



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**
**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

Síntesis de complejos organometálicos de rodio (I)
con ligantes quelato carbeno *N*-heterocíclico PC

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO

PRESENTA:
CECILIA ALEJANDRA MORALES GÓMEZ

ASESOR:
DRA. MARÍA GUILLERMINA RIVERA MARTÍNEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO



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

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

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

Síntesis de complejos organometálicos de rodio (I) con ligantes quelato carbono N-heterocíclico PC.

Que presenta la pasante: **Cecilia Alejandra Morales Gómez**

Con número de cuenta: **411093213** para obtener el Título de la carrera: **Licenciatura en Química**

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

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 31 de Julio de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. René Miranda Ruvalcaba	
VOCAL	Dra. Ana María Velázquez Sánchez	
SECRETARIO	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
1er. SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	
2do. SUPLENTE	Dra. Berenice Gómez Zaleta	

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

LMCF/cga*

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme la oportunidad de pertenecer a uno de los planteles de esta máxima casa de estudios, la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1.

A mis padres, Leandra Alejandra Gómez García y José Jesús Morales Ramírez, por haberme dado la vida, brindarme su apoyo incondicional, por ver por mí en todo momento y por estar a mi lado en cada etapa de mi vida, pero sobre todo a mi madre, porque palabras en papel jamás podrán expresar el cariño, admiración y agradecimiento que siento. Gracias por estar ahí sin importar cómo o cuándo.

A mis amigos que conocí en la universidad: Adriana, Ale, Ana, Bere, Clau, Gabo e Irais por su apoyo, estima, ayuda cuando más lo necesité y por la felicidad que me hacen sentir.

A mi familia, por estar presente. A mi primo Gabo, por ofrecerme su apoyo y por hacerme reír con todas sus ocurrencias.

A mis amigos que conocí durante mi tiempo en la licenciatura: Adrián, Ana Lilia, Diego, Emma, Hilarión, Juan, Lemus, Lucía, Rafael, Selene y Sergio, por acompañarme y hacer de ésta una experiencia divertida e inolvidable.

A mi asesora, la Dra. María Guillermina, por su paciencia, tiempo y esfuerzo durante la realización de esta tesis.

Al proyecto PIAPICV23 por el apoyo económico otorgado.

“Nunca es tarde para ser lo que podrías haber sido”
George Eliot.

Índice

1.0	Resumen	05
2.0	Introducción	06
3.0	Objetivo general	07
	3.1 Objetivos particulares	07
4.0	Marco teórico	08
	4.1 Antecedentes.....	08
	4.2 Carbenos.....	09
	4.3 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos.....	10
	4.4 Complejos con ligantes carbenos <i>N</i> -heterocíclicos: representación y convenciones.....	14
	4.5 Propiedades y características de los carbenos <i>N</i> -heterocíclicos como ligantes.....	15
	4.6 Fosfinas como ligantes.....	18
	4.7 Óxido de fosfinas.....	20
	4.8 Síntesis de complejos.....	21
	4.9 Síntesis de complejos con ligantes quelato carbeno <i>N</i> -heterocíclico (P-CNH)..	22
	4.10 Efecto quelato.....	26
5.0	Materiales	27
6.0	Metodología experimental	28
	6.1 Síntesis general del ligante.....	28
	6.1.1 Síntesis de cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10)	28
	6.1.2 Síntesis de cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 11)	29
	6.2 Síntesis del complejo de rodio (I) (compuesto 12).....	30
7.0	Resultados y análisis de resultados	32
	7.1 Cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10).....	33
	7.2 Cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 11).....	37
	7.3 Complejo de rodio (I) (complejo 14).....	43
8.0	Conclusiones	46
9.0	Perspectivas	47
10.0	Referencias	48
11.0	Figuras	52
12.0	Esquemas	54
13.0	Tablas	55
14.0	Reacciones	56

1.0 Resumen

Se reporta la síntesis de un compuesto organometálico de fórmula $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{CNH-PC})]\text{Cl}$ (COD=1,5-ciclooctadieno, CNH-PC=carbeno *N*-heterocíclico con átomos donadores P y C) mediante un esquema de cuatro etapas que incluye la síntesis del ligante. La primera fase consiste en una reacción nucleofílica entre butilimidazol y dicloroetano, la segunda corresponde a una reacción ácido–base *in situ* entre difenilfosfina y *ter*-butóxido de potasio para después llevarse a cabo una sustitución nucleofílica alifática entre el cloro del *N*-cloro etil de la sal de imidazolio y la difenilfosfina desprotonada. En el tercer paso se efectuó una metalación a plata (I) y en la cuarta fase, se realizó una transmetalación con rodio (I). Los productos principales obtenidos en cada una de las etapas mencionadas se purificaron y caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas típicas tales como resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{13}C y ^{31}P), espectrometría de masas y análisis elemental. El interés de obtener este tipo de compuestos es generar catalizadores más estables a los monodentados análogos^[1], los cuales son importantes por la actividad catalítica que poseen^[2-8].

2.0 Introducción

Los compuestos carbeno *N*-heterocíclico han aumentado vertiginosamente desde que Arduengo *et al.* (1991)^[9] lograron aislar el primer carbeno libre estable, posteriormente al tenerlos coordinados a metales de transición se han encontrado características peculiares en su química aumentando el interés en este tipo de compuestos, sin dejar a un lado el buen desempeño como catalizadores de un gran número de reacciones.

El presente trabajo se realizó en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán en la Unidad de Investigación Multidisciplinaria laboratorio 18 como parte del proyecto reconocimiento molecular en catálisis y con base en resultados previos obtenidos en el grupo de investigación donde se realizó este trabajo, se desarrolló y estudió la síntesis de un ligante bidentado tipo PC y su coordinación a rodio (I).

Como antecedentes tenemos resultados buenos en reacciones de hidrosililación^[10] de compuestos con fórmula general $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{CNH})\text{PPh}_3]\text{X}$ reportados por nuestro grupo^[1]; sin embargo, la reacción de síntesis presenta problemas de óxido-reducción que generan óxido de trifenilfosfina como subproducto. La propuesta en este trabajo está basada en el uso de un ligante bidentado, estos son atractivos porque tienen la capacidad de formar anillos con el metal (ligante quelato), debido a la presencia de dos átomos donadores, los cuales al unirse al centro metálico forman un anillo, que le confiere una mayor estabilidad termodinámica por efecto quelato^[11]. Por lo tanto, al utilizar ese tipo de ligantes (ligante bidentado) se propone que se formarán catalizadores más estables que los monodentados análogos^[1].

3.0 *Objetivo general*

Llevar a cabo la síntesis de un ligante carbeno *N*-heterocíclico con átomos donadores de fósforo y carbono y coordinarlo a rodio (I) mediante transmetalación; además purificar el complejo para su caracterización por análisis elemental, por métodos espectroscópicos como resonancia magnética multinuclear y espectrometría de masas con la finalidad de obtener un complejo más estable que sus análogos con ligantes monodentados.

3.1 *Objetivos Particulares*

- ❖ Efectuar la síntesis de un ligante bidentado carbeno *N*-heterocíclico con átomos donadores fósforo y carbono mediante una reacción ácido - base seguida de una sustitución nucleofílica.
- ❖ Realizar la coordinación del ligante bidentado a rodio efectuando primero una reacción de metalación y posteriormente una transmetalación.
- ❖ Caracterizar los productos principales por análisis elemental, métodos espectroscópicos como resonancia magnética nuclear, y espectrometría de masas.

4.0 Marco teórico

4.1 Antecedentes

La química de los metales de transición, la síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación, así como el estudio de sus propiedades químicas y físicas ha atraído el interés de los químicos en las últimas décadas. Los compuestos organometálicos son moléculas que contienen un átomo metálico unido a un grupo orgánico a través de un átomo de carbono. La fascinación de la química organometálica se explica no sólo por la química, formas de enlace o estructuras variadas de sus compuestos, sino también a causa de la importancia actual y potencial de las aplicaciones que estos tienen.

Una de las aplicaciones más importantes de los complejos con carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs) es la catálisis, estos complejos se han utilizado en catálisis homogénea en una gran variedad de reacciones tales como: la hidrogenación de olefinas, metátesis de olefinas, hidroformilación de olefinas, hidrosililación, polimerización de alquinos y desarrollo de nuevas metodologías en la síntesis orgánica^[12] entre otras.

4.2 Carbenos

Los carbenos son compuestos neutros divalentes donde el átomo de carbono tiene seis electrones en su capa de valencia^[13] se representan comúnmente con la fórmula general R_2C (Figura 1). Debido a esta característica, durante mucho tiempo fueron considerados como especies transitorias inestables y muy reactivas^[14,15] hasta que finalmente consiguieron aislarse y caracterizarse como compuestos estables.

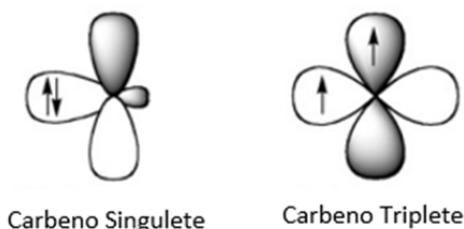


Figura 1. Estructura electrónica de los carbenos^[14]

Los carbenos presentan dos tipos de multiplicidad y geometría: singlete y triplete, en el estado singlete los dos electrones están apareados y ocupan un orbital, el átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 mientras que el carbeno en estado triplete tiene dos electrones desapareados en dos orbitales separados y el átomo de carbono presenta una hibridación sp .

La diferencia energética entre estos dos niveles está establecida por el estado del espín del carbeno y viene determinada por las características estereo-electrónicas de los sustituyentes. Los carbenos de tipo singlete con hibridación sp^2 , se estabilizan por grupos fuertemente electroattractores y dadores π de densidad electrónica como nitrógeno, oxígeno y azufre.

Además de la estabilización aportada por los sustituyentes, los carbenos también se pueden estabilizar mediante la formación de complejos con metales de transición. La unión entre estas dos especies es casi perfecta, ya que el metal posee orbitales ocupados y vacantes para interactuar con uno de los orbitales frontera de los carbenos.

Un carbeno unido a un metal de transición por donación σ se conoce comúnmente como complejo metal-carbeno, se han descrito una gran cantidad de complejos organometálicos (complejos metal-carbeno) con diferentes metales y estados de oxidación que presentan características muy variadas^[14,16].

Dentro de los carbenos metálicos se encuentran:

1. Carbenos tipo Fischer^[14,16]
2. Carbenos tipo Schrock^[14,16]
3. Carbenos *N*-heterocíclicos ^[15,16]

En la Tabla 1 se muestran algunas características importantes^[16] de los carbenos tipo Fisher y Schrock de fórmula $L_nM=CR_2$

Tabla 1. Propiedades de carbenos Fisher y Schrock.

Propiedad	Fischer	Schrock
Naturaleza del carbono del carbeno	Electrofílico	Nucleofílico
Grupos R típicos	Dadores π , OR	Alquilos, H
Ligantes típicos	Aceptores π , CO	Cl, Cp, alquilos
Metales	Con bajo estado de oxidación	Con alto estado de oxidación

4.3 Carbenos *N*-heterocíclicos

Actualmente se cuenta con una gran diversidad estructural de carbenos *N*-heterocíclicos^[17], los más comunes son los constituidos por 5 miembros como se muestra en la Figura 2. Dentro de los carbenos de cinco miembros se encuentran los carbenos bidentados^[2,3,4,5,18,19,20,21,22] los cuales serán usados en el presente trabajo, estos presentan propiedades interesantes como quiralidad, y efecto quelante, precisamente estas propiedades los hacen llamativos para su coordinación a centros metálicos debido a que pueden ser más estables que los monodentados existentes.

