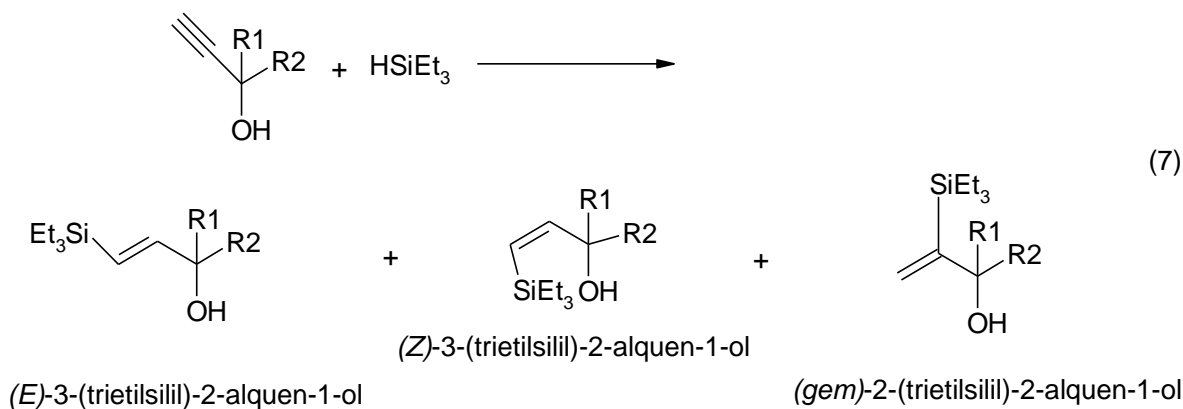
<sup>22</sup> Kawanami Y., Sonoda Y., Mori T., Yamamoto K. *Org. Lett.*, 4 (17), (2002) 2825-2827.

<sup>23</sup> Konno T., Taku K., Yamada S., Moriyasu K., Ishihara T. *Org. Biomol. Chem.*, 7, (2009) 1167-1170.

<sup>24</sup> Vicent C., Viciano M., Mas-Marzá E., Sanaú M., Peris E. *Organometallics*, 25, (2006) 3713-3720.

<sup>25</sup> Takeuchi R., Nitta S., Watanabe D. *J. Org. Chem.*, 60, (1995) 3045-3051.





Usualmente, se utiliza una síntesis en dos pasos, la cual consiste en la sililación de carbono seguida por una reducción estereoselectiva,<sup>26,27</sup> razón por la cual, la hidrosililación es una de las rutas más convenientes, ya que el producto se puede obtener en un solo paso a partir del alcohol propargílico con el hidrosilano.

Para este tipo de reacción en particular, se ha encontrado que no ocurre la sililación del grupo hidroxilo,<sup>28</sup> por lo que la reacción procede bien sin necesidad de que se proteja el grupo hidroxilo.

Como reportan Takeuchi y colaboradores, la hidrosililación de alcohol propargílico utilizando catalizadores de rodio catiónico resulta ser altamente selectiva, dando como producto el isómero *E* en muy buenos rendimientos.<sup>29</sup> Describiendo esta selectividad por el mecanismo propuesto por Ojima, presentado en la sección número 1.3.1.

### 1.3.3 Comportamiento catalítico de especies iónicas

El uso de catalizadores de rodio en su forma iónica ha atraído un interés especial ya que en esta forma presentan mejoras en cuanto a su actividad catalítica, buscando con ello mejorar la selectividad en algunas reacciones como la hidrosililación.

Se ha encontrado que el tipo de complejos que se utilizan en catálisis tienen una fuerte influencia en la selectividad de la hidrosililación de 1-alquinos, de manera que los complejos de rodio neutro, dan como producto mayoritario el isómero *Z* mediante una adición *trans* del enlace Si-H a través del triple enlace

<sup>26</sup> Jones, T. K.; Denmark, S. E. *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 7, (1990) (p: 524). Recuperado de <http://www.orgsyn.org/orgsyn/pdfs/CV7P0524.pdf>

<sup>27</sup> Denmark S. E., Jones T. K. *J. Org. Chem.*, 47, (1982) 4595. 4597.

<sup>28</sup> Doyle M. P. High K. G. Nesloney C. L. Clayton T. W. & Lin J. *Organometallics*, 10, (1991)1225-1226.

<sup>29</sup> Takeuchi R. & Ebata I. *Organometallics*, 16, (1997) 3707-3710.

carbono- carbono; al contrario los complejos de rodio catiónico, los cuales de acuerdo a lo reportado que son altamente selectivos y dan el isómero *E* como producto principal en buenos rendimientos. Con esta distinción comienza a tomarse en cuenta un punto importante para mejorar problemas en cuanto a la selectividad de la reacción y da un punto clave para la mejora de la actividad catalítica.

Al contrario de la gran cantidad de trabajos que se han desarrollado sobre la reacción de hidrosililación catalizada por complejos de rodio neutro, la misma reacción catalizada por complejos de rodio catiónico es relativamente reciente.<sup>30</sup>

---

<sup>30</sup> Bergens S. H, Noheda P., Whelan J. & Bosnich B. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992) 2128-2135.

# CAPÍTULO II

## Parte Experimental

### 2.1 Material y reactivos

#### 2.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en las reacciones se obtuvieron de la compañía Sigma-Aldrich. Los disolventes se adquirieron de la compañía Honey-Well grado HPLC con 99.9% de pureza y los disolventes deuterados fueron de la compañía Sigma-Aldrich. La sílica-gel 60 (0.063-0.2 mm), se adquirió en la compañía Macherey-Nagel. En la tabla 2 se muestran algunas propiedades de cada uno de los reactivos utilizados.

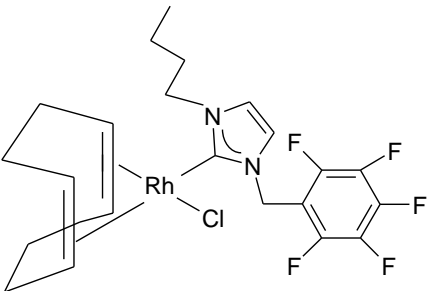
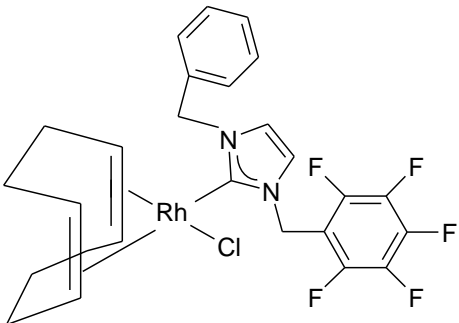
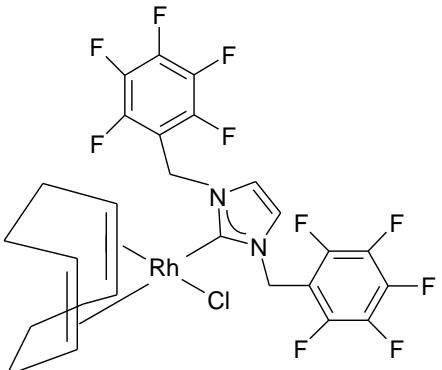
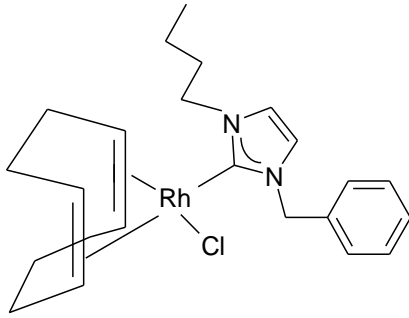
**Tabla 2.** Propiedades y especificaciones de los reactivos utilizados.

Reactivo	Propiedades
Alcohol Propargílico (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O), 99%	M.M. = 56.06 g/mol T <sub>eb</sub> = 113- 115 °C T <sub>f</sub> = -53 °C Densidad (ρ) = 0.949 g/cm <sup>3</sup>
Trietilsilano (Et <sub>3</sub> SiH), 99%	M.M. = 116.28 g/mol T <sub>eb</sub> = 107- 108 °C Densidad (ρ) = 0.728 g/cm <sup>3</sup>
Tetrafluoroborato de Plata (AgBF <sub>4</sub> )	M.M. = 194.68 g/mol T <sub>f</sub> = 70- 73 °C
Trifenilfosfina (PPh <sub>3</sub> ), 99% (C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P)	M.M. = 262.29 g/mol T <sub>eb</sub> = 377 °C T <sub>f</sub> = 79 °C Densidad (ρ) = 9.06 g/cm <sup>3</sup>
Tetrafluoroborato de Sodio (NaBF <sub>4</sub> )	M.M. = 109.8 g/mol T <sub>f</sub> = 384 °C Densidad (ρ) = 2.47 g/cm <sup>3</sup>
Tetrahidrofurano (THF) (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	M.M. = 72 g/mol T <sub>eb</sub> = 65-67 °C T <sub>f</sub> = -108 °C Densidad (ρ) = 0.89 g/cm <sup>3</sup>

## 2.1.2 Catalizadores

Se utilizaron como catalizadores complejos de rodio (I) con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico (Tabla 3), los cuales fueron diseñados y sintetizados dentro de nuestro grupo de investigación.<sup>31</sup> Estos complejos de rodio se tienen de forma aislada y todos son sólidos de color amarillo. Los catalizadores **1**, **2** y **3** tienen el grupo bencilo fluorado, el catalizador **4** se utilizó como control de los experimentos, ya que no cuenta con grupo fluorado.

**Tabla 3.** Catalizadores de rodio con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico.

<p><b>Catalizador 1</b> MM.: 550.35 g/mol</p>  <p><math>[(L1)Rh(COD)Cl]L1 = C_{14}H_{13}N_2F_5</math></p>	<p><b>Catalizador 2</b> MM.: 584.35 g/mol</p>  <p><math>[(L2)Rh(COD)Cl]L2 = C_{17}H_{11}N_2F_5</math></p>
<p><b>Catalizador 3</b> MM.: 674.35 g/mol</p>  <p><math>[(L3)Rh(COD)Cl]L3 = C_{17}H_6N_2F_{10}</math></p>	<p><b>Catalizador 4</b> MM.: 460.35 g/mol</p>  <p><math>[(L4)Rh(COD)Cl]L4 = C_{14}H_{18}N_2</math></p>

COD= 1,5-Ciclooctadieno, M.M.= masa molecular

<sup>31</sup> Rivera G., Elizalde O., Roa G., Montiel I., Bernès S. *Journal of Organometallic Chemistry*, 699, (2012) 82-86.

### **2.1.3 Disolvente**

El disolvente utilizado fue tetrahidrofurano (THF), el cual se secó previamente para eliminar la presencia de agua en el medio de reacción, de manera que el reconocimiento molecular por puente de hidrógeno, se atribuya solo a la interacción entre los catalizadores fluorados y el sustrato (alcohol propargílico).

#### **2.1.3.1 Secado del disolvente**

El THF se mantuvo a reflujo bajo atmósfera inerte con trozos de sodio metálico y benzofenona como indicador hasta que la solución adquirió un color azul. Finalmente se colectó el THF seco y se empleó para llevar a cabo las reacciones.

### **2.1.4 Equipos**

Los experimentos de resonancia magnética nuclear se llevaron a cabo en la FES Cuautitlán UNAM en un equipo Varian Mercury 200MHz, utilizando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente a temperatura ambiente. A excepción del experimento bidimensional, que junto con los correspondientes espectros de cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM) se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Para el experimento bidimensional se utilizó un equipo Varian de 400MHz, en el caso de la cromatografía, se empleó un equipo marca Thermo-Electron Modelo DFS acoplado a Cromatógrafo de Gases Trace GC Ultra de Thermo. (Tabla 4)

**Tabla 4.** Especificaciones y condiciones del análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas acoplados.

Tipo de ionización:	Ionización Electrónica (IE), 70 eV
Preparación de las muestras:	Disolución de acetona (Reactivo ACS 99.6%, Marca J.T. Baker)
Dimensiones de la columna capilar:	30m x 0.25mm x 0.1 $\mu$ m
Temperatura del inyector:	260 °C
Tipo de inyección:	Split (con división de flujo), 1:200
Gas acarreador:	Helio, Praxair, grado 5.0 (Ultra Alta Pureza)
Flujo del gas acarreador:	1 mL/min
Temperatura Línea de Transferencia:	270 °C
Intervalo de masas:	50 -650 u
Temperatura cámara de ionización:	280 °C
Compuesto de calibración:	PFK (Perfluoroqueroseno)

El método empleado en las diferentes series de reacciones es esencialmente el mismo, se hicieron con la técnica de Schlenk; utilizando una línea doble vacío/nitrógeno.

Esta línea doble vacío/nitrógeno, consiste en un tubo doble de vidrio con varios puertos; donde uno de los tubos está conectado a un tanque de nitrógeno, mientras que el otro tubo está conectado a una bomba de vacío. La presión de la línea de nitrógeno se reguló con un manómetro y un burbujeador. Las llaves de paso, permiten seleccionar el vacío o la atmósfera de gas inerte, sin necesidad de colocar una línea independiente. Trabajar con este método es útil para una mejor manipulación de los reactivos sensibles al medio ambiente y llevar a cabo la reacción bajo atmósfera inerte para que esta parte de la experimentación se pueda controlar.

Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz Schlenk, el cual tiene un tapón de vidrio en la parte superior y una llave de vidrio a un costado para permitir el paso de nitrógeno o vacío según se requiera.

## **2.2 Metodología**

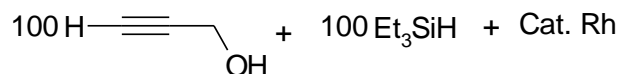
### **2.2.1 Aspectos generales de la metodología**

De manera general, la metodología para todas las series de reacciones es la misma y se trabajó de la siguiente manera: el matraz Schlenk se tuvo que purgar antes de agregarle los reactivos, esto se hizo una vez conectado a la línea haciéndole pasar vacío y nitrógeno al menos tres veces. Se utilizaron 0.01g de catalizador, en cuanto al sustrato y al trietilsilano, se empleó una cantidad 100 veces mayor respecto a las moles de catalizador.

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

Catalizador	Cantidad utilizada de:		
	Catalizador	Sustrato – Alcohol propargílico	Trietilsilano
1	$1.82 \times 10^{-5}$ mol	$2.03 \times 10^{-3}$ mol	$2.13 \times 10^{-3}$ mol
2	$1.71 \times 10^{-5}$ mol	$2.03 \times 10^{-3}$ mol	$1.94 \times 10^{-3}$ mol
3	$1.48 \times 10^{-5}$ mol	$1.86 \times 10^{-3}$ mol	$1.88 \times 10^{-3}$ mol
4	$2.17 \times 10^{-5}$ mol	$2.17 \times 10^{-3}$ mol	$2.17 \times 10^{-3}$ mol

Así, de manera general, la reacción se planteó de la siguiente manera:



Para el caso de aquellas series de reacciones en las que se empleó un aditivo, tal como trifenilfosfina, tetrafluoroborato de plata y/o tetrafluoroborato de sodio, éstos se utilizaron en cantidades molares equivalentes a las del catalizador.

Después de colocar todos los reactivos en el matraz tipo Schlenk, se agregó un volumen de 10 mL de THF seco y se mantuvieron en reflujo y agitación constante por un período de 72 horas. Las reacciones se pusieron en un baño de aceite con temperatura superior a la del punto de ebullición del disolvente para obtener la temperatura de reflujo necesaria.

### 2.2.2 Monitoreo de la reacción

Cada reacción se monitoreó en diferentes intervalos de tiempo hasta un máximo de 72 horas para poder evaluar los tiempos de reacción y seguir el comportamiento de la misma mediante espectros RMN de  $^1\text{H}$  y así también determinar el fin de la reacción.

La primera muestra se tomó a los 15 minutos, después de que empezó el reflujo de la reacción. Posteriormente, se monitoreó cada 4 horas durante 12 horas, para así poder observar si se presentaban cambios (respecto a materia prima y productos obtenidos) durante el transcurso de la reacción. Así, el monitoreo continuó cada 12, 24, 48 y 72 horas. Al final, se evaporó el disolvente de la mezcla.

### 2.2.3 Separación de la mezcla e identificación de los productos de reacción

La separación de los productos de la mezcla de reacción, se hizo en una columna de sílica gel, la cual se preparó en una pipeta Pasteur.

Primero se le agregó un volumen de 40 mL de hexano al vaso de precipitados que contenía la mezcla de reacción y después se pasó por la columna. Esta primera fracción es la que contiene el o los productos de reacción. Después de haber pasado todo el hexano, se le agregaron 40 mL de acetona al vaso de precipitados que contenía la mezcla de reacción y se volvió a pasar por la columna, esta vez para separar al catalizador.

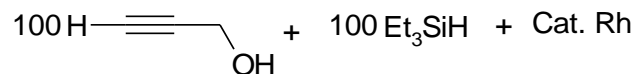
Finalmente, se obtuvo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para cada una de las fracciones, de los cuales el espectro correspondiente a la fracción de hexano, se utilizó para identificar los productos formados; adicionalmente, para una de las muestras se utilizó la espectroscopía correlacionada (COSY) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para complementar su caracterización.

## 2.3 Reacciones de hidrosililación catalítica

Para llevar a cabo el estudio del efecto de la carga de los catalizadores de rodio (I) en la reacción de hidrosililación de alcohol propargílico, se plantearon cuatro series de reacciones:

- Serie 1. Reacción de hidrosililación utilizando catalizadores de rodio en su forma neutra.
- Serie 2. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica.
- Serie 3. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica y trifenilfosfina como ligante adicional.
- Serie 4. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en medio iónico.

### 2.3.1 Serie 1. Reacción de hidrosililación utilizando catalizadores de rodio en su forma neutra



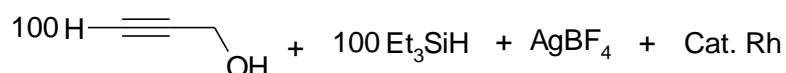
Para esta serie de reacciones se emplearon los catalizadores de rodio en su forma neutra, es decir, tal y como se muestran en la figura 2 y tabla 3, donde todo el complejo de rodio es neutro. Se emplearon las cantidades de reactivos antes mencionadas para cada catalizador (Tabla 5). Cada experimento se realizó por duplicado.



El orden de adición de cada uno de los reactivos fue:

1. Catalizador
2. Alcohol propargílico
3. Trietilsilano
4. THF seco

### 2.3.2 Serie 2. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica

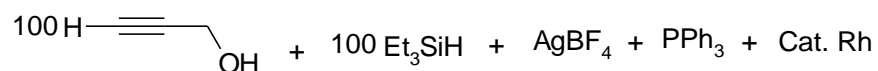


En esta segunda serie, las reacciones de hidrosililación se llevaron a cabo utilizando los catalizadores de rodio en su forma catiónica; los cuales se prepararon *in situ* empleando tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ ) para retirar el cloro del catalizador y de esta manera se forme el complejo de rodio con una carga positiva. Cada experimento se realizó por triplicado.

El orden de adición de los reactivos fue:

1. Catalizador
2. Tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ )
3. Alcohol propargílico
4. Trietilsilano
5. THF seco

### 2.3.3 Serie 3. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica y trifenilfosfina como ligante adicional



La reacción de hidrosililación en este caso es similar a la anterior, con la variable de que se utiliza trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) como ligante adicional, la cual se puede coordinar fácilmente al rodio, dando como resultado el catalizador en su forma catiónica.

El orden de adición de los reactivos fue:

1. Catalizador
2. Tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ )
3. Trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ )
4. Alcohol propargílico
5. Trietilsilano
6. THF seco

### 2.3.4 Serie 4. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en medio iónico

La reacción que se planteó es:



De igual forma que para la serie 2, la finalidad del tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ ) es retirar el cloro del complejo de rodio para tener el complejo catiónico buscado. La variable en esta cuarta serie de reacciones, es el uso de la sal tetrafluoroborato de sodio ( $\text{NaBF}_4$ ) para favorecer la existencia de un medio iónico que facilite las interacciones por puente de hidrógeno ligante-sustrato.

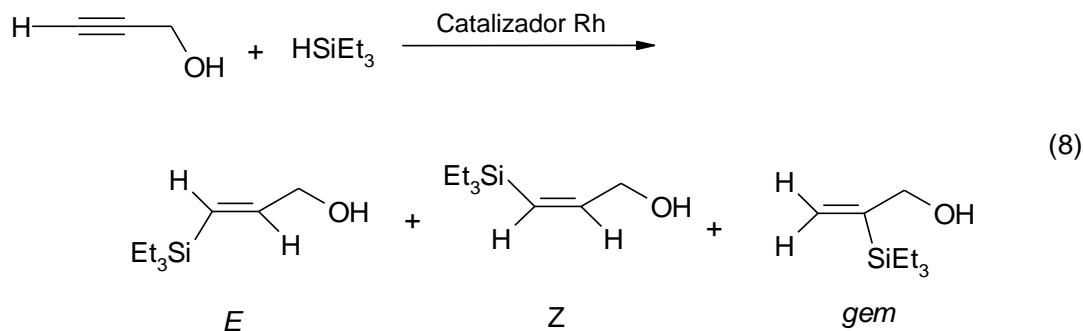
El orden de adición de los reactivos fue:

1. Catalizador
2. Tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ )
3. Tetrafluoroborato de sodio ( $\text{NaBF}_4$ )
4. Alcohol propargílico
5. Trietilsilano
6. THF seco

# CAPÍTULO III

## Resultados y Discusión

La hidrosililación de alcohol propargílico estudiada, puede dar como resultado tres posibles isómeros principalmente (Ecuación 8).



Como se mencionó anteriormente, esta reacción fue estudiada con cuatro catalizadores diferentes, tres fluorados y uno sin átomo de flúor, para poder evaluar la existencia de interacciones intermoleculares ligante–sustrato. Se estudiaron cuatro series de reacciones, la variante en cada una de ellas es la forma del catalizador, para poder analizar el comportamiento catalítico de especies iónicas haciendo una comparación con los complejos neutros.

- Serie 1. Reacción de hidrosililación utilizando catalizadores de rodio en su forma neutra.
- Serie 2. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica.
- Serie 3. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica y trifenilfosfina como ligante adicional.
- Serie 4. Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en medio iónico.

En este capítulo se describirán las características generales de los experimentos, para después abordar la presentación de los resultados y su análisis para cada una de las series.

## 3.1 Seguimiento de las reacciones y caracterización de los productos de reacción

### 3.1.1 Seguimiento de las reacciones

El seguimiento de las reacciones se hizo mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ) a diferentes intervalos de tiempo, considerando las señales de la materia prima como indicadores del avance de la reacción.

El espectro correspondiente al alcohol propargílico (Figura 13), presenta un singulete en 2.5 ppm correspondiente al hidrógeno del alquino terminal, una señal ancha en 3.3 ppm para el hidrógeno del OH y un doblete en 4.3 ppm de los hidrógenos del metileno. La asignación de señales se hizo con base a lo que está reportado para los productos de reacción y tomando en cuenta las integrales de las señales. La señal en 4.3 ppm integra para el doble de hidrógenos que las otras dos señales, por lo que se asignó a los hidrógenos del metileno; el hecho de esta señal salga desplazada a frecuencias bajas se debe a que los hidrógenos están vecinos al oxígeno, el cual les retira densidad electrónica desprotegiéndolos.