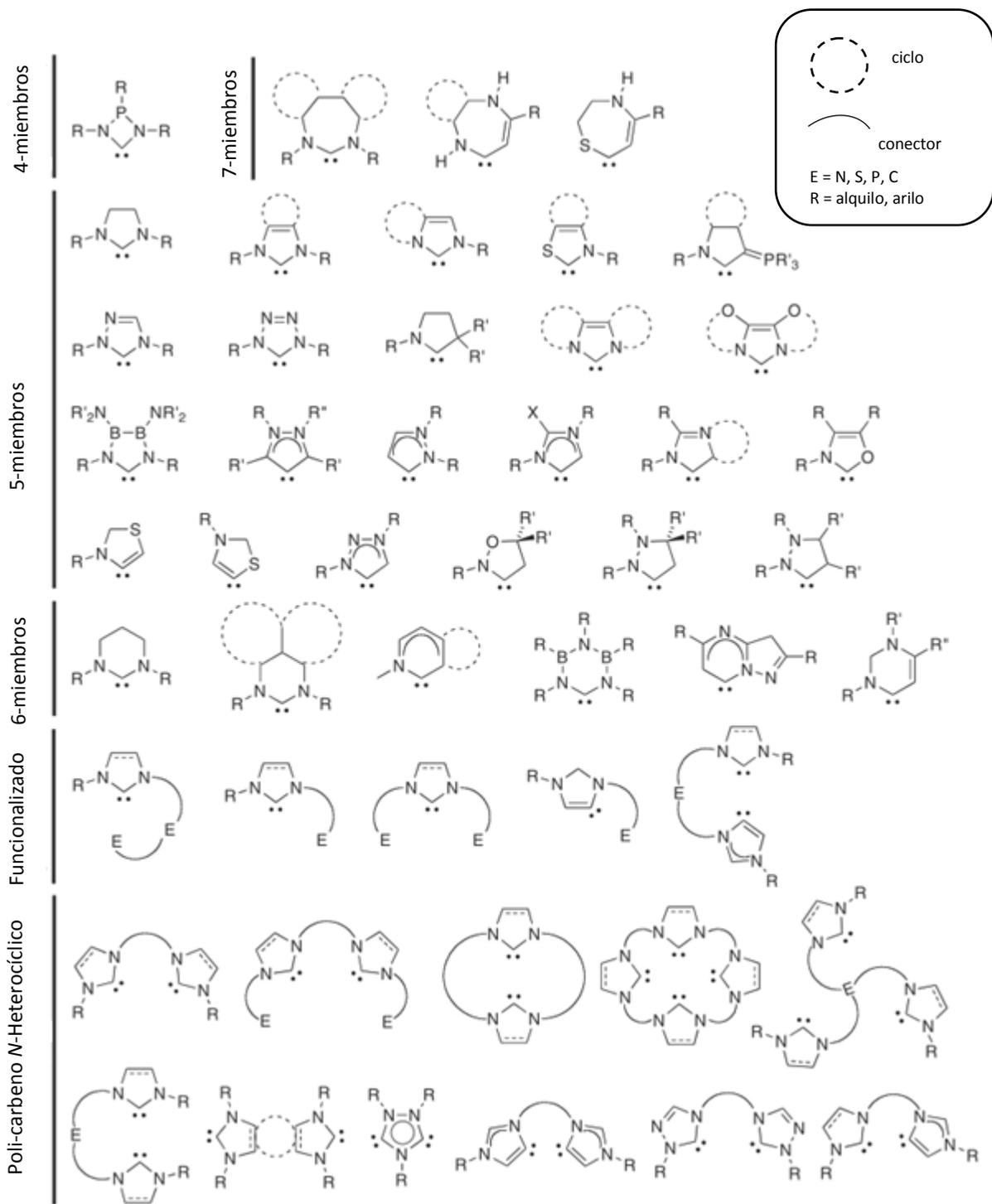


Figura 2. Diversidad estructural de los ligantes CNHs^[17]

Los carbenos *N*-heterocíclicos (CNHs), ligante principal del presente estudio, se derivan de anillos (Figura 3) tipo imidazolio (A, D), pirazol (B) o triazol (C), entre otros.

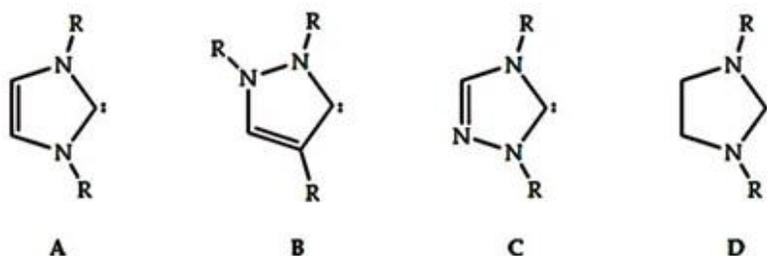
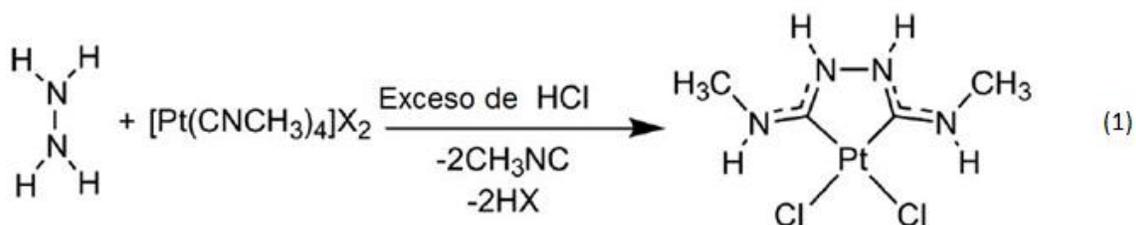


Figura 3. Ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos^[25]

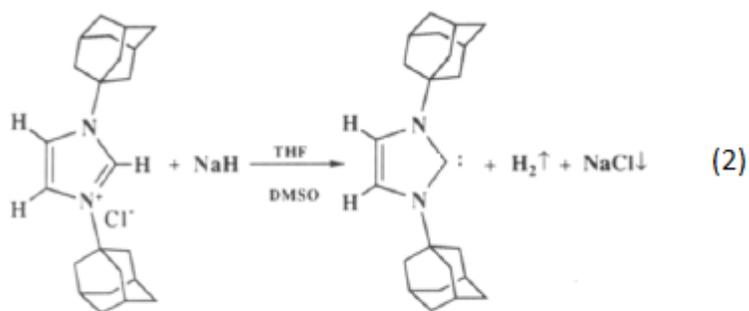
Los carbenos *N*-heterocíclicos, también llamados Arduengo, son diaminocarbenos que forman complejos tipo Fisher con metales de transición^[14]. A partir de la década de los noventas estos ligantes han provocado grandes avances en el área de la química organometálica por su disponibilidad, comportamiento químico y por las aplicaciones que estos han demostrado sobre todo en catálisis homogénea.

El origen de estudio de los carbenos *N*-heterocíclicos proviene desde 1925 cuando Tschugajeff y colaboradores^[23] reportaron la reacción 1: obteniendo hidracina con una solución de platino (II) e isocianuro de metilo, lo que probablemente es el primer complejo diaminocarbeno aislado en forma pura, sin embargo, este carbeno no fue reconocido como tal hasta la caracterización que realizaron Shaw, Balch y Enemark^[24].



La química de los carbenos *N*-heterocíclicos se inició con los trabajos de Öfele^[26] en 1968, con sistemas tipo A-C, con los trabajos de Wanzlick^[27] y Schönherren en el mismo año, con CNH tipo D mostrados en la Figura 3. Dicho estudio fue profundizado por Lappert^[28] y colaboradores.

Tras más de dos décadas después de la publicación de Öfele, en 1991, Arduengo *et al.*(1991) lograron aislar^[9] el primer carbeno libre estable observado en la reacción 2, el cual incluso se pudo caracterizar cristalográficamente.



Este carbeno *N*-heterocíclico se encuentra electrónica y estéricamente estabilizado por la interacción del orbital *p* vacío del carbono carbénico con los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno, y por el efecto estérico del grupo adamantilo^[29] este hecho, originó un desarrollo importante en el estudio de carbenos y en la química organometálica. Sin embargo, hasta 1995 se dio el paso más importante en esta área, cuando Herrmann *et al* ^[25] demostraron por primera vez la actividad catalítica que presentaban los complejos con metales de transición y ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclicos.

4.4 Complejos con ligantes carbeno *N*-heterocíclico: representación y convenciones

La representación de los complejos metálicos con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos aún en la actualidad no se encuentra plenamente establecida pero existen estructuras químicas (Figura 4) en común reportadas en la literatura.

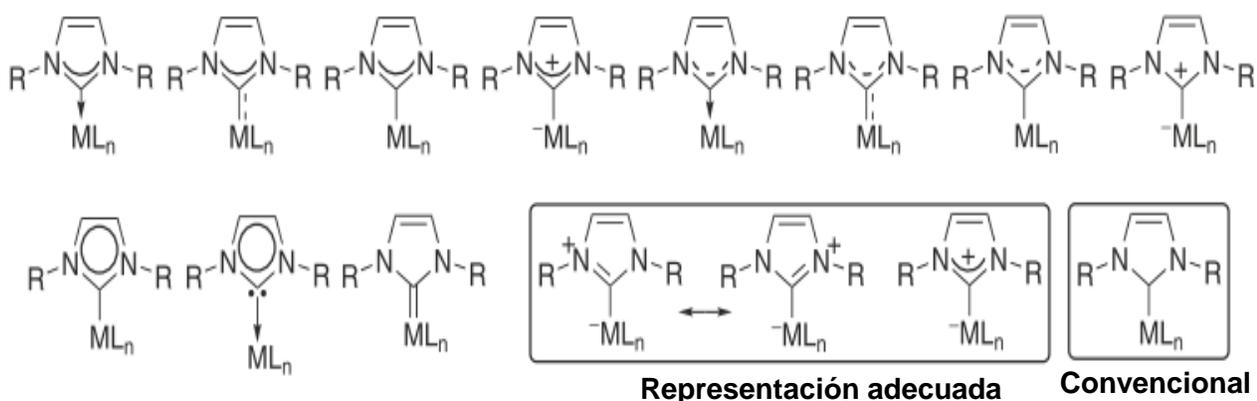


Figura 4. Representación de los CNHs encontrados en la literatura^[17]

En las investigaciones comúnmente se representaba al carbeno coordinado al centro metálico con un enlace doble. Sin embargo, pronto se reconoció que la representación más adecuada de los CNHs coordinados se deberían colocar las cargas deslocalizadas en el anillo. A pesar de ello, se ha adoptado una forma convencional para su representación que no contiene ninguna carga pero que es más clara^[17].

4.5 Propiedades y características de los carbenos *N*-heterocíclicos como ligantes

La estabilidad de los complejos con carbenos *N*-heterocíclicos se explica con base en sus propiedades electrónicas, los orbitales moleculares más importantes de los CNHs de cinco miembros que participan en el enlace con el metal se muestran en la Figura 5.

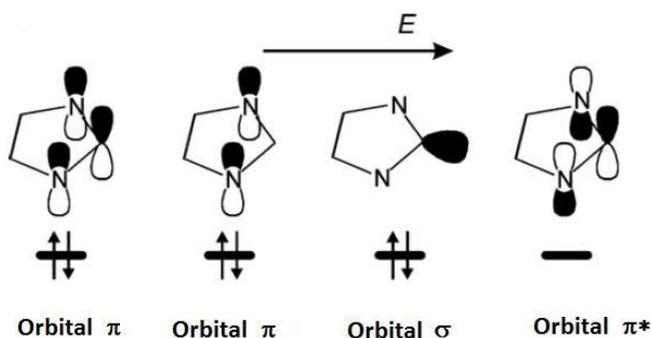


Figura 5. Orbitales moleculares más importantes de los CNHs que participan en el enlace con el metal^[30]

Por consiguiente, los carbenos *N*-heterocíclicos pueden clasificarse como ligantes típicos σ -básico/ π^* -ácido debido a que presentan un par de electrones en un orbital σ de alta energía, lo cual les confiere una enorme capacidad donadora σ (Figura 6) mayor a la de las fosfinas más básicas^[31] lo que genera complejos más estables.

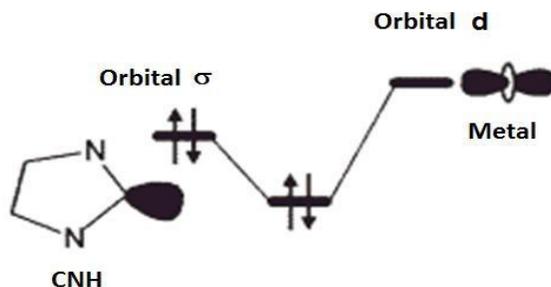


Figura 6. Diagrama de orbitales moleculares de la capacidad donadora σ de los CNHs^[30]

No obstante, los orbitales vacíos π^* de baja energía de los carbenos *N*-heterocíclicos permiten que actúen como aceptores de densidad electrónica (acidez π) de orbitales *d* de los metales en una clásica retrodonación $d \rightarrow \pi^*$ (Figura 7).

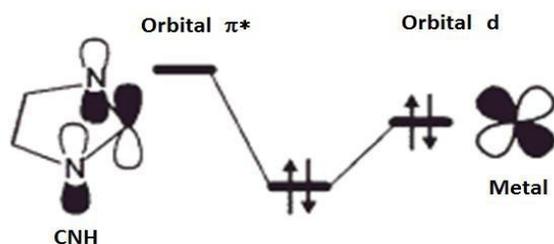


Figura 7. Retrodonación en CNHs^[30]

Por otra parte, Meyer *et al.*(2004)^[31] mostraron que los carbenos *N*-heterocíclicos aceptan densidad electrónica de metales del grupo 11 (cobre, plata y oro). Con metales deficientes de electrones los carbenos *N*-heterocíclicos pueden realizar una donación $\pi \rightarrow d$ en la cual la densidad electrónica es donada a través de una combinación apropiada de orbitales π ocupados hacia orbitales *d* vacíos del metal^[30] (Figura 8).