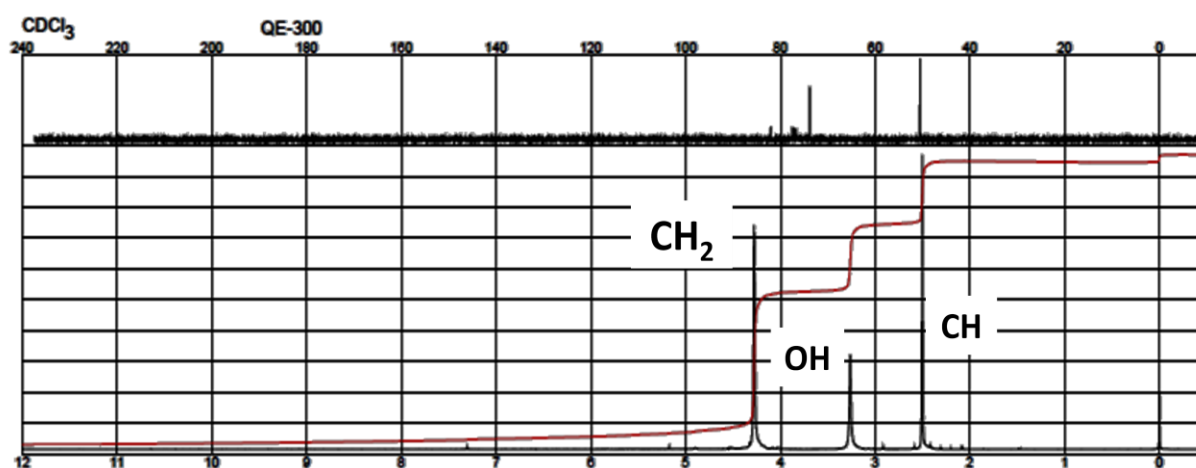
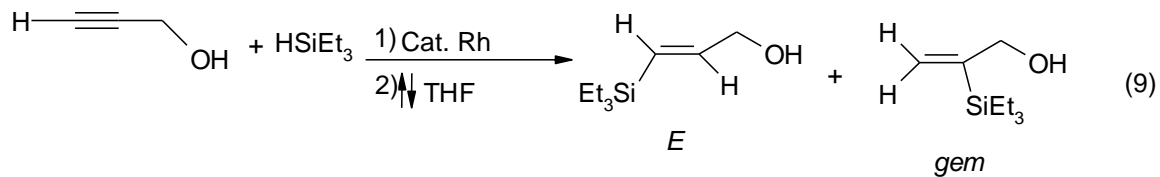


Figura 13. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del alcohol propargílico.<sup>32</sup>

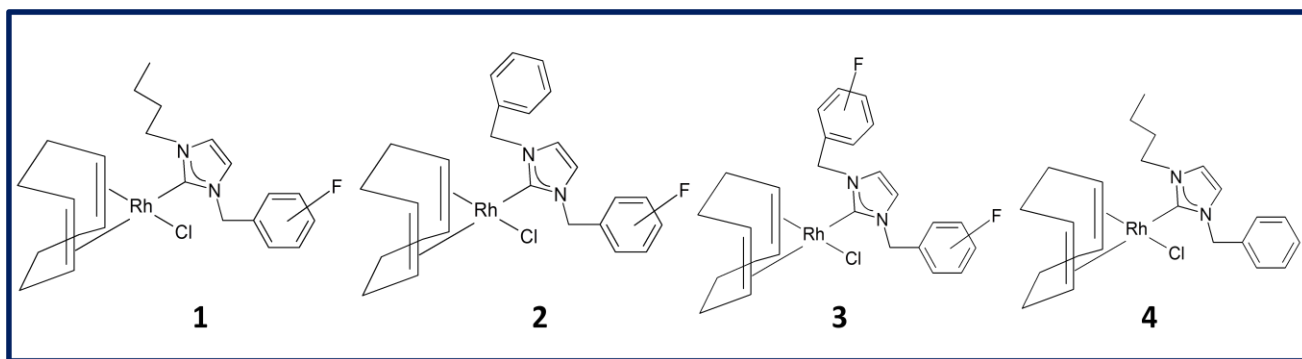
La señal que nos indica el fin de la reacción es la que pertenece al alquino terminal, ya que es en el triple enlace donde se lleva a cabo la hidrosililación, por lo cual el hecho de que no se vea más la señal de alquino es un indicador de que ya reaccionó toda la materia prima formando vinilsilanos como productos, los cuales tienen un doble enlace y cuyos hidrógenos se identifican a frecuencias más bajas, como se mostrará en los siguientes espectros.

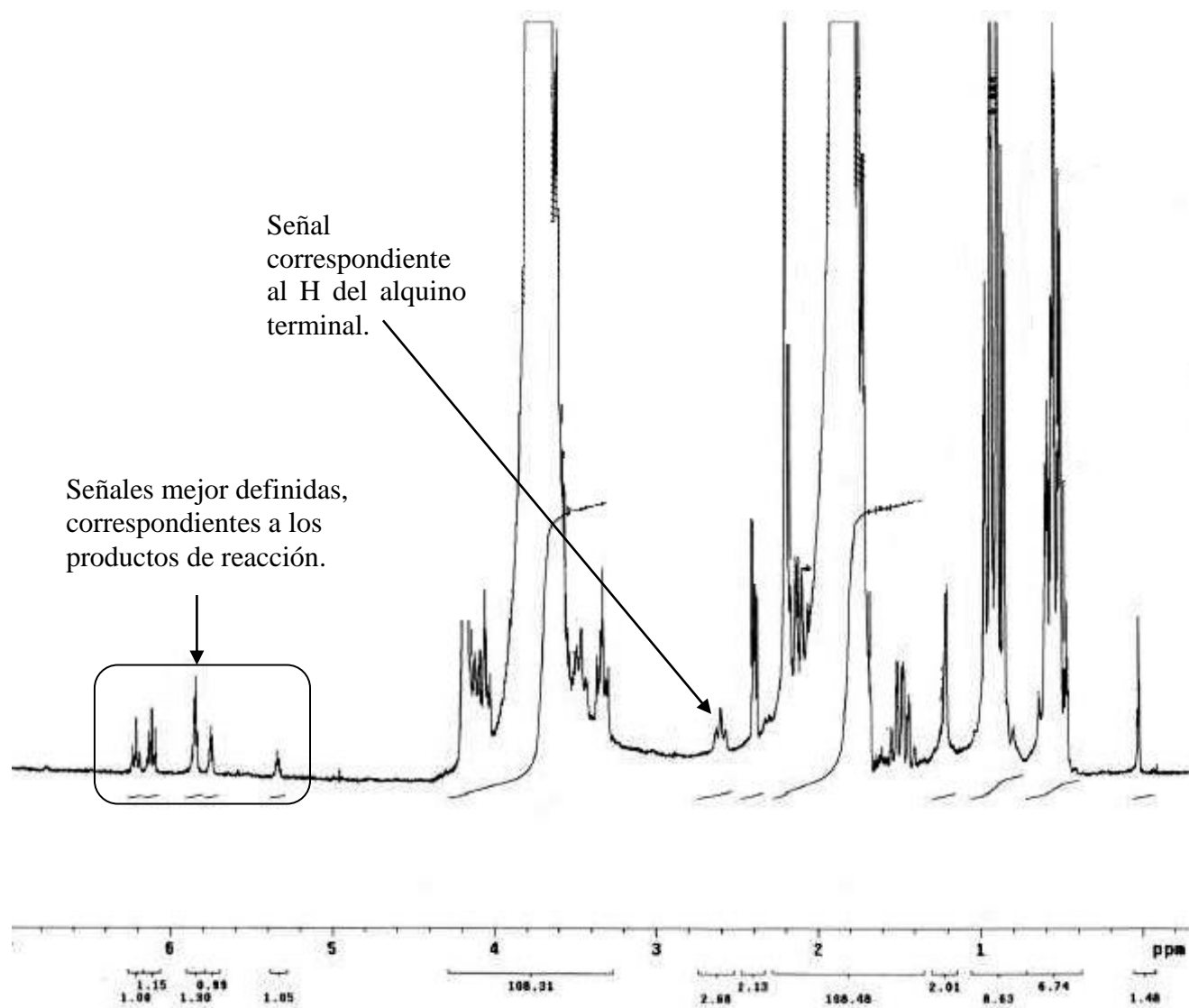
<sup>32</sup>Recuperado en Junio del 2010 de <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR011274.PDF>

Para ejemplificar, cómo se llevó a cabo el seguimiento de todas las reacciones se utilizará el primer y el último espectro de una de las reacciones de la serie 1, con el catalizador **3** en su forma neutra (Ecuación 9):



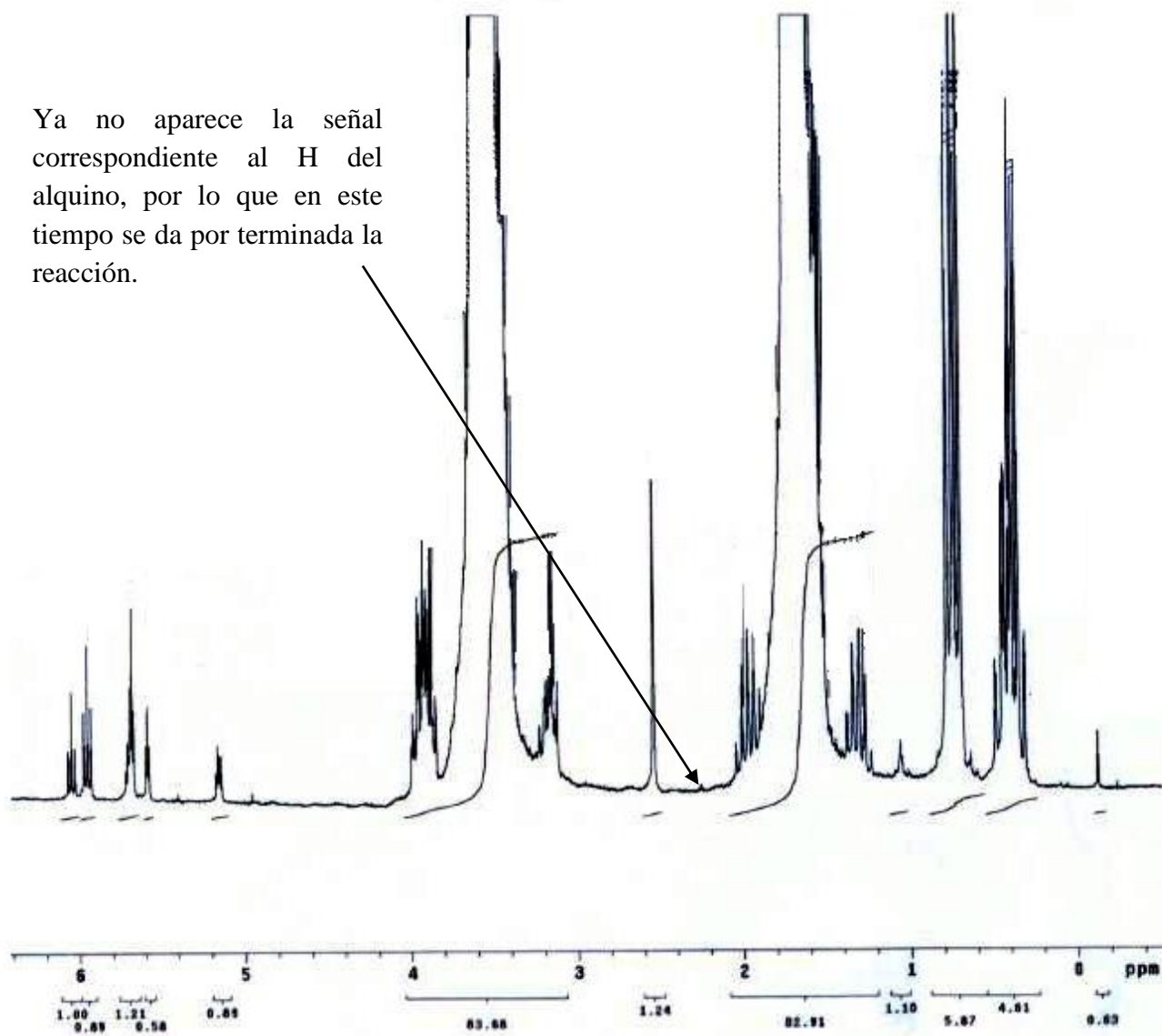
La estructura de los catalizadores utilizados en este trabajo se presenta a continuación.





**Figura 14.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a los 15 minutos de reacción, correspondiente a una de las reacciones con el catalizador **3** en su forma neutra (Ecuación 9).

Ya no aparece la señal correspondiente al H del alquino, por lo que en este tiempo se da por terminada la reacción.



**Figura 15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 24 horas de reacción, correspondiente a una de las reacciones con el catalizador **3** en su forma neutra (ecuación 9).

### 3.1.2 Caracterización de productos

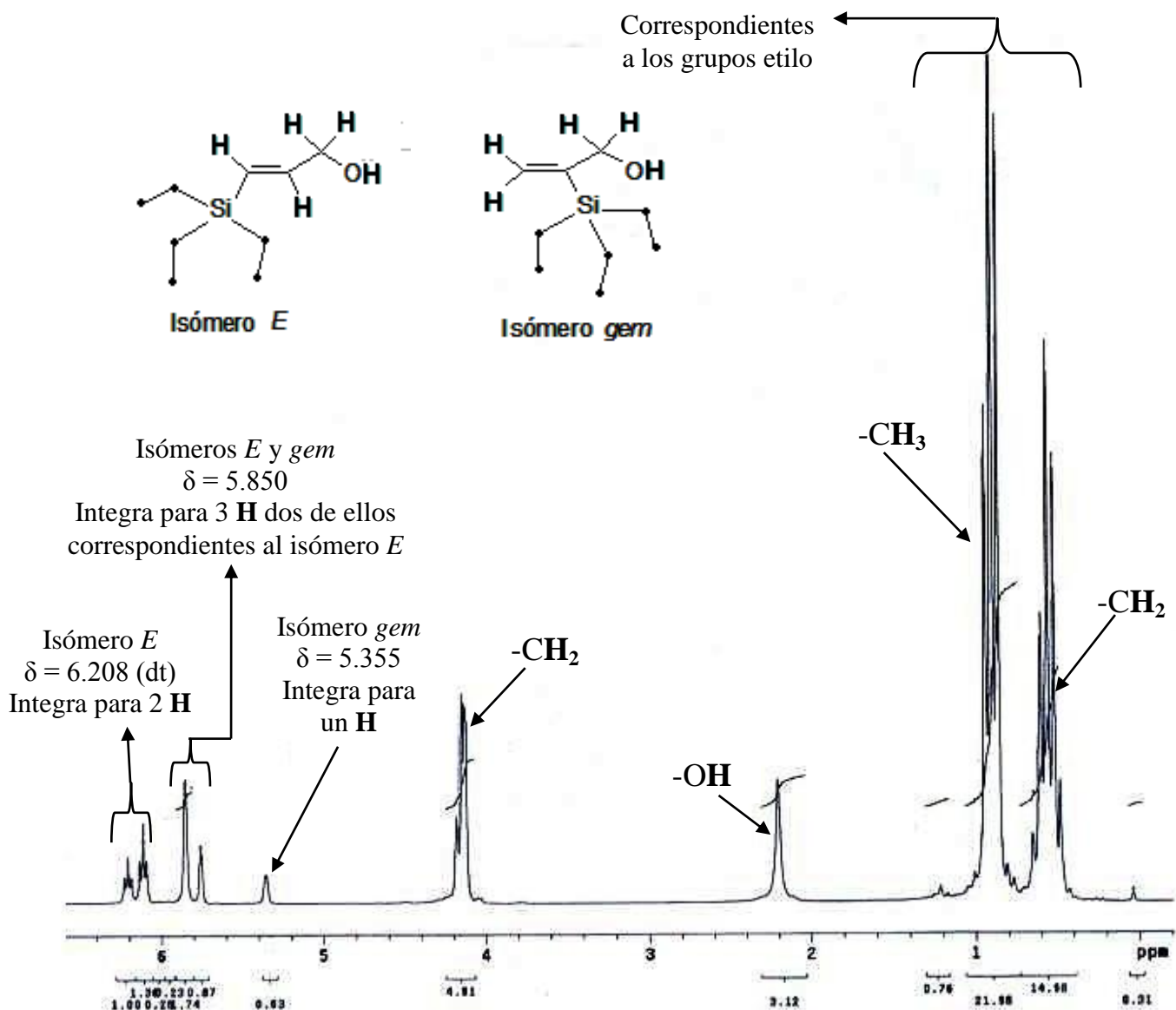
La identificación de los productos de reacción se hizo utilizando el espectro correspondiente a la fracción de hexano que se obtuvo de la separación por columna, es decir, la que está libre de catalizador. La asignación de las señales se realizó considerando los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento reportadas por Takeuchi<sup>24</sup> (Tabla 6).

**Tabla 6.** Desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de RMN <sup>1</sup>H y constantes de acoplamiento ( $J$ ) para los productos de hidrosililación de alcohol propargílico reportados: isómero *E* y *Z*.<sup>24</sup>

<b>(<i>E</i>)-3-(Trietilsilil)-2-propen-1-ol</b>	<b>(<i>Z</i>)-3-(Trietilsilil)-2-propen-1-ol</b>
$\delta$ 0.58 (q, 6H, $J = 7.9$ Hz)	$\delta$ 0.62 (q, 6H, $J = 7.9$ Hz)
$\delta$ 0.94 (t, 9H, $J = 7.9$ Hz)	$\delta$ 0.95 (t, 9H, $J = 7.9$ Hz)
$\delta$ 2.00 (br, 1H)	$\delta$ 1.86 (br, 1H)
$\delta$ 4.18 (dd, 2H, $J = 4.3, 1.7$ Hz)	$\delta$ 4.15 (dd, 2H, $J = 6.6, 1.3$ Hz)
$\delta$ 5.85 (dt, $J = 18.8, 1.7$ Hz)	$\delta$ 5.63 (dt, $J = 14.2, 1.3$ Hz)
$\delta$ 6.20 (dt, $J = 18.8, 4.3$ Hz)	$\delta$ 6.53 (dt, $J = 14.2, 6.6$ Hz)

Con el siguiente espectro se ilustra la forma en que se hizo la asignación de señales para los productos resultantes, particularmente los que corresponden a la primera serie de reacciones, en las cuales se usaron los catalizadores de rodio neutro (serie 1). Los resultados son similares para cada uno de los catalizadores de la serie.





**Figura 16.** Identificación de productos (isómeros *E* y *gem*) en el espectro correspondiente a una de las reacciones con el catalizador **3** en su forma neutra (Ecuación 9).

En este espectro se observa que uno de los dobles de triple en 5.8 ppm asignado al isómero *E*, integra para tres hidrógenos, uno de los cuales se asigna a uno de los hidrógenos del isómero *gem*, dado que las señales están traslapadas. Lo que nos ayuda a corroborar que efectivamente tenemos el isómero *E*, son las constantes de acoplamiento ( $J$ ) calculadas del espectro, las cuales son muy similares a las que se reportan (Tabla 7).

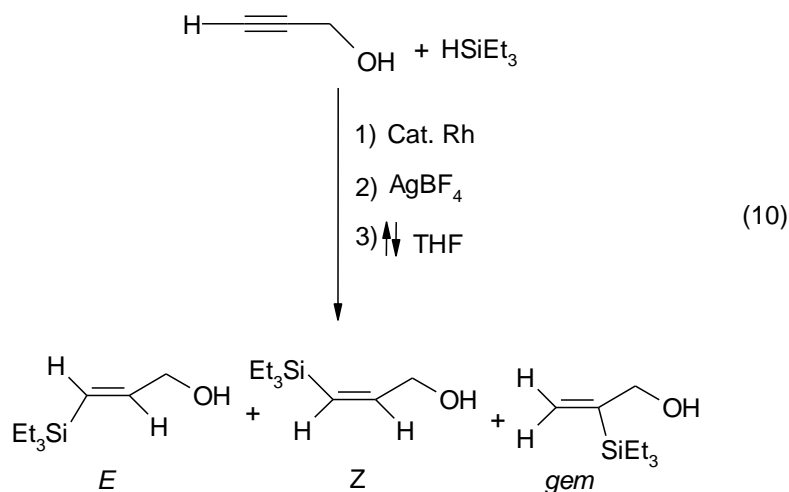
Al analizar la estructura del isómero *gem*, observamos que los hidrógenos vinílicos son magnéticamente no equivalentes, por lo que esperamos dos señales, lo cual coincide con lo reportado

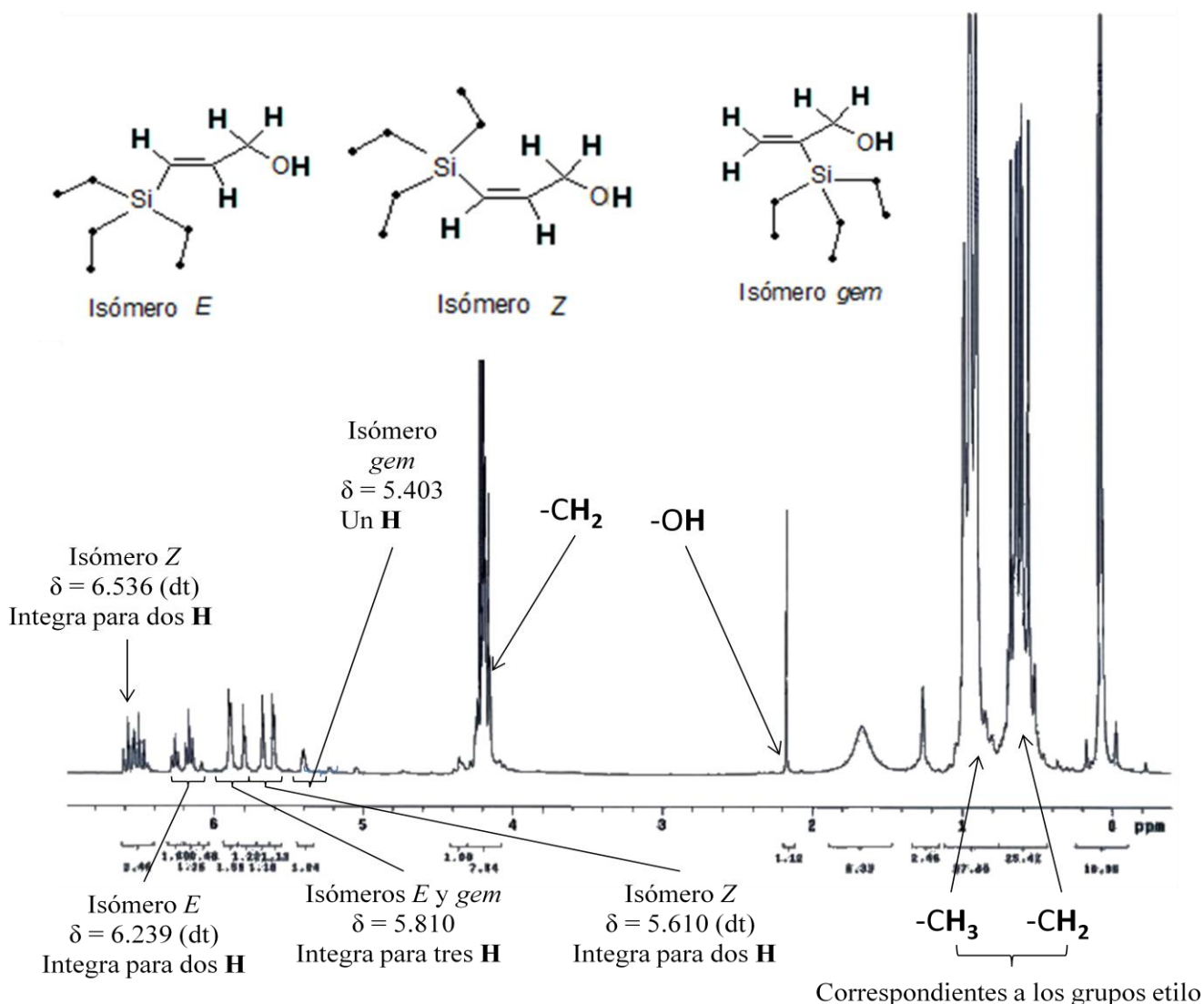
por Takeuchi para el isómero *gem* de otros alcoholes propargílicos y con nuestros resultados mostrados en la figura 16.

**Tabla 7.** Comparación de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^1\text{H}$  y constantes de acoplamiento ( $J$ ) reportados y calculados para el isómero *E*.