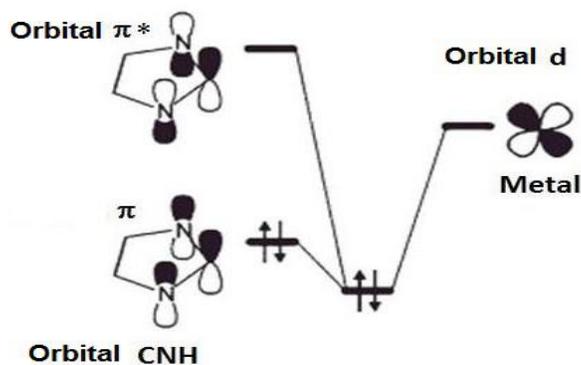


Figura 8. Donación π -*d* de los CNHs hacia el metal^[30]

Así, la clasificación inicial de los ligantes carbenos *N*-heterocíclicos como simples donadores σ fue reemplazada por la idea de que los carbenos *N*-heterocíclicos son mucho más flexibles electrónicamente además de que pueden coordinarse con metales ricos o deficientes en densidad electrónica formando complejos estables^[32].

Por todo lo anterior: los carbenos *N*-heterocíclicos son ligantes neutros, ricos en densidad electrónica y buenos donadores σ , la capacidad π -aceptora de estos ligantes se encuentra sujeta a la naturaleza del centro metálico, de los co-ligantes, de los sustituyentes en el carbeno *N*-heterocíclico y de su orientación respecto al metal,^[29] lo que les proporciona mayor versatilidad que los ligantes fosfinas^[7,18,33,34].

Los carbenos *N*-heterocíclicos están estabilizados por la interacción del orbital *p* vacío del carbono con los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno vecinos, y es por ello que el carbono carbénico adquiere carácter nucleofílico y esta última característica diferencia a los carbenos *N*-heterocíclicos de los carbenos tipo Fischer y Schrock tradicionales^[29,14].

Entre las reacciones más comunes de los carbenos *N*-heterocíclicos se encuentran: la migración, dimerización, adición a enlaces múltiples, inserción y la formación de complejos metálicos^[14,26,35] siendo esta última la aplicación más extensamente usada, pues su característica como excelentes donadores σ provoca la formación de enlaces estables y en menor extensión, debido a la retrodonación π . Por ello se plantean como una alternativa a los más clásicos ligantes donadores de dos electrones en química de coordinación: aminas, éteres, tioéteres y sobre todo, fosfinas. De hecho, hay estudios que indican que los carbenos *N*-heterocíclicos poseen enlaces M-Ln más fuertes que las fosfinas^[33,30], a pesar de las similitudes que presentan en su reactividad con metales de transición. En muchos casos los catalizadores basados en carbenos *N*-heterocíclicos en comparación a los de fosfina, son menos susceptibles a descomponerse por disociación del ligante o por la reducción del centro metálico^[25], por ende, una de las perspectivas en esta área apunta a sustituir a las fosfinas como ligantes, en virtud de la similitud entre la química de ambos.

4.6 Fosfinas como ligantes

Las fosfinas^[35] son compuestos cuya fórmula general es R_3P , donde R puede ser hidrógeno, grupos alquilo y/o arilo; estas se clasifican en primarias, secundarias y terciarias dependiendo del número de sustituyentes que presentan.

Las fosfinas se encuentran entre los ligantes más importantes en la química inorgánica y la organometálica, en la actualidad existen muchos estudios acerca de la reactividad y propiedades de las fosfinas; la reactividad de las fosfinas depende de dos factores principalmente: los electrónicos y los estéricos de los sustituyentes.

Propiedades electrónicas:

Tienen un par libre de electrones sobre el átomo central que puede ser donado al metal, comportándose como bases de Lewis. Además, las fosfinas son ácidos- π , y esto depende de la naturaleza de los grupos R en el ligante, en las alquil-fosfinas, el carácter ácido- π es débil; los grupos arilo, diaquilamino y alcoxi dan mayor carácter ácido al ligante. El orden de acidez- π en sentido creciente queda de la siguiente forma:



Propiedades estéricas:

El volumen que posee la fosfina depende del tipo de sustituyentes, el cual puede modificarse cambiando el grupo R, éste puede determinar el número de fosfinas que se puedan unir al metal. Así, los ligantes carbonilos (CO) son tan pequeños en comparación a las fosfinas que se pueden coordinar varios de ellos al metal hasta alcanzar la configuración de $18e^-$. En contraste, esto no suele suceder en las fosfinas pues como se mencionó anteriormente sólo un cierto número de éstas se pueden coordinar al metal.

4.7 Óxido de fosfinas

La mayoría de las fosfinas reaccionan con el oxígeno formando óxidos de fosfina como se observa en la reacción 3.



Las fosfinas alifáticas deben manipularse en un ambiente libre de oxígeno atmosférico por la facilidad con la que se produce esta reacción de oxidación. Las arilfosfinas son más estables con respecto a las anteriores, aunque en ambos casos puede darse la oxidación, tanto en presencia de aire, como de KMnO_4 o por ácido nítrico^[11].

La estabilidad termodinámica de los óxidos de fosfina se explica por la posibilidad de retrodonación (Figura 11) del oxígeno hacia el fósforo a través de un enlace $d\pi-p\pi$ éste se forma por que el oxígeno comparte sus electrones de los orbitales p llenos con los orbitales d vacíos del fósforo de hecho, éstos compuestos son un ejemplo sobre la presencia de tal enlace^[11]. El oxígeno es capaz de donar densidad electrónica al fósforo, provocando que la carga inducida en el fósforo disminuya y como consecuencia el enlace $\text{P}=\text{O}$ se ve fortalecido como se aprecia en la reacción 4.

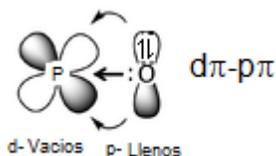
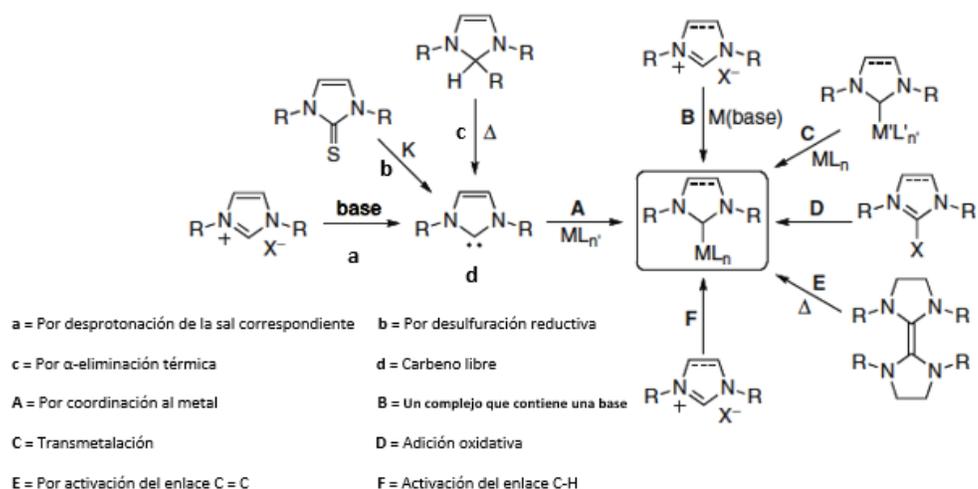


Figura 11. Formación de enlace $d\pi-p\pi$

El carácter del doble enlace explica la extraordinaria estabilidad de la unión fósforo y oxígeno pues una vez formado no se puede eliminar por acción de agentes reductores convencionales.

4.8 Síntesis de complejos

Las principales rutas sintéticas^[5,7,17,38] que conducen a la formación de complejos con ligantes carbenos *N*-heterocíclicos se representan en el Esquema 1, generalmente se utiliza imidazolidinilideno e imidazolilideno; sin embargo, estas metodologías también son aplicables para preparar otro tipo de carbenos *N*-heterocíclicos^[14,39].



Esquema 1. Estrategias principales de síntesis para la formación de complejos CNHs^[17]

Las rutas de síntesis más usadas son la A, B y C (Esquema 1). Para llevar a cabo la ruta A es necesario generar el carbeno libre (d), esto puede ser mediante tres rutas principalmente: por desprotonación (a) de la sal correspondiente, por desulfuración reductiva (b) o mediante una eliminación α térmica (c) a partir de precursores carbeno *N*-heterocíclico apropiados, seguido por la coordinación a un centro de metálico (A).

La ruta B consiste en usar un precursor metálico que contiene una base como ligante, la base desprotona la sal de imidazol (imidilideno o ilideno), lo que lleva a la coordinación del carbeno *N*-heterocíclico y el contraión de la sal (siempre y cuando el contraión sea coordinante). La ruta C emplea un reactivo de transferencia de carbeno (a menudo un complejo de plata) que por transmetalación libera el carbeno *N*-heterocíclico a un segundo metal.

Las rutas D y F son las menos utilizadas, éstas consisten en la activación del enlace C-X o C-H vía adición oxidativa. La ruta E es una posibilidad para la formación de complejos imidazolidinilideno por la activación del enlace C=C del dímero de imidazolidinilideno.

La preparación de complejos con metales de transición a partir del uso de imidazol-2-ilidenos ha recibido una creciente atención en los últimos 10 años.^[13, 40-44] Muchos metales de transición han sido utilizados, particularmente paladio, níquel, rodio e iridio [2,18,21,32,41-48]. El principal interés de estos ligantes carbeno *N*-heterocíclico, en comparación con los complejos con fosfina, reside en la producción de catalizadores más robustos que no sufre descomposición o desactivación.

4.9 Síntesis de complejos con ligantes quelato carbeno *N*-heterocíclico (P-CNH)

La síntesis de complejos que poseen ligantes quelato con carbenos *N*-heterocíclicos y fosfinas se han descrito en las últimas décadas, entre los trabajos iniciales se encuentran los de Nolan^[49], Tsoureas^[2], Hanh^[18] y Lee^[50]. En el 2006 Hahn *et al.*(2006)^[18] presentó la síntesis de sales de bencimidazolio funcionalizadas con fosfinas (ligante bidentados) que utilizó en la preparación de complejos de paladio y platino mostrados en la Figura 12.

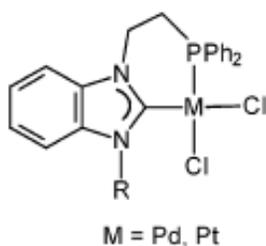
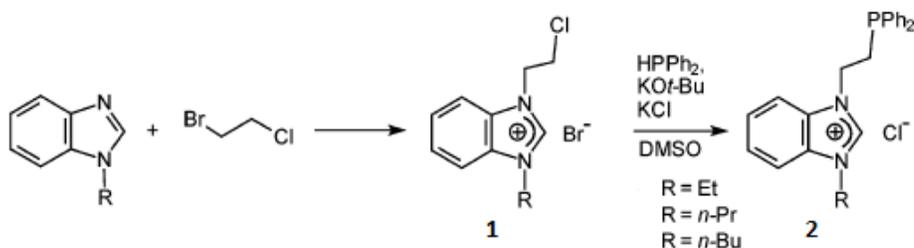


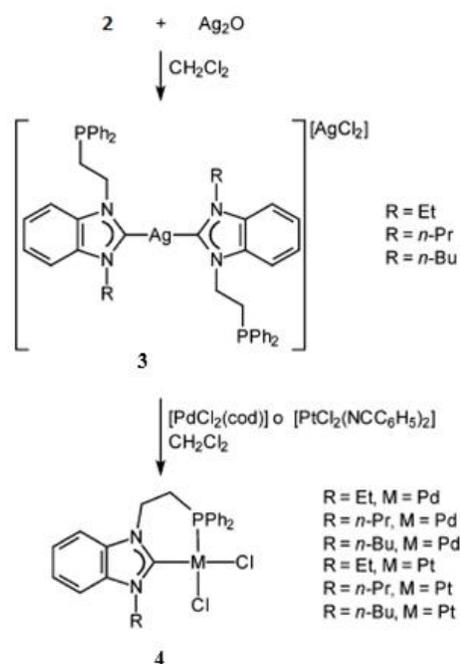
Figura 12. Complejos sintetizados por Hahn *et al.*^[18]

En la preparación del ligante, Esquema 2, Hahn y su grupo realizaron inicialmente la síntesis efectuando una alquilación utilizando derivados de *N*-alquilbencimidazol con 1-bromo-2-cloroetano para dar la sal de bencimidazolio 2-cloroetil-funcionalizado, compuesto 1 del Esquema 2, este procedimiento falló cuando se utilizó la *N*-metilbencimidazol como materia prima pues ambos enlaces C-X del 1-bromo-2-cloroetano reaccionaron dando como producto una sal de dibenzimidazolio quedando como puente de unión el etileno. El procedimiento se cambió y para obtener el ligante de interés, compuesto 2 del esquema 2, se realizó a partir de la generación *in situ* con KPPH_2 en DMSO lo que permitió finalmente la obtención del ligante bidentado, sólido sensible al aire.