<i>(E)</i> -3-(Trietilsilil)-2-propen-1-ol	
Reportadas	Calculadas
$\delta$ 0.58 (q, 6H, $J = 7.9$ )	$\delta$ 0.60 (q, 6H, $J = 7.59$ )
$\delta$ 0.94 (t, 9H, $J = 7.9$ )	$\delta$ 0.95 (t, 9H, $J = 7.39$ )
$\delta$ 2.00 (br, 1H)	$\delta$ 2.2 (1H)
$\delta$ 4.18 (dd, 2H, $J = 4.3, 1.7$ )	$\delta$ 4.2 (dd, 2H, $J = 4.39, 1.39$ )
$\delta$ 5.85 (dt, $J = 18.8, 1.7$ )	$\delta$ 5.85 (dt, $J = 18.99, 1.39$ )
$\delta$ 6.20 (dt, $J = 18.8, 4.3$ )	$\delta$ 6.2 (dt, $J = 18.99, 4.39$ )

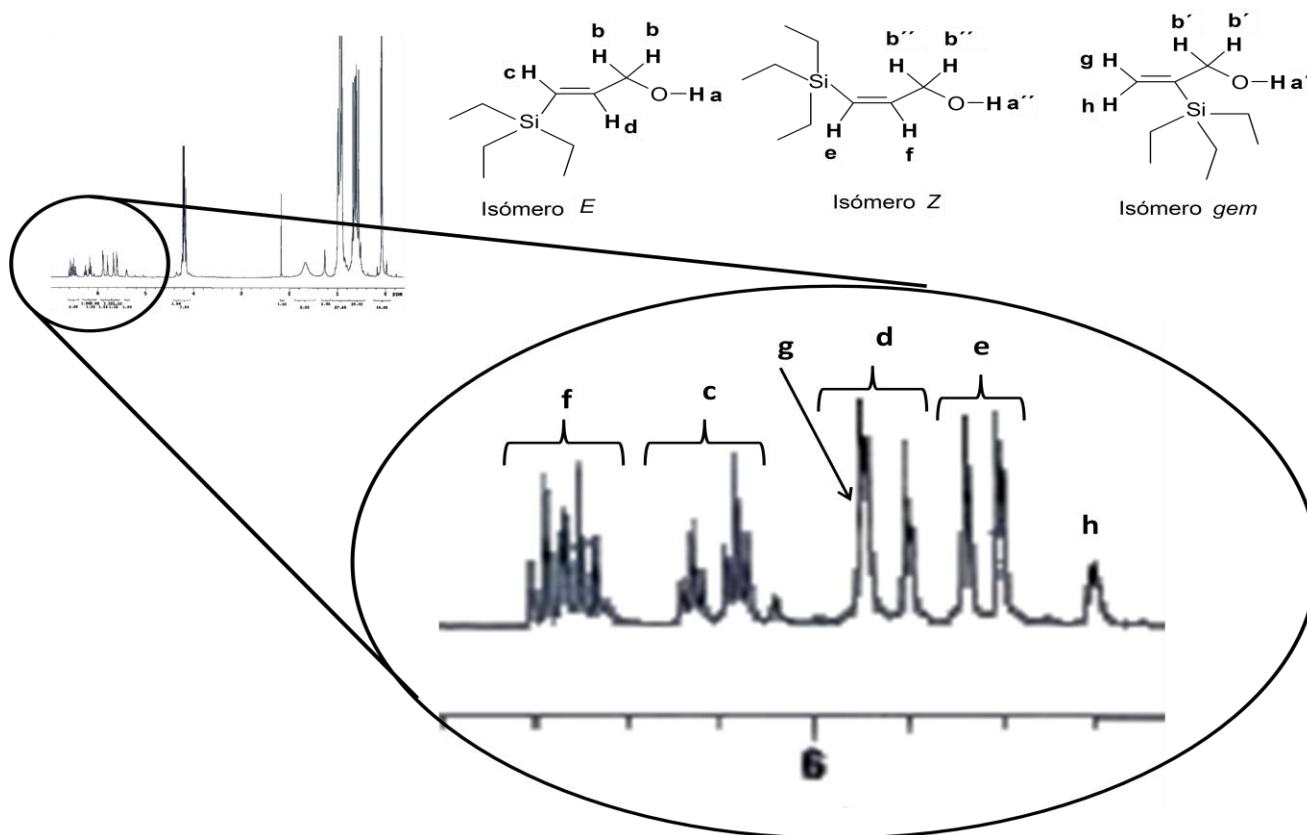
Otro ejemplo es mostrado en la figura 17, el cual corresponde al espectro de resonancia magnética nuclear de protón para la fracción de hexano de una de las reacciones con catalizador **1** en su forma catiónica (Ecuación 10), en el cual se identifican los tres productos de reacción.





**Figura 17.** Identificación de productos (isómeros *E*, *Z* y *gem*) en el espectro correspondiente a la fracción de hexano de una de las reacciones de la serie 2 con catalizador **1** en su forma catiónica (Ecuación 10).

Las señales correspondientes a los isómeros *E* y *gem* se siguen presentando en los mismos desplazamientos como en el ejemplo anterior (Tabla 7), mientras que para el isómero *Z*, una de sus señales se observa en 6.5 ppm y la otra en 5.6 ppm. La figura 18 es una ampliación de la parte que nos muestra las señales correspondientes a los tres productos de reacción.



**Figura 18.** Ampliación de la zona del espectro de RMN  $^1\text{H}$ , donde se encuentran las señales que permiten la identificación de los productos (isómeros *E*, *Z* y *gem*).

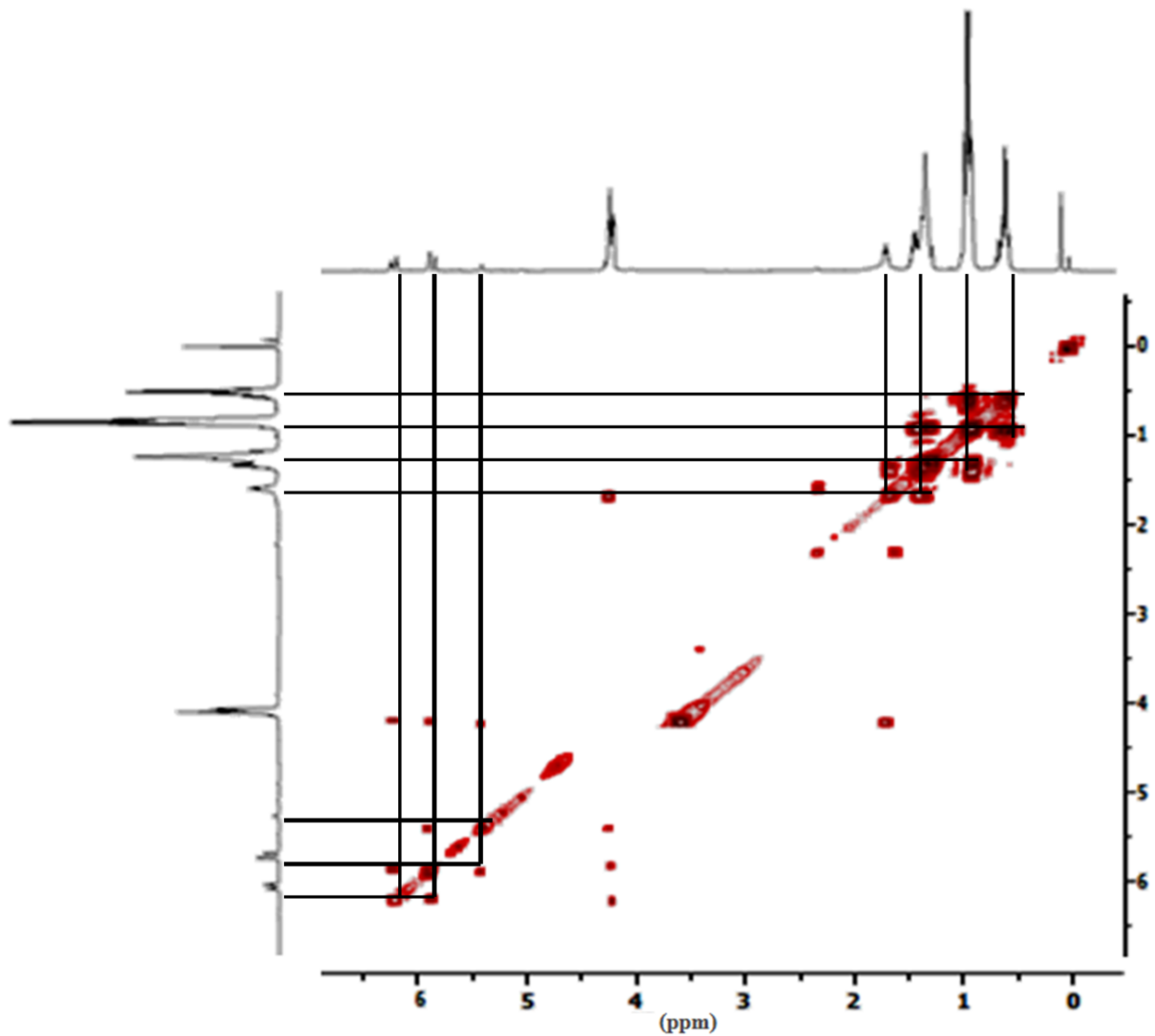
Las señales correspondientes a los isómeros *E* y *Z*, corresponden en multiplicidad y desplazamiento a lo que está reportado, lo que también se corrobora con las constantes de acoplamiento ( $J$ ) calculadas del espectro (Tabla 8).<sup>24</sup> respecto al isómero *gem*, la señal correspondiente a uno de sus hidrógenos (etiquetado como “g”), se vuelve a presentar traslapada con la señal del isómero *E*.

**Tabla 8.** Comparación de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de RMN  $^1\text{H}$  y constantes de acoplamiento ( $J$ ) reportados y calculados para el isómero Z

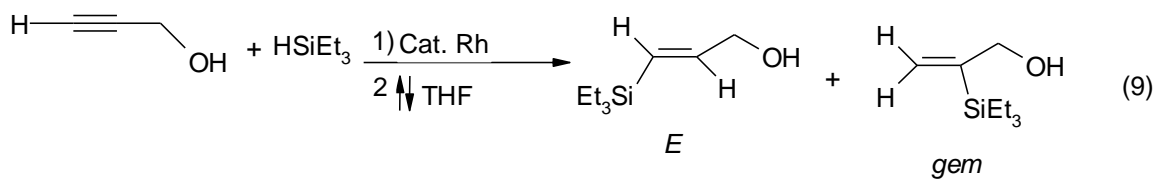
<b>(Z)-3-(Trietilsilil)-2-propen-1-ol</b>	
Reportadas	Calculadas
$\delta$ 0.62 (q, 6H, $J = 7.9$ Hz)	$\delta$ 0.60 (q, 6H, $J = 6.99$ )
$\delta$ 0.95 (t, 9H, $J = 7.9$ Hz)	$\delta$ 0.95 (t, 9H, $J = 6.59$ )
$\delta$ 1.86 (br, 1H)	$\delta$ 2.2 (1H)
$\delta$ 4.15 (dd, 2H, $J = 6.6, 1.3$ Hz)	$\delta$ 4.2 (dd, 2H, $J = 6.19, 1.39$ )
$\delta$ 5.63 (dt, $J = 14.2, 1.3$ Hz)	$\delta$ 5.6 (dt, $J = 14.19, 1.39$ )
$\delta$ 6.53 (dt, $J = 14.2, 6.6$ Hz)	$\delta$ 6.5 (dt, $J = 14.19, 6.59$ )

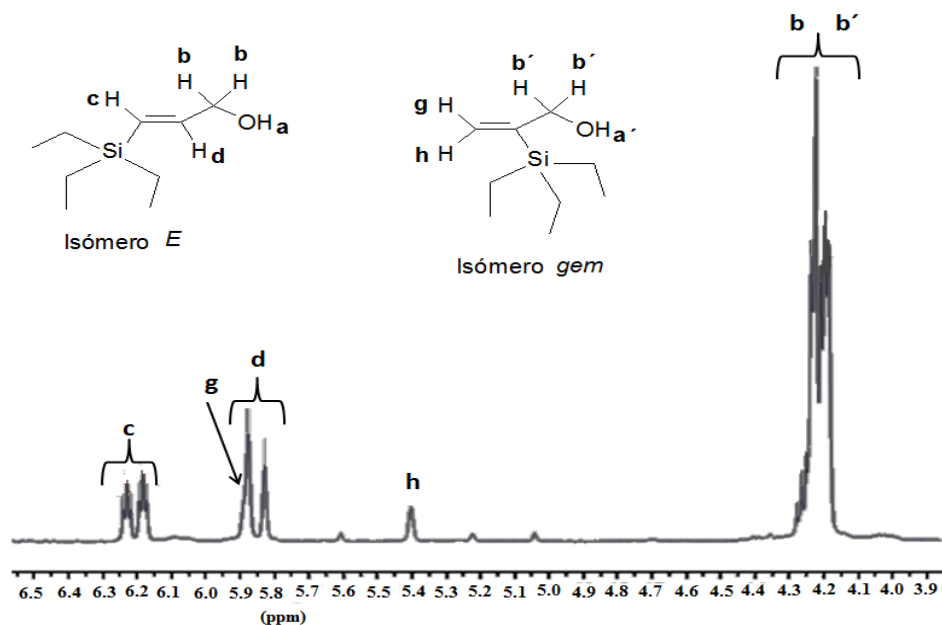
### 3.1.2.1 Espectroscopía de correlación (COSY)

La técnica espectroscópica de COSY, se utilizó como herramienta adicional para tener una mayor certeza en la identificación del isómero *gem*. Como ya se había explicado en la sección anterior, asignamos las señales con desplazamientos químicos en 5.8 y 5.4 ppm al isómero *gem* (Figura 19), sin embargo, una de ellas está traslapada con otra señal, para lo cual recurrimos a esta técnica para observar si las dos señales asignadas a los hidrógenos vinílicos realmente están acopladas entre sí.

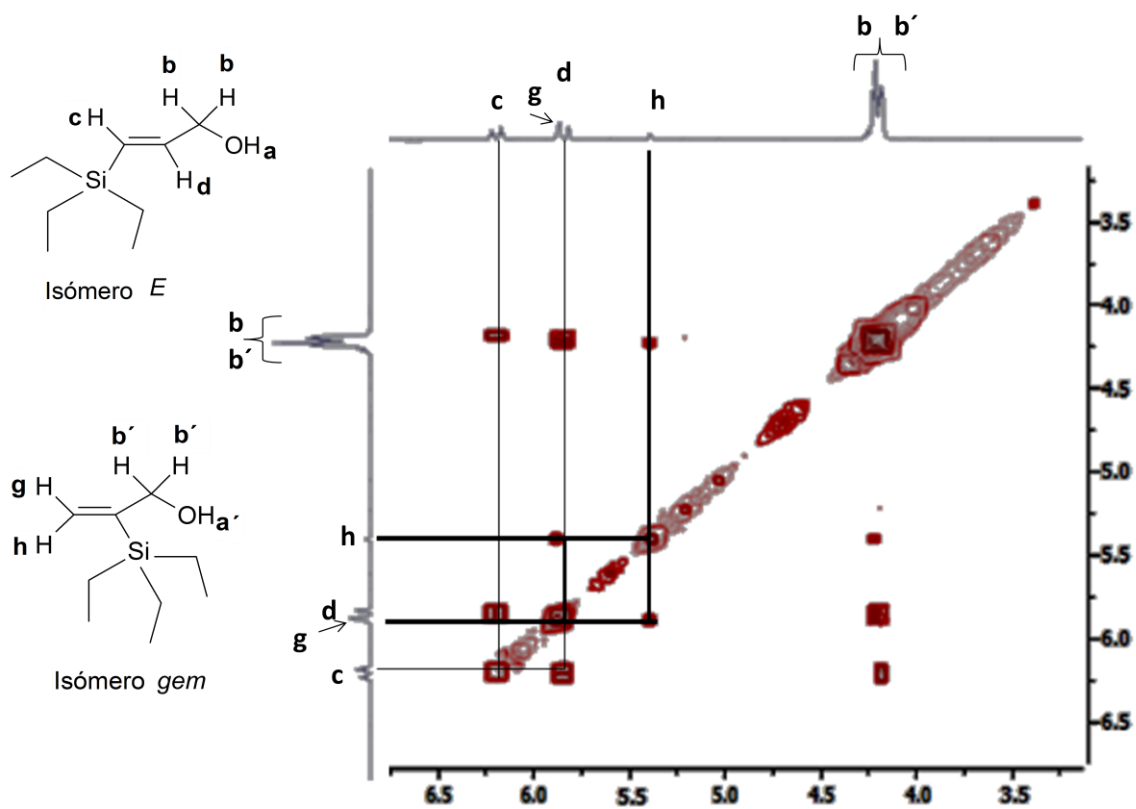


**Figura 19.** Espectro de COSY completo de la fracción de hexano de una de las reacciones con el catalizador **4** en su forma neutra (ecuación 9).





**Figura 20.** Ampliación de la zona del espectro de RMN  $^1\text{H}$ , donde se encuentran las señales que permiten la identificación de los productos (isómeros *E* y *gem*).



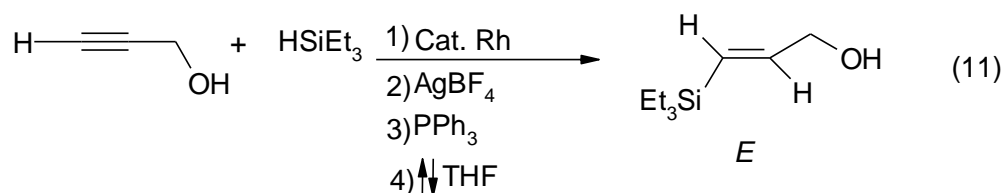
**Figura 21.** Espectro de COSY para la parte que corresponde a los desplazamientos químicos a frecuencias bajas, en los cuales se quiere corroborar la presencia del isómero *gem*.

En el espectro de la figura 21 se observa que la pequeña señal asignada al isómero *gem* (h) se correlaciona con la señal (g) traslapada con el multiplete del isómero *E*, en 5.9 ppm, con lo que se puede asegurar que efectivamente hay acoplamiento entre ellas y por lo tanto, se tiene el isómero *gem* como producto de reacción.

### 3.1.2.2 Cromatografía de Gases Espectrometría de Masas acoplados (CG-EM)

La Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (CG-EM), fue útil como técnica de identificación, ya que ayudó a comprobar la cantidad de isómeros presentes como productos de reacción. En aquellas donde se obtuvo un sólo isómero, en el cromatograma se observa un solo pico con abundancia del 100%, mientras que si estaban presentes dos o tres isómeros, se observarían dos o tres señales, respectivamente, en una proporción congruente con la proporción obtenida con base a los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .

En los experimentos de la serie 3 con el catalizador de Rh catiónico y trifenilfosfina (Ecuación 11), los espectros de resonancia muestran la presencia de un solo isómero (isómero *E*), el cual se obtiene también en el experimento de cromatografía de gases acoplado a masas, donde se obtiene una fracción con una abundancia relativa del 100% y un tiempo de retención de 8.05 min. La tabla 9 muestra los principales fragmentos (mayor abundancia relativa) del ión molecular mediante los fragmentos perdidos que se observan en el análisis de masas para la fracción obtenida en cromatografía.

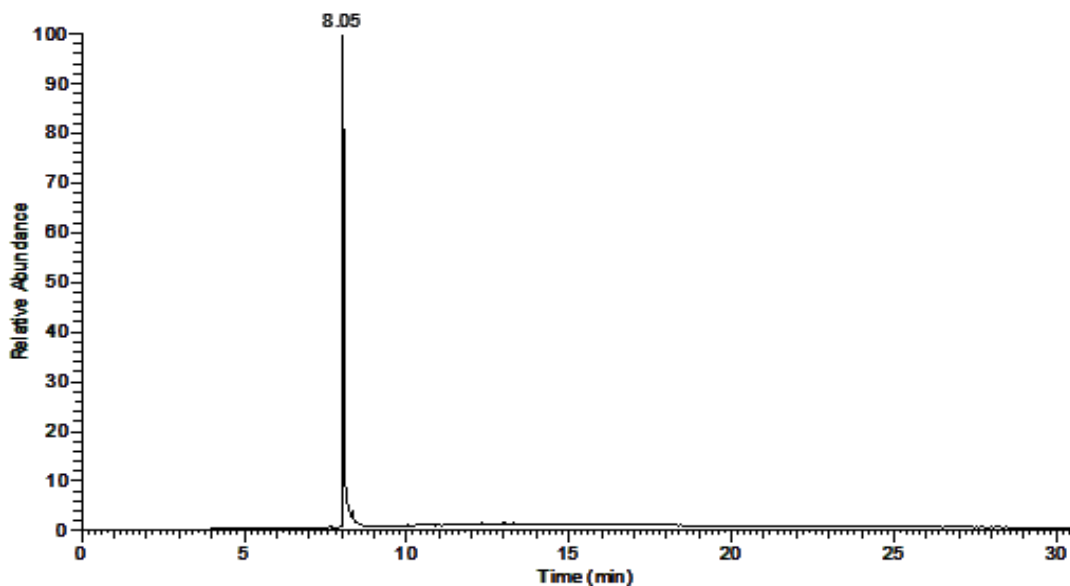


**Tabla 9.** Abundancia relativa de los fragmentos más abundantes del producto de reacción de uno de los experimentos de la serie 3 con el catalizador **2** (Ecuación 11).

Cromatografía de Gases		Espectrometría de Masas		
Abundancia (%)	Tiempo de retención (min)	Abundancia relativa (%)	m/z	Propuesta de fragmento perdido
100	8.05	96	115	-Et <sub>3</sub> Si
		100	143	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

\* Los espectros de masas correspondientes al tiempo de retención marcado se muestran en el Apéndice\*



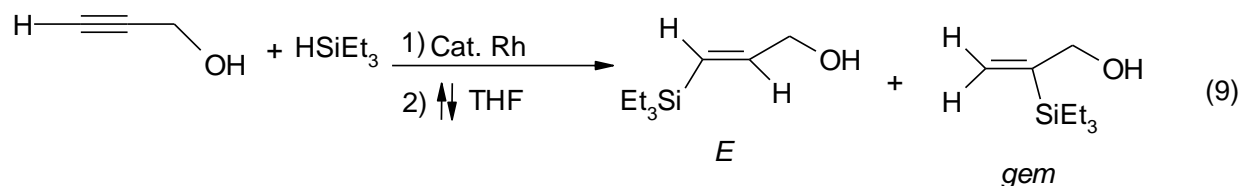


**Figura 22.** Cromatograma correspondiente a uno de los experimentos realizados con el catalizador **2** en su forma catiónica y PPh<sub>3</sub> (Serie 3).

Con este cromatograma se comprueba que el isómero *E*, es el único producto de reacción en los experimentos donde se utilizaron los catalizadores catiónicos y trifenilfosfina, ya que está presente en una abundancia del 100%.

### 3.2 Reacción de hidrosililación utilizando catalizadores de rodio (I) en su forma neutra (Serie 1)

Se encontró que la hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano catalizada por los complejos de rodio en su forma neutra, esto es, tal y como se muestran en la figura 1, sin ningún cambio en su estructura, da como productos los isómeros *E* y *gem* en una proporción 2:1 (Ecuación 9); obteniendo los mismos resultados para los catalizadores con ligantes fluorados como para el catalizador control. (Tabla 10)



**Tabla 10.** Resultados de la hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando catalizadores de Rh (I) en su forma neutra.

Catalizador	Productos	Proporción	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
1	<i>E:gem</i>	2:1	- <sup>a</sup>	75 ± 0
2	<i>E:gem</i>	2:1	- <sup>a</sup>	67.5 ± 10.6
3	<i>E:gem</i>	2:1	36 ± 17.0	100 ± 0
4	<i>E:gem</i>	2:1	72 ± 0	100 ± 0

El tiempo de reacción reportado en la tabla se refiere al tiempo promedio en que terminaron las reacciones.

<sup>a</sup>Las reacciones no terminan en 72 horas, por lo que no se puede determinar un promedio.

El número después del símbolo ± indica la desviación estándar.

La reacción con el catalizador **3** (con dos bencilos fluorados) se llevó a cabo en menos tiempo en comparación con los otros catalizadores, siendo completada en un tiempo promedio de 36 horas. Las reacciones con el catalizador **4** (control) también terminan, pero en el doble de tiempo. Los catalizadores **3** y **4** son los que presentan los rendimientos de reacción más altos. Las reacciones con los catalizadores **1** y **2** no terminaron al tiempo de 72 horas y presentaron bajos rendimientos de reacción.