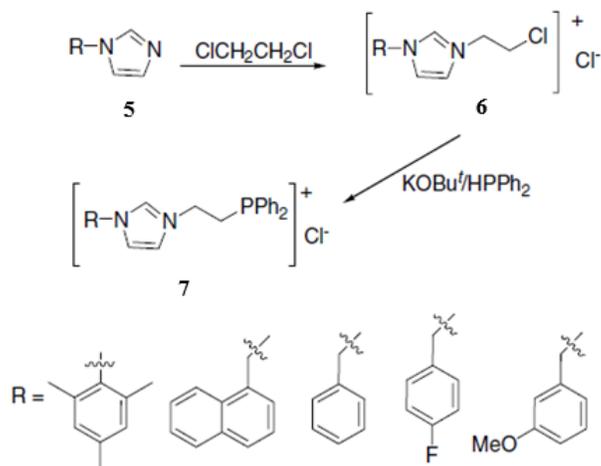
Esquema 2. Síntesis del ligante cloruro de benzimidazolio funcionalizado con fosfina

Los complejos de paladio y platino (Esquema 3) se sintetizaron a partir de los ligantes bidentados preparados anteriormente haciéndolos reaccionar con óxido de plata en diclorometano dando así el complejo de plata correspondiente, compuesto 3 del Esquema 3, que posteriormente se harían reaccionar con $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ o $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$ en diclorometano durante doce horas a temperatura ambiente para obtener finalmente los complejos de paladio y platino, compuesto 4 del Esquema 3, por la reacción de transferencia de carbeno, los productos obtenidos son sólidos, uno color amarillo (complejo de paladio) y el otro color blanco (complejo de platino), ambos estables al aire.



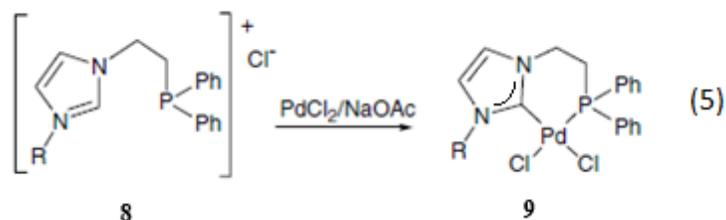
Esquema 3. Síntesis de complejos de paladio y platino con ligantes bidentados

En el 2004 Lee *et al*^[50] reportaron la síntesis de complejos de paladio con un ligante carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con fosfina, para tal síntesis se realizó previamente la síntesis del ligante, Esquema 4. El método está basado en el uso del 1,2-dicloroetano con imidazol *N*-sustituido (compuesto 5 del Esquema 4) para generar cloruro de 1-(2-cloroetil)-3-*R*-imidazolio (compuesto 6 del Esquema 4) como producto principal con rendimientos (66-81%), mismo que después reaccionó *in situ* con *tert*-butóxido de potasio (*t*-BuOK) y difenilfosfina (HPPH₂) en DMSO bajo atmósfera inerte, a temperatura ambiente produciéndose de esta manera el ligante, compuesto 7 del Esquema 4, siendo un carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con fosfina con rendimientos del 60-75%.



Esquema 4. Síntesis de ligantes CNH funcionalizados con fosfina

La complejación de los ligantes bidentados carbeno *N*-heterocíclico /fosfina con paladio (II) se llevó a cabo utilizando como base inorgánica, acetato de sodio, ésta se emplea para la desprotonación *in situ* del ligante, señalado con el número 8 en la reacción 5, y después coordinarlo a PdCl₂ en DMSO a 75°C de una a dos horas generándose así el complejo (compuesto 9), con paladio observado en la misma reacción con rendimientos satisfactorios, dichos complejos son estables al aire.



Lo reportado por los grupos de Hans^[18] y Lee^[50] corresponde a trabajos representativos y relevantes en cuanto a la síntesis de complejos con ligantes bidentados P- carbeno *N*-heterocíclico en donde se puede observar que la mayoría de las propuestas exitosas inician con la preparación del ligante bidentado; los cuales se han sintetizado por diversos caminos de reacción según sea el caso, para llegar finalmente a generar el complejo P- carbeno *N*-heterocíclico con el metal correspondiente.

Cabe recordar que el interés de generar rutas de síntesis más eficientes radica en la importancia de los productos: complejos metálicos con ligantes bidentados carbeno *N*-heterocíclico funcionalizados con fosfina^[3,4,19, 21] porque, debido al efecto quelato, muestran una mayor estabilidad comparados con los complejos monodentados análogos. Sin embargo, aún no se tienen estudios exhaustivos con respecto al potencial catalítico que tienen tales complejos.

4.10 Efecto quelato

Los ligantes polidentados forman complejos más estables que los monodentados. El número de átomos dadores a través de los cuales se coordina un ligante a un ión metálico se define como denticidad del ligante; por lo tanto, un ligante con más de un átomo donador se denomina polidentado^[51].

La coordinación de un ligante polidentado a un metal conduce a la formación de un quelato. El término quelato deriva de la palabra griega chela, *pinza*. Cada anillo se caracteriza por un ángulo de mordedura es decir, el ángulo X-M-Y donde X e Y son los átomos dadores del ligante quelante^[51].

La estabilidad de los complejos formados con ligantes bidentados o polidentados que forman quelatos con un ion metálico está directamente relacionado con el efecto quelato^[51]. Es un efecto termodinámico^[52, 53] y se explica por medio de la energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$); el término de mayor influencia es la entropía. Se ha observado que la formación de un complejo con ligantes quelatos son termodinámicamente más favorables con un valor de ΔG menor que la formación de complejos con ligantes monodentados.

5.0 Materiales

Los reactivos utilizados para la realización de cada una de las etapas de la síntesis se adquirieron de la compañía Sigma-Aldrich, en cuanto a los disolventes utilizados tanto para la purificación y pruebas de solubilidad de dichas etapas, se obtuvieron de las compañías Honey-Well, Burdick and Jackson y Fisher Scientific, todos ellos grado HPLC, sin previo tratamiento con excepción del disolvente dimetilsulfóxido (DMSO) que requirió el desecante sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) de la compañía Fermont^[54]. En cuanto a la purificación del complejo de rodio esta se realizó en una columna cromatográfica utilizando sílica gel 60 (0.063-0.2mm) de la compañía Macherey-Nagel como soporte y como fase móvil una mezcla de acetona/hexano 1:3.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas de análisis elemental, técnicas espectroscópicas típicas como resonancia magnética multinuclear, y espectrometría de masas.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{31}P de cada síntesis efectuada fueron realizados en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán en un equipo Varian Mercury 300MHz, algunos otros en el Instituto de Química en un equipo eclipsen 400MHz modelo: Mr. Se utilizaron como disolventes deuterados, cloroformo de la compañía Cambridge Isotope Laboratories (CIL), dimetilsulfóxido y acetona de la compañía Sigma Aldrich.

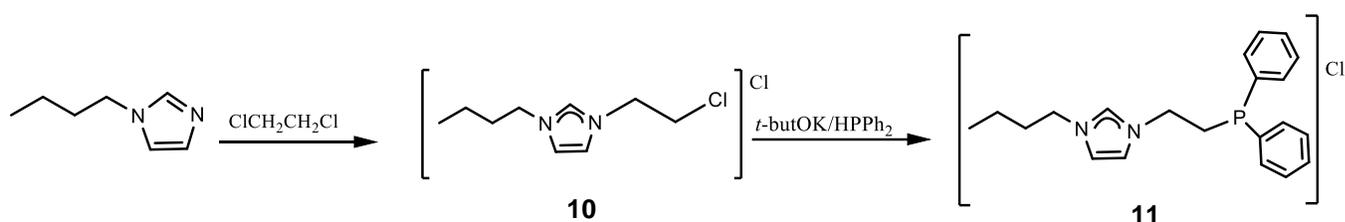
Los resultados del análisis elemental fueron obtenidos en un Analizador Perkin Elmer PE 2400, con detección de nitrógeno, carbono e hidrógeno. Los resultados de espectrometría de masas se realizaron por impacto electrónico (IE) y por bombardeo con átomos rápidos con detección de iones positivos (FAB^+), estos se realizaron en un equipo Thermo-Electron, modelo DFS utilizando perfluoroqueroseno (PFK) como estándar de calibración. Ambos análisis se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (U.S.A.I.I.) de la Facultad de Química, UNAM.

6.0 Metodología experimental

6.1 Síntesis general del ligante

Considerando que el ligante a utilizar no es comercial, se requirió sintetizarlo de acuerdo a los métodos reportados por Lee ^[50] y Morales-Gómez ^[55].

La síntesis consta de dos partes mostradas en el Esquema 5.

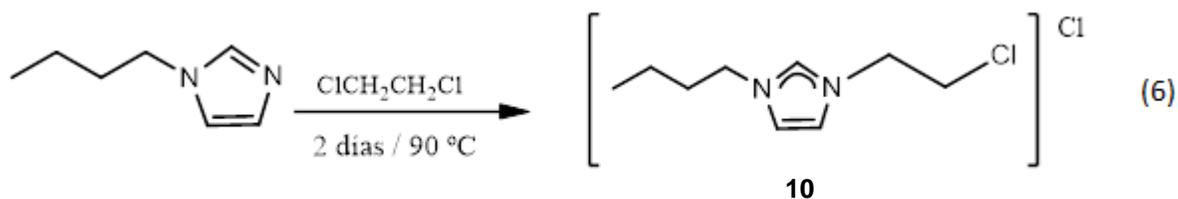


Esquema 5. Síntesis general del ligante

A continuación se describe cada una de las etapas involucradas en el Esquema 5.

6.1.1 Síntesis de cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10)

En la primera parte del Esquema 5 se realizó la reacción nucleofílica, entre el 1-butimidazol 1.3g (0.0105 mol) y dicloroetano 10 mL (0.1269 mol) en un baño de arena a 90°C por cuarenta y ocho horas, como se señala en la reacción 6, obteniendo como producto el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10).



Para la purificación del compuesto 10 primero se realizaron lavados con *n*-hexano (5 mL), para precipitarlo, ya que dicho compuesto es insoluble en *n*-hexano. Después se utilizó una mezcla de dos disolventes de diferente polaridad, considerando que el compuesto 10 es insoluble en el disolvente no polar y soluble en el polar.

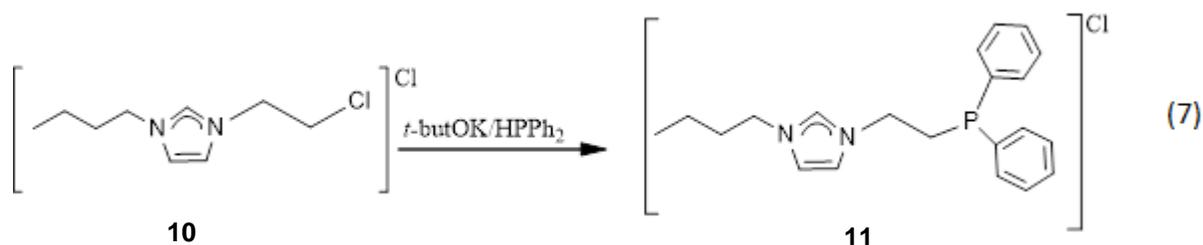
Se probaron diferentes mezclas de disolventes y proporciones de volumen, que se muestran en la Tabla 2, de este modo se encontró que la mezcla más eficaz fue: 1 mL de acetona/ 10mL de *n*-hexano.

Tabla 2. Mezcla de disolventes probadas para la purificación del cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio

Mezcla de disolventes	Proporción de volumen (mL)	Resultados
Acetona / <i>n</i> -hexano	1 / 10	Favorable
Acetona / <i>n</i> -hexano	2 / 10	Poco favorable
Diclorometano / <i>n</i> -hexano	2 / 10	Poco favorable

6.1.2 Síntesis de cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 11)

Para la formación del compuesto 11 *in situ* señalado en la reacción 7, se combinaron *ter*-butóxido de potasio 0.5409g (4.9195×10^{-3} mol) con difenilfosfina 0.8560 mL (4.9195×10^{-3} mol) en 10 mL de dimetilsulfóxido como disolvente, con el objetivo de llevar a cabo la desprotonación de la difenilfosfina (reacción ácido – base). El sistema se mantuvo en agitación constante durante treinta minutos a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte, mediante una línea Schlenk^[56] debido a la sensibilidad de la difenilfosfina, particularmente al oxígeno. Después se realizó la sustitución nucleofílica alifática entre el átomo de cloro, del cloro etil de la sal del imidazolio 1.0977g (4.9195×10^{-3} mol), con la difenilfosfina desprotonada, se mantuvo en constante agitación durante tres horas, a temperatura ambiente y en atmósfera inerte (línea Schlenk).

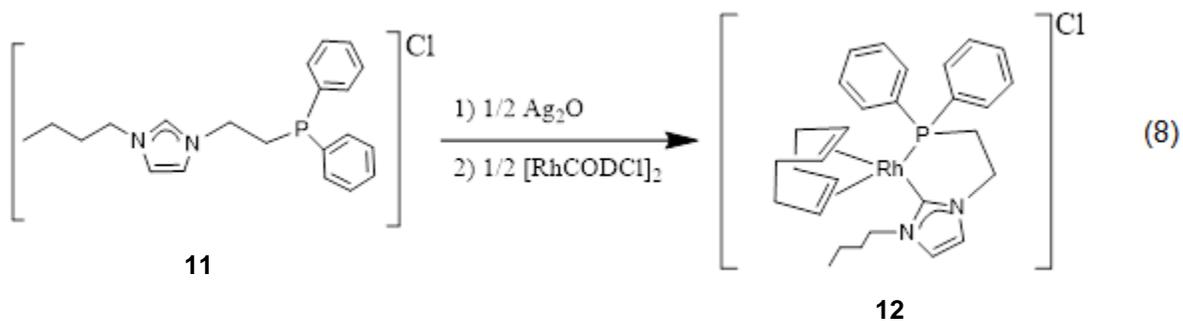


Para aislar el compuesto 11 se evaporó el disolvente (DMSO) en el rotavapor. En cuanto a la purificación, primero se agregó metanol para disolver el producto y precipitar la sal de cloruro de potasio, subproducto de la reacción y se filtró por gravedad; la solución filtrada se evaporó en el rotavapor. Se realizaron extracciones líquido-líquido (diclorometano/agua) con la finalidad de eliminar los restos de cloruro de potasio.

Al finalizar las extracciones, el diclorometano se evaporó en vacío, obteniendo un aceite color amarillo claro. Por último, el aceite obtenido se purificó lavándolo con una mezcla de disolventes 1 mL de acetona/ 10mL de *n*-hexano.

6.2 Síntesis del complejo de rodio (I) (complejo 12)

Se utilizó el compuesto 11 purificado como ligante en la coordinación a rodio, para ello se llevaron a cabo dos reacciones: la primera una metalación entre la sal de imidazolio 0.3050g (8.1785×10^{-4} mol) y el óxido de plata (I) 0.0938g (4.09×10^{-4} mol) por treinta minutos en agitación constante y en ausencia de luz, generándose así el complejo de plata correspondiente. A continuación y en el mismo medio de reacción, se llevó a cabo una transmetalación entre el complejo de plata formado y el dímero de rodio $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 0.2g (4.09×10^{-4} mol) como se observa en la reacción 8, con agitación constante a temperatura ambiente (24°C) durante quince minutos, la reacción fue seguida por cromatografía en capa fina. Se observa entonces, un color amarillo característico de los complejos de rodio (I) con este tipo de ligantes de acuerdo con la técnica reportada por nuestro grupo de investigación ^[1].

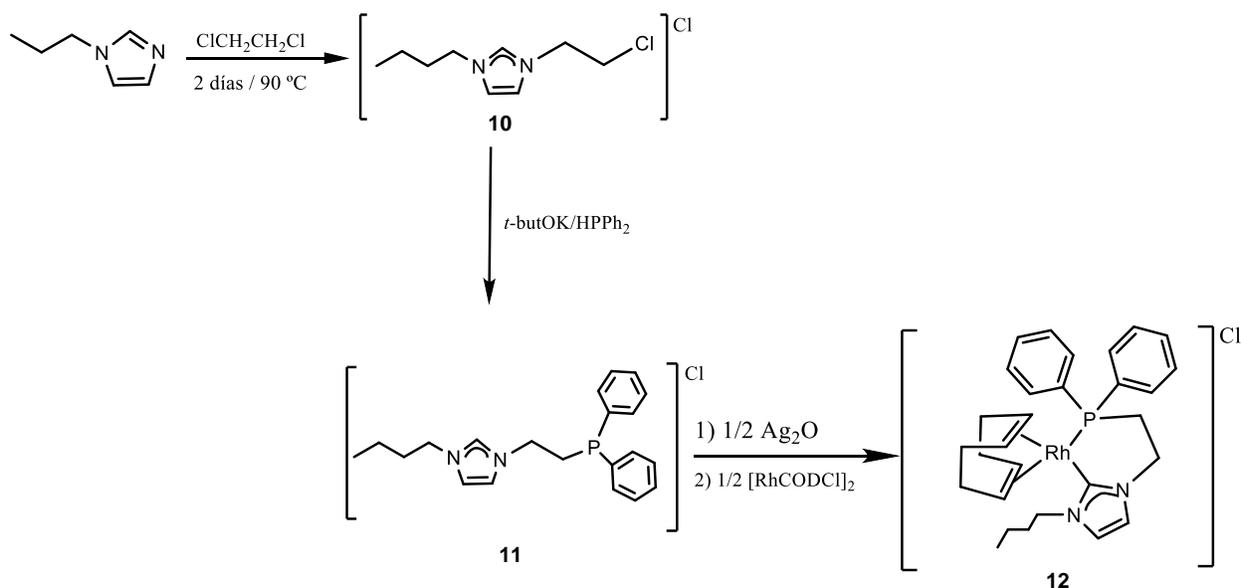


El complejo 12 fue aislado realizando una filtración a vacío con celita, el filtrado se colocó en el rotavapor para evaporar el solvente obteniéndose un sólido color amarillo. Se realizó la purificación por cromatografía en columna utilizando como fase móvil una mezcla 1:3 de acetona/*n*-hexano y como fase estacionaria sílica gel.

Se realizaron pruebas de conductividad para el complejo de rodio en solución de acetona 0.005 M, se obtuvo un valor de 37.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($37.0 \mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) a 22°C, se utilizó un blanco el cual dio un valor de 0.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($0.4 \mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) a 22°C.

7.0 Resultados y análisis de resultados

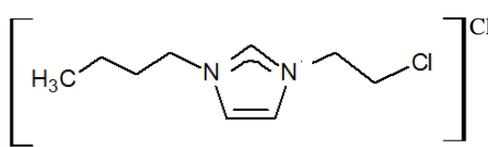
La ruta de síntesis general se describe en el Esquema 6. De acuerdo a la metodología empleada, cada uno de los productos que se sintetizaron se caracterizaron por análisis elemental y por técnicas espectroscópicas como espectrometría de masas y resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{13}C y ^{31}P).



7.1 Cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10)

Los resultados para la síntesis de cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio son: después de una reacción nucleofílica entre butilimidazol y dicloroetano en un baño de arena a 90°C por 48 horas y de la purificación se obtuvo como producto final un aceite color amarillo, que presenta las características descritas en la Tabla 3.

Tabla 3. Características físicas de cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10)

	Características físicas

Los datos obtenidos en los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio se muestran en las figuras 13 y 14, su análisis permite evidenciar que el producto obtenido corresponde a lo señalado como cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio.

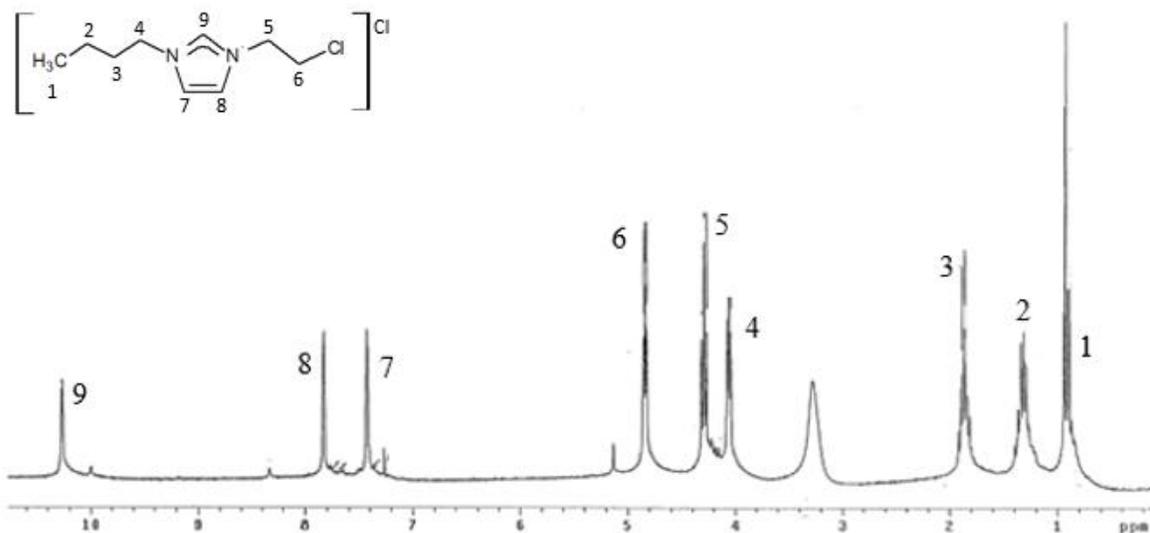


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (**10**). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm: 0.91(t, 3H, CH_3But), 1.33(m, 2H, CH_2But), 1.86(m, 2H, CH_2But), 4.06(t, 2H, CH_2NBut), 4.29(t, 2H, CH_2NCl), 4.84(t, 2H, CH_2Cl), 7.43(d, 1H, CH-CMHBu), 7.83(d, 1H, CH-CMHCl), 10.27(s, 1H, NCMH)

El espectro de la Figura 13 muestra concordancia con cada átomo de hidrógeno que contiene el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio, pero también se observan dos señales adicionales que corresponden al cloroformo deuterado usado para preparar la muestra, con un desplazamiento en 7.2 ppm, y la presencia de agua, observada en 3.27 ppm, lo que también comprueba que la purificación para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio es adecuada.

En la Figura 14 se muestra el espectro de RMN de carbono 13. Se puede evidenciar que las señales que se encuentran en el espectro corresponden al número de carbonos que constituyen la molécula de interés; por otra parte, la señal no asignada pertenece al disolvente, cloroformo deuterado (CDCl_3).

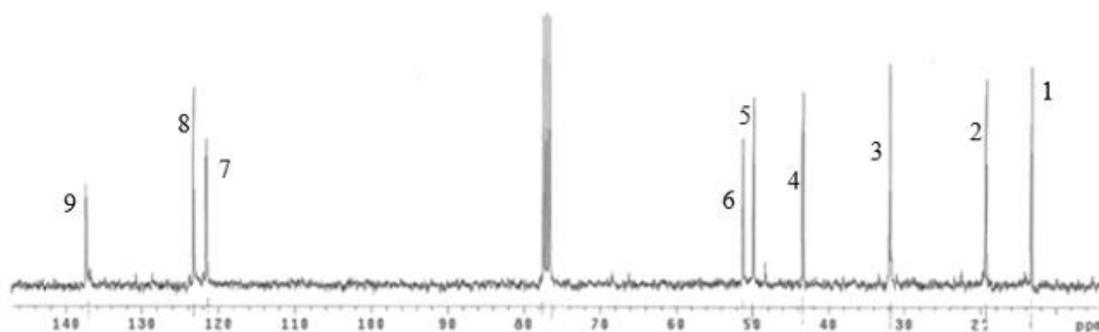
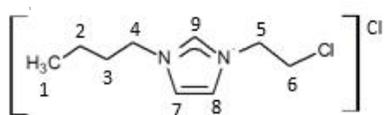


Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (**10**). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm: 13.33(C-1), 19.29(C-2), 31.90(C-3), 43.39(C-4), 49.39(C-5), 51.18(C-6), 121.62(C-7), 123.28(C-8), 137.37(C-9)

En la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis elemental, esta técnica analítica proporciona el porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno que cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio de acuerdo a su fórmula molecular.

Tabla 4. Resultados de análisis elemental para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$) (compuesto 10)

Átomo	Porcentaje experimental	Porcentaje Teórico ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$)	Porcentaje Teórico* ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$)H ₂ O	Porcentaje de error* ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$)H ₂ O
Carbono	41.190%	48.448%	44.830%	8.121%
Hidrógeno	7.600%	7.221%	7.050%	7.79%
Nitrógeno	11.270%	12.554%	11.612%	2.946%

*Porcentaje teórico ajustado con una molécula de agua ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$)H₂O

De acuerdo con los resultados descritos en la Tabla 4, se observa que los porcentajes experimentales no corresponden a la fórmula molecular ($C_9H_{16}N_2Cl_2$) del cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio, con los porcentajes teóricos. Lo anterior se atribuye a la presencia de una molécula de agua, con la cual la desviación de los datos es menor (correlación teórica-experimental), esto se corrobora en el espectro de RMN de 1H (Figura 13) con la presencia de una señal ancha en 3.27 ppm. De tal manera, que el análisis elemental nos muestra que los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno experimentales son aceptados al compararlos con los porcentajes teóricos, de esta forma se confirma la fórmula molecular para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio.