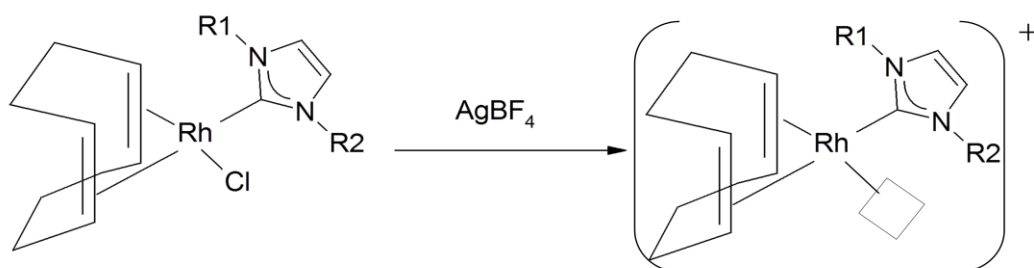
El seguimiento de las reacciones y la identificación de los isómeros se muestran en la sección 3.1. De los productos formados, el isómero *E* es el que está en mayor proporción en todos los casos.

En cuanto a selectividad, se obtienen los mismos productos en todos los casos tanto para los catalizadores con ligantes fluorados como para el catalizador control. Lo que puede deberse al tipo de sustrato, que por ser pequeño puede coordinarse al complejo metálico en cualquier orientación sin que los ligantes fluorados del CNH tengan una mayor influencia para formar puentes de hidrógeno con el grupo hidroxilo.

Por otro lado, en cuanto a la rapidez de la reacción, haciendo la observación sobre dos catalizadores en específico, se tiene que el catalizador con más ligantes fluorados (catalizador **3**) da como resultado reacciones más rápidas mientras que el catalizador control (catalizador **4**) da como resultado reacciones más lentas.

### 3.3 Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica (Serie 2)

En esta serie de experimentos, se estudió el comportamiento de los catalizadores de rodio en su forma catiónica solvatada, los cuales fueron preparados *in situ* utilizando tetrafluoroborato de plata, cuya finalidad era retirar el cloro del complejo dejándolo con una carga positiva.

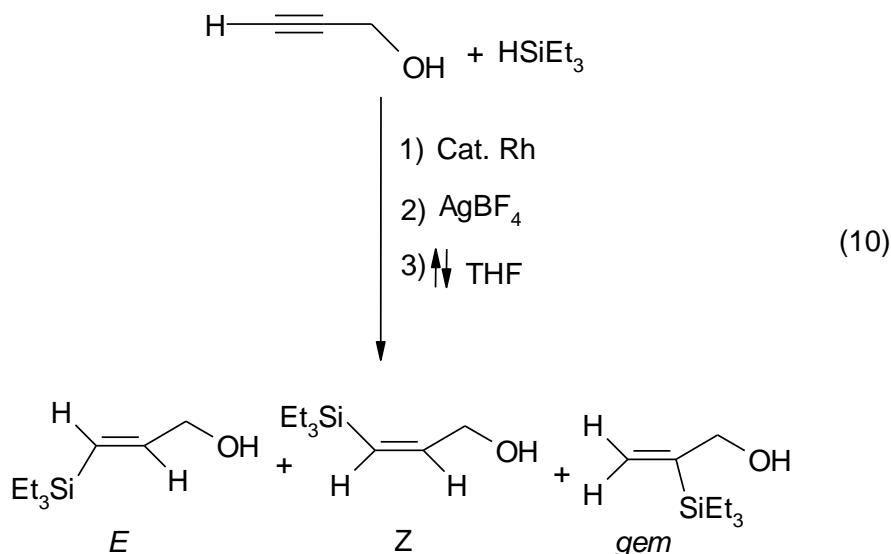


R1= butilo (catalizadores 1 y 4), bencilo (catalizador 2), bencilo perfluorado (catalizador 3)  
R2= bencilo (catalizador 4), bencilo perfluorado (catalizadores 1, 2 y 3)

**Figura 23.** Representación general de la obtención *in situ* del complejo de rodio en su forma catiónica. El cuadro en el complejo catiónico representa un sitio de coordinación vacante, en el que se propone entra el THF como ligante, que junto con otras moléculas de disolvente rodean el complejo metálico formando un solvato.

En este caso, se propone que el disolvente (tetrahidrofurano - THF) participe como ligante, debido a los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno, que le dan características de base de Lewis, por lo que se coordina débilmente al rodio, ya que es considerado un ligante débil ó de baja capacidad coordinante, mientras que otras moléculas de THF rodean el complejo para formar un solvato.

Los resultados obtenidos fueron un poco irregulares en cuanto a selectividad y tiempos de reacción. Las reacciones resultaron ser menos selectivas observándose tres productos (Ecuación 10 y Tabla 11).



**Tabla 11.** Resultados de la hidrosililación utilizando catalizadores de Rh (I) en su forma catiónica.

Catalizador	Productos	Proporción	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
1	<i>E:Z</i>	2:1	- <sup>a</sup>	85.75 ± 20.15
	<i>E:Z</i>	1:1		
	<i>E:Z:gem</i>	2:2:1		
2	<i>E:Z:gem</i>	2:1:0.5	48	100
3	<i>E:Z:gem</i>	2:1:0.5	- <sup>a</sup>	61.3 ± 1.8
	<i>E:Z:gem</i>	2:1:0.5		
4	<i>E:Z</i>	-	- <sup>a</sup>	83.3 ± 23.62
	<i>E:Z</i>	1:1		
	<i>E:Z:gem</i>	0.5:0.5:0.25		

El tiempo de reacción reportado en la tabla se refiere al tiempo promedio en que terminaron las reacciones.

<sup>a</sup>Las reacciones no terminan en 72 horas, por lo que no se puede determinar un promedio.

El número después del símbolo ± indica la desviación estándar.

Las reacciones fueron poco selectivas en todos los casos y en las repeticiones hechas algunas de las reacciones no terminan en 72 horas de reacción, sin embargo, si se compara con la serie anterior, muestran ser un poco más rápidas que aquellas reacciones donde el catalizador se utiliza en su forma neutra, se observa además una mejora en cuanto al rendimiento de reacción con el catalizador **1**, mientras que, el catalizador **2** presenta los mejores rendimientos.

El hecho de que la reacción sea poco selectiva, puede deberse a que la vacante que queda del catalizador de rodio, una vez que se le retira el cloro, sea utilizada fácilmente por el sustrato y éste se una al catalizador con cualquier orientación posible que pueda dar como resultado los tres isómeros.

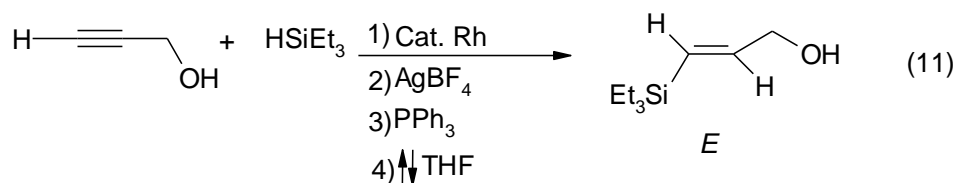
El catalizador control (**4**) presenta un comportamiento catalítico similar a los catalizadores con ligantes fluorados por lo que en estas condiciones el reconocimiento molecular podría no estarse dando en la reacción.

Con el THF participando como ligante se esperaba mejorar la actividad y selectividad de la reacción al ocupar un sitio de coordinación orientando a los sustratos para la obtención selectiva de productos. También, en el caso de compuestos iónicos la elección del contra-ión suele ser de gran importancia, ya que podría unirse al metal, el tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ) es considerado un anión no coordinante y es muy utilizado en estos casos, aunque hay complejos en los que actúa como ligante a través de un puente B-F-M<sup>33</sup>, lo que podría estar interfiriendo en la actividad y selectividad de la reacción.

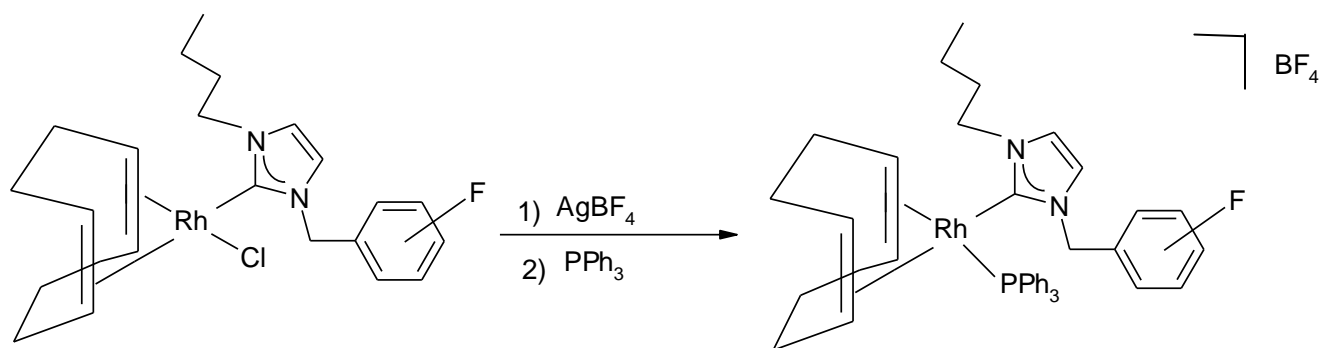
<sup>33</sup> Crabtree R.H. & Peris Fajarnés E. *Química organometálica de los metales de transición*. Litografía Castellón S.A. (1997). Recuperado en Agosto del 2012 de <http://books.google.com.mx/>

### 3.4 Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en su forma catiónica y trifenilfosfina como ligante adicional (Serie 3)

Esta serie de reacciones, mostró mejores resultados en cuanto a la selectividad y rapidez de la reacción. Al emplear trifenilfosfina como ligante adicional se tiene una mayor selectividad, obteniéndose sólo el isómero *E*, en todos los casos (Ecuación 11 y Tabla 12). También, son reacciones más rápidas.



Para tener a los catalizadores iónicos, éstos se prepararon *in situ*, empleando tetrafluoroborato de plata ( $\text{AgBF}_4$ ) para retirar el cloro del complejo de rodio, espacio en el cual pudiera coordinarse la trifenilfosfina, quedando el complejo con una carga positiva y el  $\text{BF}_4^-$  como contraión (Figura 24).



**Figura 24.** Ejemplo de la reacción *in situ* de catalizadores de rodio (I) con trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) como ligante adicional.

En este caso, la hidrosililación de alcohol propargílico fue altamente selectiva, dando exclusivamente el (*E*)-3-(trietilsilil)-2-alquen-1-ol. Además, con la presencia de un ligante fosfina, junto con el CNH se esperaba orientar la participación catalítica del sustrato a una posición *cis* respecto al carbeno, donde la interacción por puentes de hidrógeno podría tener un mayor efecto.<sup>10</sup>

**Tabla 12.** Resultados de la hidrosililación utilizando catalizadores de Rh (I) en su forma catiónica y PPh<sub>3</sub> como ligante adicional.

Catalizador	Productos	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
1	<i>E</i>	48 ± 0	100 ± 0
2	<i>E</i>	48 ± 0	100 ± 0
3	<i>E</i>	36 ± 17	100 ± 0
<b>4</b>	<i>E</i>	48 ± 0	88.9 ± 19.3

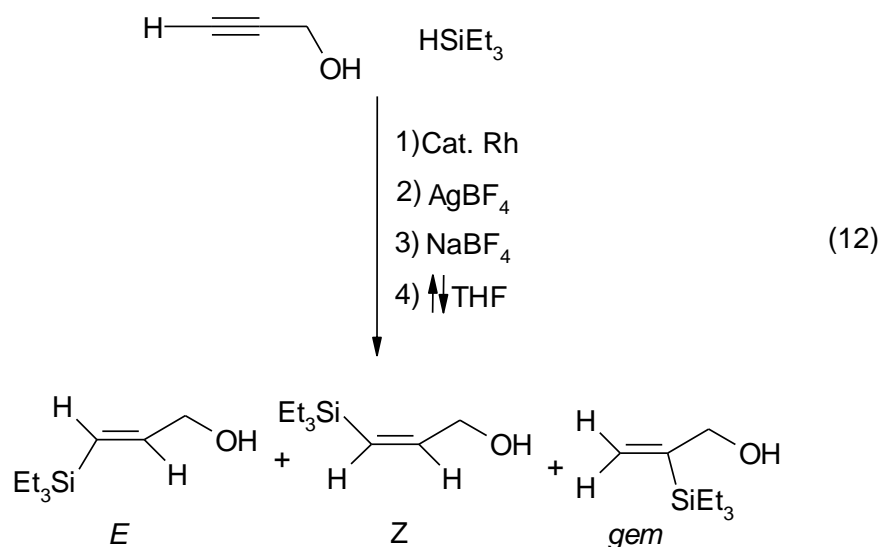
El tiempo de reacción reportado en la tabla se refiere al tiempo promedio en que terminaron las reacciones.