Por otro lado, en la caracterización por espectrometría de masas FAB^+ (Bombardeo con Átomos Rápidos) con detección de iones positivos se observa el ión molecular correspondiente a la fórmula $[C_9H_{16}N_2Cl]^+$ (a) que se ilustra en la Figura 15, así como también la contribución isotópica (b) obtenida con el programa Scientific Instrument Services^[57].

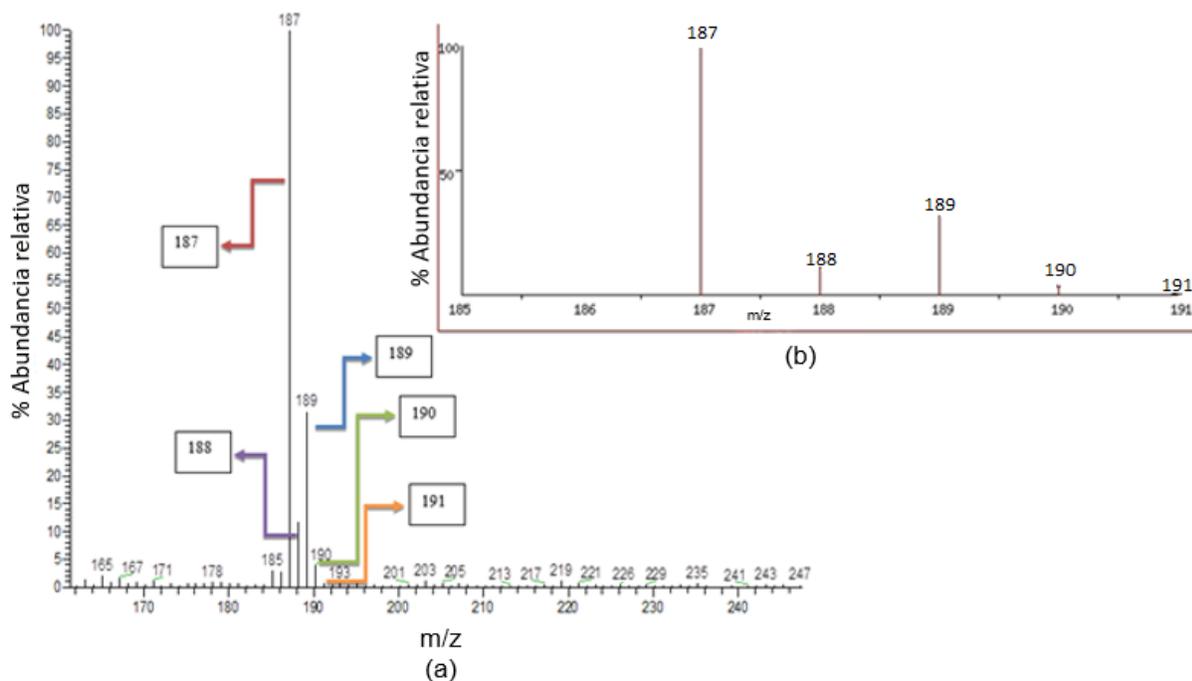


Figura 15. Contribución isotópica del ión molecular 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio $[C_9H_{16}N_2Cl]^+$ (a) experimental (b) teórica

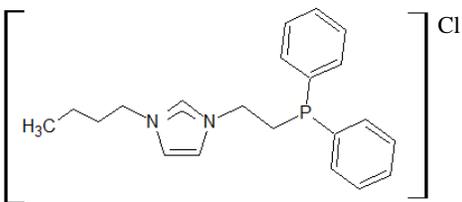
Al realizar una comparación de ambos espectros en la Figura 15 a y b, se observa que la contribución isotópica coincide, así como la intensidad de cada uno de los iones fragmento, lo que indica que se trata del compuesto 10 de interés.

Por lo tanto, considerando los resultados obtenidos de RMN de ^1H y ^{13}C , análisis elemental y espectrometría de masas se puede concluir que se obtuvo el producto planteado, con un rendimiento del 46.99% atribuyéndose a la difícil purificación que presentó dicho compuesto.

7.2 Cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 11)

La síntesis consta de dos reacciones: la primera reacción ácido - base *in situ* y la segunda reacción una sustitución nucleofílica alifática, después de llevar a cabo la purificación (véase metodología 6.1.2) se obtuvo un aceite color amarillo, las características físicas que presentó el compuesto 11 son descritas en la tabla 5.

Tabla 5. Características físicas del cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 11)

	Características físicas
	Apariencia: viscoso, aceite
	Color: amarillo claro
	Solubilidad:
	Acetona: muy soluble
	Cloroformo: muy Soluble
Metanol: muy soluble	
Diclorometano: muy soluble	
Etanol: muy Soluble	
Dimetilsulfóxido: muy soluble	
<i>n</i> -Hexano: no soluble	
Tetrahidrofurano: poco soluble	
Acetonitrilo: Muy Soluble	
<i>n</i> -Butil Alcohol: Muy Soluble	
Acetato de etilo: Poco soluble	

Para la caracterización del cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio también se realizaron pruebas de espectrometría de masas, análisis elemental y pruebas espectroscópicas de resonancia magnética multinuclear. De acuerdo con la literatura este tipo de compuestos bidentados^[2-5,18] han sido difíciles de sintetizar debido a que las fosfinas, en nuestro caso difenilfosfina, tienen la facilidad de oxidarse en presencia de oxígeno, por lo tanto su manipulación y manejo bajo atmósfera inerte debe de ser con cautela.

El espectro obtenido por espectrometría de masas FAB⁺ con detección de iones positivos, se presenta en la Figura 16.

Se observa que el ión molecular se encuentra en m/z 353, teóricamente éste debía situarse en m/z 337 considerando la fórmula molecular $[C_{21}H_{26}N_2P]^+$. Esta diferencia indica que la fórmula molecular propuesta no es correcta. Si se considera que se obtiene 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio $[C_{21}H_{26}N_2PO]^+$ entonces los picos del ión molecular del espectro de masas tanto experimental como teórico corresponden. Aunado a lo anterior esta hipótesis se sustenta porque la contribución isotópica del ión molecular experimental (Figura 16a) y teorica (Figura 16b) coinciden.

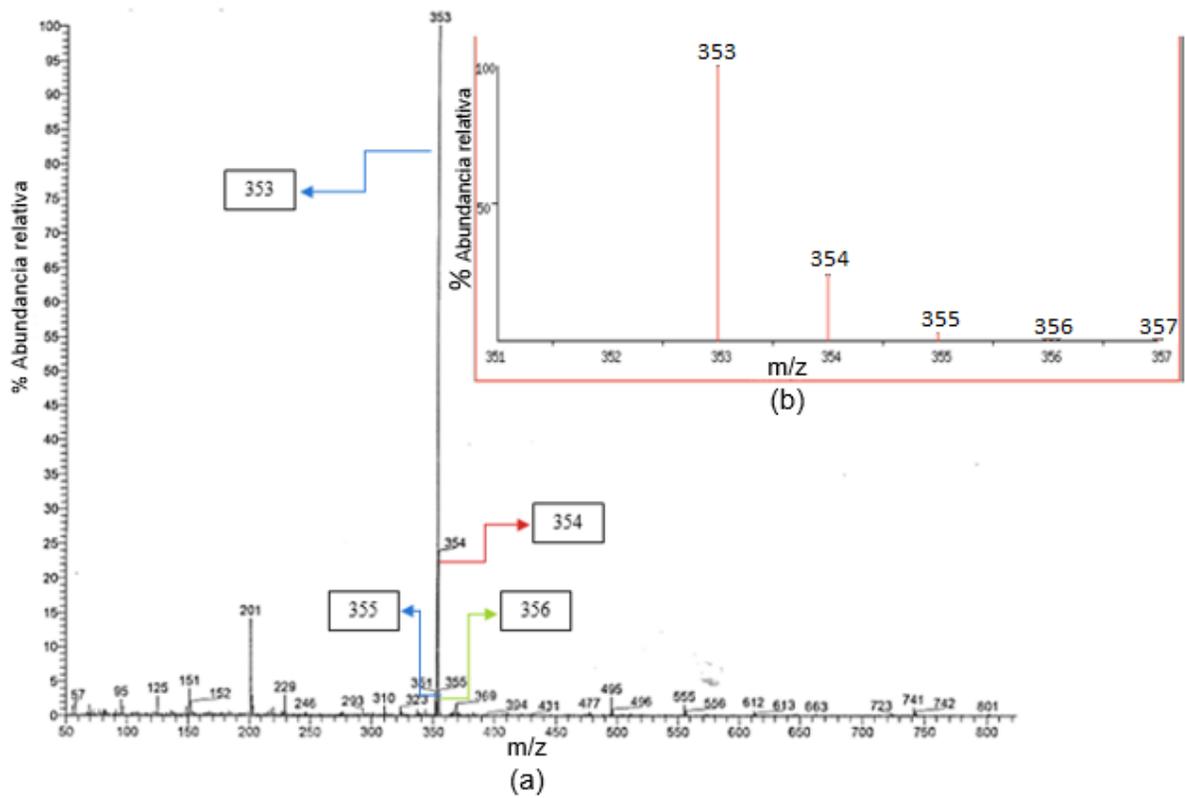


Figura 16. (a) Espectro de masas experimental del cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio $[C_{21}H_{26}N_2PO]Cl$ (compuesto 13) (b) Contribución isotópica teórica^[57] del ión molecular 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio $[C_{21}H_{26}N_2PO]^+$

En la Tabla 6 se muestran las fragmentaciones observadas en el espectro de masas para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 13).

Tabla 6. Fragmentaciones para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio ($C_{21}H_{26}N_2PO$)Cl (compuesto 13)

Fragmentación	m/z
$[C_5N_2H_7]^+$	95
$[C_7N_2H_{13}]^+$	125
$[C_9N_2H_{16}]^+$	153
$[C_9H_{16}N_2PO]^+$	200
$[C_{21}H_{26}N_2PO]^+$	353

Ahora bien, de acuerdo con los resultados obtenidos de análisis elemental mostrados en la Tabla 7, se observa que los porcentajes experimentales de carbono, hidrógeno y nitrógeno presentan un buen ajuste con respecto a los porcentajes teóricos, con porcentajes de error menores al 10% considerando como fórmula molecular ($C_{21}H_{26}N_2PO$)Cl, ajustada de acuerdo a los resultados de espectrometría de masas.

Tabla 7. Resultados de análisis elemental para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio ($C_{21}H_{26}N_2PO$)Cl (compuesto 13)

Elemento	Porcentaje experimental	Porcentaje teórico	Porcentaje de error
Carbono	58.833%	64.924	9.33%
Hidrógeno	6.847%	6.692	6.56%
Nitrógeno	7.173%	7.207	0.236%

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolío se muestra en la Figura 17.

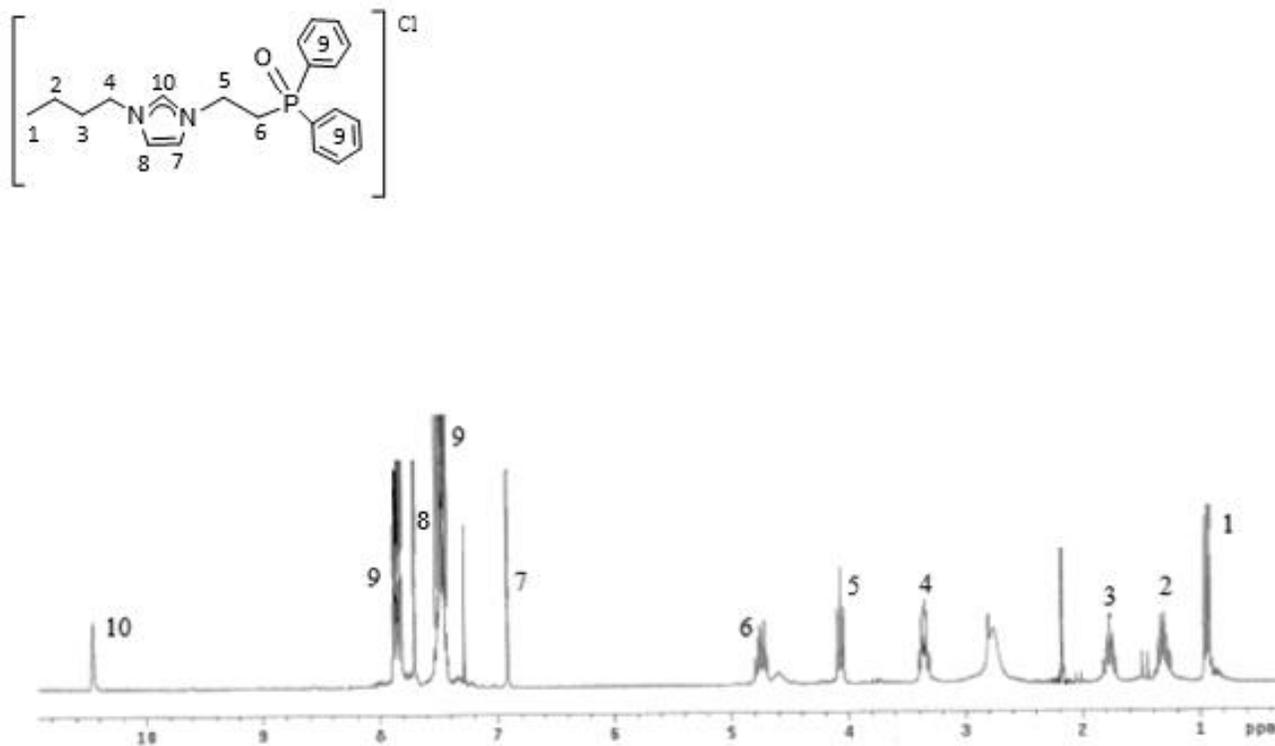


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H para cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolío (**13**). RMN ^1H (300 MHz, acetona- d_6 , TMS), δ ppm: 0.93(t, 3H, CH_3But), 1.32(m, 2H, CH_2But), 1.77(m, 2H, CH_2But), 3.33(t, 2H, CH_2N), 4.07 (t, 2H, CH_2NP), 4.75(t, 2H, CH_2P), 6.92(d, 1H, CH-CMP), 7.70(d, 1H, CH-CMHB), 7.48, 7.86(m, 10H, H-Ph), 10.46(s, 1H, NCH)

Las señales no asignadas corresponden a la acetona deuterada (disolvente), con un desplazamiento químico en 2.18 ppm y el agua del mismo observado en 2.78 ppm. El rendimiento fue de 22%, mismo que se ve afectado por la dificultad de síntesis de este tipo de ligantes.

En el espectro de RMN de ^{31}P (Figura 18) se observa una señal con desplazamiento químico de 30.08 ppm.

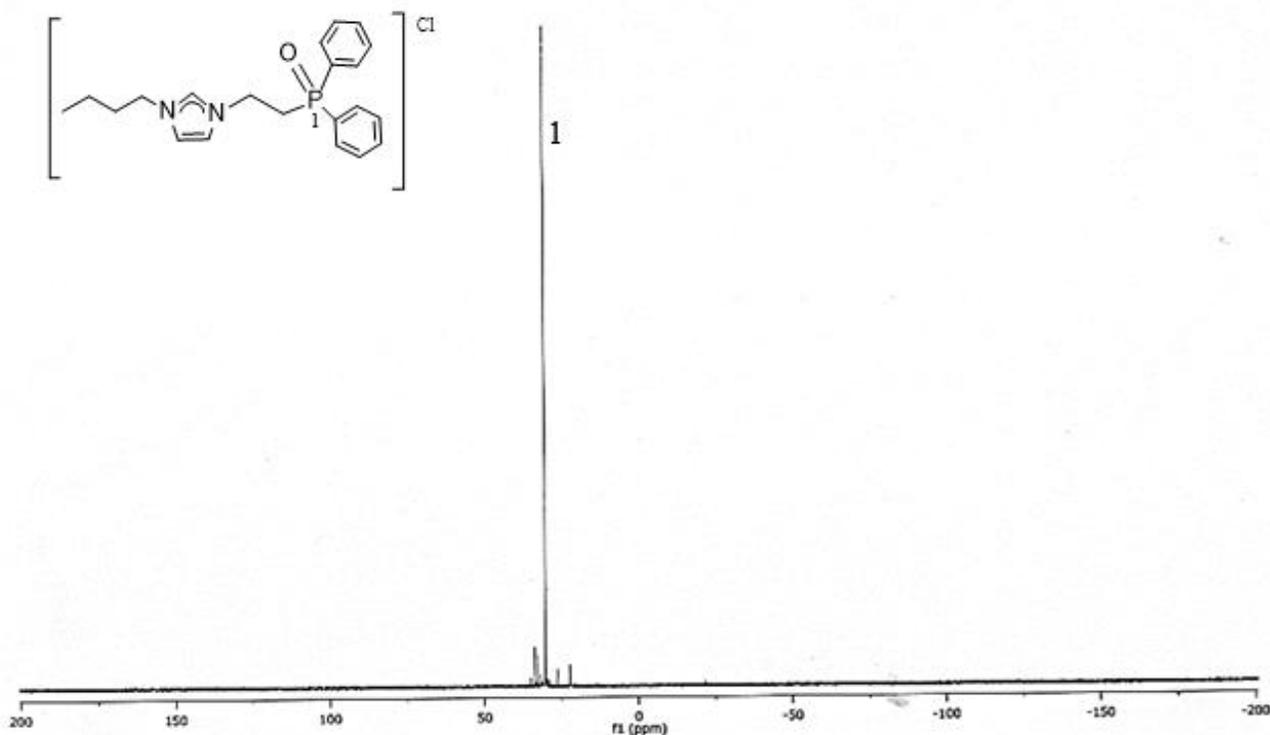


Figura 18. Espectro de RMN de ^{31}P para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (**13**).
RMN ^{31}P (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ppm: 30.08

El cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 13) es el resultado de la reacción como consecuencia de que las fosfinas son muy sensibles a oxidarse al mínimo contacto con el oxígeno ambiental, por ende la síntesis del complejo de rodio (I) no se efectuó en la forma planteada originalmente.

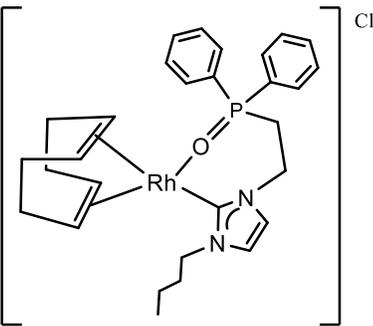
Se considera como posible causa de la oxidación mencionada que el sistema no era suficientemente hermético por lo que se propone considerar la utilización de un sistema más hermético (caja de guantes o bolsa de guantes) para favorecer la síntesis del producto planteado.

7.3 Complejo de rodio (I) (complejo 14)

Para la síntesis del complejo de rodio (I) (complejo 14) se llevó a cabo una metalación entre el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 13) y el óxido de plata (I) para después efectuar en el mismo medio de reacción una transmetalación entre el complejo de plata formado y el dímero de rodio, el producto crudo obtenido se purificó mediante una cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria sílica gel 60 (0.063-0.2mm) y como fase móvil una mezcla 1:3 de acetona-hexano, una vez aislado el producto, se realizaron los análisis espectroscópicos de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{31}P (Figuras 19 y 20), los cuales se describen a continuación, además de las características físicas observadas (Tabla 8).

De acuerdo con las pruebas de conductividad para el complejo de rodio el resultado obtenido ($37.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ ($37.0 \mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) a 22°C) nos indica que es un compuesto iónico y por ello se propone la estructura mostrada en la Tabla 8.

Tabla 8. Características físicas del complejo de rodio (I) (complejo 14)

	Características físicas
	Apariencia: sólido
	Color: amarillo
	Solubilidad: Acetona: muy soluble Cloroformo: muy soluble <i>n</i> -Hexano: insoluble

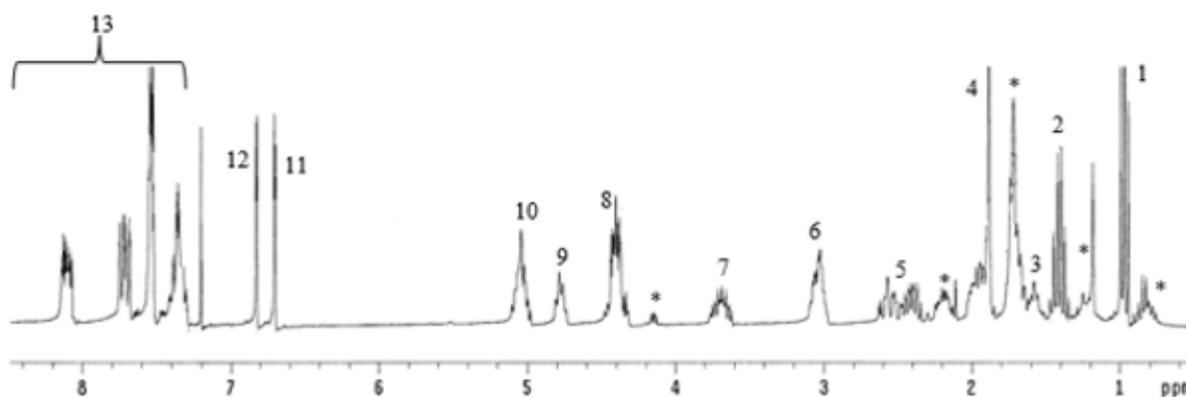
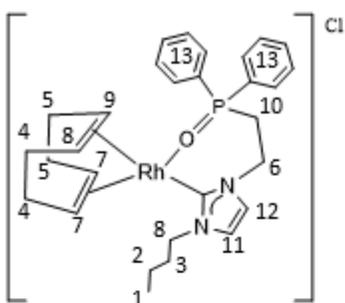


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H del complejo de rodio (I) (**14**). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm: 0.96(t, 3H, CH_3But), 1.39(m, 2H, CH_2But), 1.60(m, 2H, CH_2But), 1.94(m, 4H, $2\text{CH}_2\text{COD}$), 2.45(m, 4H, $2\text{CH}_2\text{COD}$), 3.03(m, 2H, CH_2NP), 3.68(m, 2H, 2CHCOD), 4.38(m, 3H, CHCOD , CH_2Nbut), 4.77(m, 1H, CHCOD), 5.04(m, 2H, CH_2P), 6.70(d, 1H, CH-CMHBu), 6.82(d, 1H, CH-CMHP), 7.35, 7.53, 7.71, 8.11(m, 10H, Ph-H)

La mayoría de las señales descritas en la Figura 19 concuerda con los hidrógenos correspondientes al complejo de rodio (I) (complejo 14). Las señales marcadas con un asterisco pertenecen a las impurezas presentadas, pues no se logró una buena purificación y el rendimiento obtenido fue muy bajo (6.28%) debido a que se obtuvo una mezcla de productos difícil de aislar recuperando muy poco del complejo de rodio (I).

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{31}P para el complejo de rodio (I) se presenta en la Figura 20.

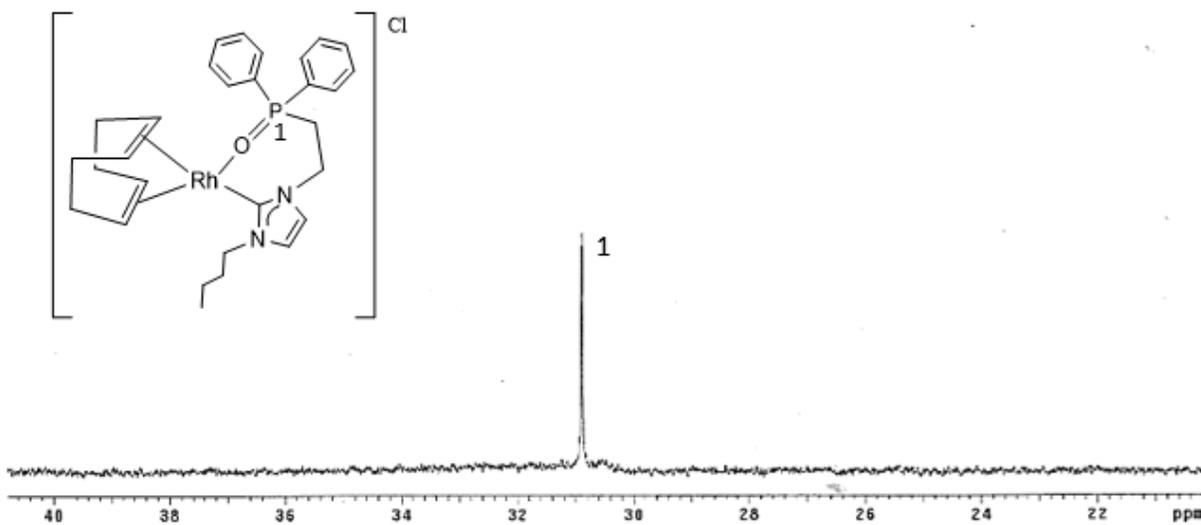


Figura 20. Espectro de RMN de ^{31}P del complejo de rodio (I) (**14**). RMN ^{31}P (300 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ppm: 30.88

La señal en 30.88 ppm asignada al fósforo del complejo de rodio (I) (complejo 14), indica que el carbeno *N*-heterocíclico no se encuentra coordinado por fósforo como se planteó en un inicio, pues se esperaba una señal doble correspondiente al acoplamiento del fósforo con rodio la cual no se observa en dicho espectro.