El número después del símbolo ± indica la desviación estándar.

En cuanto a la velocidad, las reacciones con el catalizador **3** se concluyeron en menos tiempo en comparación con el resto de los catalizadores, incluyendo el control, sin embargo, este último (catalizador **4**) resulta con un rendimiento menor, respecto a los catalizadores con ligantes fluorados.

En esta serie de reacciones se observa cierta tendencia de los catalizadores en cuanto a si tienen ligantes fluorados o no, de manera que, aquellos que tienen grupo de reconocimiento molecular, tienen un mayor rendimiento de reacción. Con base a las tendencias observadas, con estas condiciones de reacción, el reconocimiento molecular puede estar desempeñando un papel importante, dándose las interacciones por puente de hidrógeno entre el grupo flúor de los ligantes carbeno *N*-heterocíclicos y el grupo hidroxilo del alcohol propargílico. (Figura 1, página 1)

### 3.5 Reacción de hidrosililación con catalizadores de rodio en medio iónico (Serie 4)



La disociación del contraión tetrafluoroborato ( $\text{BF}_4^-$ ) juega un papel importante para obtener el complejo de rodio catiónico. Además, la adición de una sal como el tetrafluoroborato de sodio ( $\text{NaBF}_4$ ) se hace con la finalidad de aumentar la polaridad del medio y con ello, facilitar la formación de puentes de hidrógeno ligante-sustrato, ya que al existir un enlace altamente polarizado, el hidrógeno del alcohol podría interaccionar fácilmente con un grupo altamente electronegativo como es el flúor, presente como ligante en los catalizadores; mejorando la actividad y la selectividad de la reacción.

Sin embargo, el uso de una sal adicional, “entorpeció” a la reacción, haciéndola mucho más lenta, sin importar el tipo de catalizador utilizado, las reacciones no avanzaban, es decir, no se observó una disminución significativa de la materia prima y tampoco terminaron en 72 horas. La selectividad varió de un catalizador a otro, sin embargo, son poco selectivas (Tabla 13). Debido a esta tendencia, esta serie de reacciones (Ecuación 12) ya no se hizo por triplicado.

**Tabla 13.** Hidrosililación de alcohol propargílico con trietilsilano utilizando catalizadores de Rh (I) en medio iónico.

Catalizador	Productos	Proporción	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)
1	<i>E:Z</i>	2:1	- <sup>a</sup>	71.5
2	<i>E:Z:gem</i>	2:2:1	- <sup>a</sup>	83.2
3	<i>E:Z</i>	1:1	- <sup>a</sup>	74.9
4	<i>E:Z:gem</i>	2:3:1	- <sup>a</sup>	83.2

El tiempo de reacción reportado en la tabla se refiere al tiempo promedio en que terminaron las reacciones.

<sup>a</sup>Las reacciones no terminan en 72 horas, por lo que no se puede determinar un promedio.

Como resultado para esta serie de reacciones, se obtuvo un sistema muy poco selectivo y lento, lo que nos podría indicar que posiblemente la sal interfiere con el grupo de reconocimiento y con el grupo hidroxilo del sustrato impidiendo que el catalizador reaccione con el sustrato en la orientación correcta y junto con estas intervenciones haciendo más lenta la reacción.

### 3.6 Análisis global

En los experimentos desarrollados con catalizadores neutros se obtuvieron como productos los isómeros *E* y *gem* en la misma proporción, estos resultados de selectividad son indistintos para las reacciones realizadas con los catalizadores fluorados y el control. Las interacciones ligante-sustrato, no parecen ser un factor que influya en la rapidez de la reacción, ya que sólo los experimentos con los catalizadores **3** y **4** terminan a las 72 horas, y se trata de un catalizador con dos bencilos fluorados y otro sin grupos de reconocimiento molecular respectivamente; presentando además, buenos rendimientos de reacción, a diferencia de los experimentos con los catalizadores **1** y **2**, ambos con ligantes fluorados, los cuales presentan rendimientos más bajos.

Los resultados obtenidos, indican que, cuando se utilizan catalizadores de rodio neutros, no hay reconocimiento molecular ligante- sustrato ya que se obtiene los mismos resultados tanto para los catalizadores con ligantes fluorados, que para el catalizador control.

Por otro lado, la hidrosililación de alcohol propargílico con los catalizadores de Rh (I) en su forma catiónica solvatada no es selectiva, se obtuvieron los tres isómeros, estando en mayor proporción el *E*, seguido por el *Z* y finalmente el isómero *gem*. A partir de aquí comienza a observarse que el utilizar el



catalizador en su forma iónica determina un factor para mejorar la actividad de la reacción, pero no para la selectividad.

Comparando los resultados obtenidos para la reacción de hidrosililación estudiada en esta tesis al utilizar catalizadores en su forma neutra y en su forma catiónica solvatada, nos damos cuenta que, de manera general, las reacciones son más rápidas respecto a aquellas en las que se emplea el catalizador neutro.

Las reacciones donde se utilizó trifenilfosfina como ligante adicional fuertemente coordinante a la forma catiónica del catalizador, resultaron ser altamente selectivas, obteniéndose solo el isómero *E* en todos los casos; además las reacciones concluyeron en un tiempo relativamente corto, por lo que se deduce que al utilizar los catalizadores de rodio con un ligante adicional como la trifenilfosfina, se induce a que los reactivos adquieran una orientación que le permite a la reacción ser selectiva.

En esta serie de reacciones, sí se observa una tendencia en el aumento del rendimiento de reacción, en cuanto a utilizar los catalizadores fluorados y el control, ya que los experimentos con los catalizadores con ligantes fluorados (**1**, **2**, **3**) presentan mejores rendimientos de reacción que el catalizador control (**4**).

En los experimentos en medio iónico, no mejora la actividad catalítica, ya que las reacciones resultaron ser lentas, no se observa un avance significativo de las reacciones y en ningún caso terminan en las 72 de reacción, además de no ser selectivas. El utilizar una sal, como lo fue el tetrafluoroborato de sodio (NaBF<sub>4</sub>), para contribuir con el medio iónico, no favorece la formación de puentes de hidrógeno ligante-sustrato; tampoco determina un factor importante para que la reacción sea selectiva y se lleve a cabo en menos tiempo. Al contrario, la sal parece estar interfiriendo con el sustrato y el catalizador, de manera que se unen difícilmente y/o con orientación incorrecta.

## CONCLUSIONES

Modificar la naturaleza del catalizador, de su forma neutra a su forma catiónica, permitió estudiar el efecto de la carga de los compuestos de rodio (I) en la hidrosililación de alcohol propargílico. A su vez, los catalizadores de rodio (I) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos fluorados, permitieron evaluar si el reconocimiento molecular era un factor determinante para mejorar la actividad y selectividad de las reacciones estudiadas, tomando como referencia un catalizador sin grupo de reconocimiento molecular.

Comparando los resultados utilizando el catalizador en su forma catiónica y en su forma neutra se encontró que existe una diferencia en cuanto a selectividad, ya que las reacciones con el catalizador en su forma neutra dan sólo los isómeros *E* y *gem* como productos, mientras que, utilizar los catalizadores en su forma catiónica solvatada, da como resultado reacciones poco selectivas observándose como productos los tres isómeros posibles (*E*, *Z* y *gem*). En cuanto a la rapidez de reacción, no se encuentra una tendencia marcada entre ambas modalidades, ni entre los catalizadores con grupo fluorado y no fluorado. Lo anterior, indica una pobre o nula participación del reconocimiento molecular.

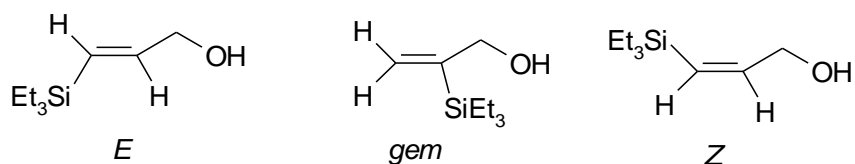
En las reacciones con trifenilfosfina como ligante adicional, se observó una mejora significativa en cuanto a la actividad y selectividad de la reacción, dando un solo producto de los tres posibles. La comparación entre los catalizadores permite deducir que las interacciones ligante-sustrato por puente de hidrógeno pueden estar jugando un papel importante para mejorar los rendimientos de reacción.

Los experimentos en medio iónico indican que utilizar una sal para incrementar las interacciones intermoleculares, no es un factor determinante para que la reacción sea más selectiva y se lleve a cabo en menos tiempo, al contrario, disminuye la actividad.

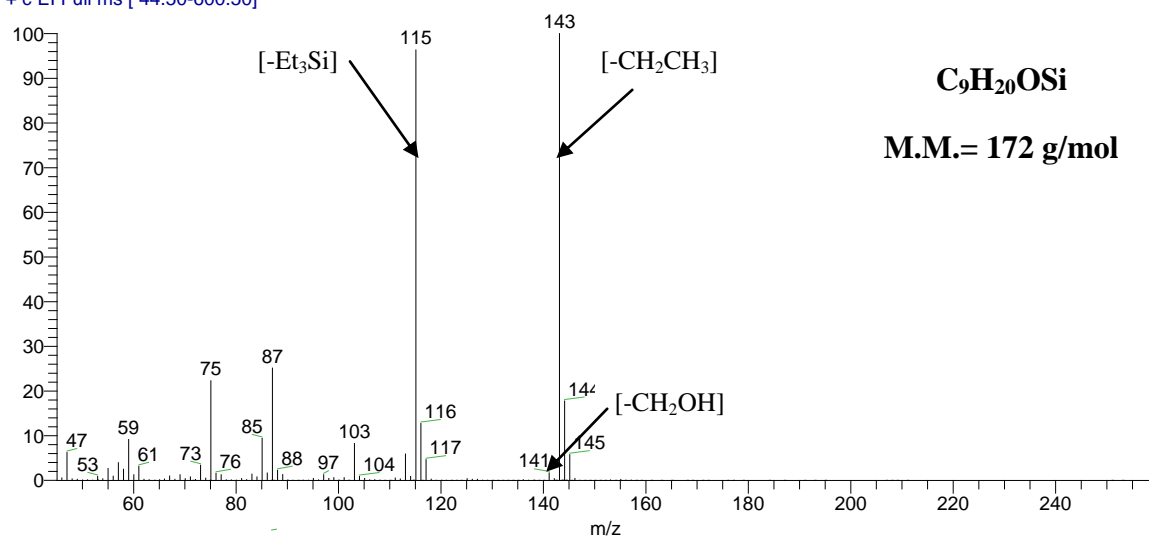
De manera global, se observó que la hidrosililación catalizada por complejos de rodio en su forma iónica, es más activa que aquellas catalizadas con la forma neutra, y solo en el caso en el que se utiliza trifenilfosfina como ligante adicional, los ligantes carbeno *N*-heterocíclicos fluorados, favorecieron el reconocimiento molecular mediante interacciones intermoleculares entre el flúor (grupo de reconocimiento molecular en el ligante) y el grupo OH del alcohol (sustrato); presentándose una mejora, en cuanto a los rendimientos de reacción, no así para la selectividad que es la misma para todos los catalizadores.

Como perspectivas de éste trabajo, se propone continuar el estudio del efecto de ciertas condiciones o factores adicionales además de emplear los catalizadores en su forma iónica para así ir teniendo un conocimiento más claro de la manera en que cada factor puede contribuir a obtener mejoras catalíticas.

# APÉNDICE



OT5197\_2 #382 RT: 8.03 AV: 1 NL: 8.86E7  
T: + c EI Full ms [ 44.50-600.50]



**Figura 25.** Espectro de masas obtenido para una de las reacciones de la Serie 3 (catalizador **2** catiónico y trifenilfosfina). Tiempo de retención de 8.03 min.