Finalmente, los resultados obtenidos serán de gran utilidad, ya que si se desea realizar en un futuro una síntesis del este tipo de compuestos, se debe considerar las etapas críticas del presente trabajo (Cuando se lleva a cabo la síntesis del compuesto 11 pues aquí es donde se genera el óxido).

8.0 Conclusiones

Se realizó la síntesis de un complejo organometálico de rodio (I) y un ligante carbeno *N*-heterocíclico quelato con un átomo donador de carbono y oxígeno mediante una transmetalación.

Se caracterizaron los productos principales cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10) y el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 13) por métodos espectroscópicos de resonancia magnética multinuclear (^1H , ^{13}C y ^{31}P), espectrometría de masas, así como mediante análisis elemental excepto el complejo de rodio I (complejo 14) que solo fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{31}P .

Se llevó a cabo la purificación de los productos principales (cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10) y el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 13) donde la mezcla ideal de disolventes para dicha purificación fue de: 1 mL de acetona/ 10mL de *n*-hexano.

A pesar de que se tuvieron todas las precauciones y cuidados al utilizar la línea Schlenk, se considera como posible causa de la oxidación en el compuesto 11 que el sistema no era suficientemente hermético por lo que se propone considerar el empleo de un sistema más hermético (caja de guantes o bolsa de guantes) para favorecer la síntesis del producto planteado.

9.0 *Perspectivas*

Para optimizar la síntesis, se requiere cuidar las condiciones en los pasos más críticos de la reacción de tal manera que se favorezca el rendimiento. Se propone implementar el uso de una bolsa de guantes o caja de guantes con la finalidad de mantener el sistema totalmente hermético libre de oxígeno al momento de realizar la síntesis cuando se utiliza como reactivo la difenilfosfina, esto para poder descartar la posibilidad de que se llegue a formar el óxido y con ello sintetizar el complejo quelato deseado.

Probar la actividad catalítica para este tipo de catalizadores sintetizados en reacciones de hidrosililación y compararlos con los resultados de ligantes análogos monodentados toda vez que primero se haya optimizado el proceso de síntesis.

10.0 Referencias

- [1] Rivera, G., Elizalde, O., Roa, G., Montiel, I., Bernés S. J. *Organomet. Chem.* 699 (2012) 82-85.
- [2] Tsoureas, N., Danopoulos, A. A., Tolloch, A. A. D., Light, M. E. *Organometallics* 22 (2003) 4750-4758.
- [3] Field, L. D., Messerie, B. A., Voung, K. Q, Turner P. *Organometallics* 24 (2005) 4241-4250.
- [4] Lee, Chun-Chin., Ke, Wei-Chin., Chan, Kai-Ting., Lai, Chun-Liang., Hu, Ching- Han., Lee Hun Han. *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 582-591.
- [5] Song, G., Wang, X., Li, Y., Li, X. *Organometallics* 27 (2007) 1187-1192.
- [6] Wolf, J., Labande, A., Daran, Jean-Claude., Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008 (2008) 3024-3030.
- [7] Crabtree, R. H. *J. Org. Chem.* 690 (2005) 5451-5457.
- [8] Yang, C.L., Lee, H. M., Nolan, S. P. *Org. Lett.* 3 (2001) 1511-1514.
- [9] Arduengo, A. J., Harlow, R. L., Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 361-363.
- [10] Jiménez, M.V., Pérez-Torrente, J.J., Bartolomé, M. I., Gierz, V., Lahoz, F.J., Oro. L. A. *Organometallics* 27 (2008) 224–234.
- [11] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. (1997). *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad.* 4° Edición. México: Oxford University. pp. 919-923.
- [12] Díez-González, S., Marion, N., Nolan, S. P. *Chem. Rev.* 109 (2009) 3612–3676.
- [13] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F.P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* 100 (2000) 39-91.
- [14] Frémont, P., Marion, N., Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev* 253 (2009) 862-892.
- [15] Iwamoto, E., Hirai, K., Tomioka, H. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14664-14665.

- [16] Crabtree, R. (2005). *The organometallic chemistry of the transition metals*. 4^o Edition. USA: John Wiley and Sons. pp.309-313.
- [17] Cazin, C. S. J. (2010). *N-heterocyclic carbenes in transition metal catalysis and organocatalysis*. Springer. London. p.p.1-325.
- [18] Hahn, F.E., Jahnke, M. C., Pape, T. *Organometallics* 25 (2006) 5927-5936.
- [19] Focken, T., Raabe, G., Bolm, C. *Tetrahedron: Asymmetry* 15 (2004) 1693-1706.
- [20] Bonnet, L. G., Douthwaite, R. E., Hodgson, R., Houghton, J., Kariuki, B. M., Simonovic, S. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 22 (2003) 4384-4386.
- [21] Bapert, E., Helmchen, G. *Synlett*. 10 (2004) 1789-1793.
- [22] Wolf, J., Labande, A., Jean-Claude, D., Poli, R. J. *Organomet. Chem.* 691 (2006) 433-443.
- [23] Tschugajeff, L. Skanawy-Grigorjewa, M. Posnjak, A. Z. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 148 (1925) 37-42.
- [24] Burke, A., Balch, L., Enemark, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2555–2557.
- [25] Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1290-1309.
- [26] Öfele, K. J. *Organomet. Chem.* 12 (1968) 42-43.
- [27] Wanzlick, H.W., Shöner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 7 (1968) 141-144.
- [28] Cardin, D. J., Cetinkaya, B., Dixneuf, P., Lappert, M. F. *Chem. Rev.* 72 (1972) 545-574.
- [29] Glorius, F. *Top. Organomet. Chem.* 21 (2007) 1-20.
- [30] Cavallo, L., Correa, A., Costabile, C., Jacobsen, H. J. *Organomet. Chem.* 690 (2005) 5407–5413.
- [31] Hu, X., Castro-Rodríguez, I., Olsen, K., Meyer, K. *Organometallics* 23 (2004) 755-764.
- [32] Crudden, C. M., Allen, D.P. *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2247-2273.

- [33] Lee, M. T. Hu, C. *Organometallics* 23 (2004) 976-983.
- [34] Peris, E. V., Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2239–2246.
- [35] Crabtree, R. H., Peris, E. V. (1997). *Química organometálica de los metales de transición*. España: Publicacions de la Universitat Jaume I. p.p 122-126.
- [36] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* 77 (1977) 313-348.
- [37] Astruc, D. (2007). *Organometallic chemistry and catalysis*. Germany: Springer Verlag. pp. 168-170.
- [38] Fürstner, A., Seidel, G., Kremzow, D., Lehmann, C.W. *Organometallics* 22 (2003) 907-909.
- [39] Han F.E., Jahnke M.C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3122-3172.
- [40] Cavell, K.J., McGuinness, D.S. *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 671-681.
- [41] Sun, H. M., Shao, Q., Hu, D. M., Li, W. F., Shen, Q., Zhang, Y. *Organometallics* 24 (2005) 331-334.
- [42] Ketz, B. E., Cole, A. P., Waymouth, R. M. *Organometallics* 23 (2004) 2835-2837.
- [43] Roland, S., Audouin, M., Mangeney, P. *Organometallics* 23 (2004) 3075-3078.
- [44] Viciu, M. S., Navarro, O., Germaneau, R. F., Kelly, R. A., Sommer, W., Marion, N., Stevens, E. D., Cavallo, L., Nolan, S. P. *Organometallics* 23 (2004) 1629-1635.
- [45] Herrmann, W. A., Gerstberger, G., Spiegler, M. *Organometallics* 16 (1997) 2209-2212.
- [46] Mas-Marza, E., Poyatos, M., Sanau, M., Peris, E. *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2213-2219.
- [47] Seo, H., Park, H., Kim, B. Y., Lee, J. H., Son, S. U., Chung, Y. K. *Organometallics* 22 (2003) 618-620.
- [48] Gischig, S., Togni, A. *Organometallics* 23 (2004) 2479-2487.
- [49] Yang, C., Lee, H. M., Nolan, S. P. *Org. Lett.* 10 (2001) 1511–1514.

- [50] Lee, H. M., Chiu, L.P., Zeng, J. Y. *Inorganica Chimica Acta* 357 (2004) 4313-4321.
- [51] Housecroft, C. E. (2006). *Química Inorgánica*. España: Pearson Prentice Hall. pp.182-185.
- [52] Chung-Sun, C. *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1321-1324.
- [53] Hancock R. D. *J. of Chem. Educ.* 69 (1992) 615-621.
- [54] Armarego, W. L. F., Chai, C. L. L. (2013). *Purification of laboratory chemicals*. 7th edition. USA: Elsevier Inc.
- [55] Morales-Gómez, C., Rivera, G. Síntesis de Compuestos Inorgánicos y Organometálicos. Reporte de servicio social, 2014-12/41-2230. Laboratorio 18, Química Inorgánica Unidad de Investigación Multidisciplinaria, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, mayo del 2015.
- [56] Shriver, D. F., Drezdson, M. A. *The manipulation of air-sensitive compounds*. 2^a edition. John Wiley and Sons. USA. 1986.
- [57] Manura, J. J., Manura, D. J. Scientific Instrument Services. <http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>. Fecha de consulta 20 de septiembre del 2016.

11.0 Figuras

Figura 1. Estructura electrónica de los carbenos

Figura 2. Diversidad estructural de los ligantes CNHs

Figura 3. Ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos

Figura 4. Representación de los CNHs encontrados en la literatura

Figura 5. Orbitales moleculares más importantes de los CNHs que participan en el enlace con el metal

Figura 6. Diagrama de orbitales moleculares de la capacidad donadora σ de los CNHs

Figura 7. Retrodonación en CNHs

Figura 8. Donación π -d de los CNHs hacia el metal

Figura 9. Ángulo de cono

Figura 10. Efectos electrónicos y estéricos de algunos de los ligantes P-donadores más frecuentes (ν en cm^{-1} , θ en grados)

Figura 11. Formación del enlace $d\pi$ - $p\pi$

Figura 12. Complejos sintetizados por Hahn *et al*

Figura 13. Espectro de RMN de ^1H para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (10). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm: 0.91(t, 3H, CH_3But), 1.33(m, 2H, CH_2But), 1.86(m, 2H, CH_2But), 4.06(t, 2H, CH_2NBut), 4.29(t, 2H, CH_2NCl), 4.84(t, 2H, CH_2Cl), 7.43(d, 1H, CH-CMHBu), 7.83(d, 1H, CH-CMHCl), 10.27(s, 1H, NCMH)

Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (10). RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , TMS), δ ppm: 13.33(C-1), 19.29(C-2), 31.90(C-3), 43.39(C-4), 49.39(C-5), 51.18(C-6), 121.62(C-7), 123.28(C-8), 137.37(C-9)

Figura 15. Contribución isotópica del ión molecular 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio $[\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}]^+$ (a) experimental (b) teórica

Figura 16. (a) Espectro de masas experimental del cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio [$C_{21}H_{26}N_2PO$]Cl (compuesto 13) (b) Contribución isotópica teórica^[57] del ión molecular 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio [$C_{21}H_{26}N_2PO$]⁺

Figura 17. Espectro de RMN de 1H para cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (**13**). RMN 1H (300 MHz, acetona- d_6 , TMS), δ ppm: 0.93(t, 3H, CH_3 But), 1.32(m, 2H, CH_2 But), 1.77(m, 2H, CH_2 But), 3.33(t, 2H, CH_2 N), 4.07(t, 2H, CH_2 NP), 4.75(t, 2H, CH_2 P), 6.92(d, 1H, CH-CMHP), 7.70(d, 1H, CH-CMHBut), 7.48, 7.86(m, 10H, H-Ph), 10.46(s, 1H, NCMH)

Figura 18. Espectro de RMN de ^{31}P para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio (**13**). RMN ^{31}P (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ ppm: 30.08

Figura 19. Espectro de RMN de 1H del complejo de rodio (I) (**14**). RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ ppm: 0.96(t, 3H, CH_3 But), 1.39(m, 2H, CH_2 But), 1.60(m, 2H, CH_2 But), 1.94(m, 4H, $2CH_2$ COD), 2.45(m, 4H, $2CH_2$ COD), 3.03(m, 2H, CH_2 NP), 3.68(m, 2H, $2CH$ COD), 4.38(m, 3H, CH COD, CH_2 Nbut), 4.77(m, 1H, CH COD), 5.04(m, 2H, CH_2 P), 6.70(d, 1H, CH-CMHBut), 6.82(d, 1H, CH-CMHP), 7.35, 7.53, 7.71, 8.11(m, 10H, Ph-H)

Figura 20. Espectro de RMN de ^{31}P del complejo de rodio (I) (**14**). RMN ^{31}P (300 MHz, $CDCl_3$, TMS), δ ppm: 30.88

12.0 Esquemas

Esquema 1. Estrategias principales de síntesis para la formación de complejos CNHs

Esquema 2. Síntesis del ligante cloruro de bencimidazolio funcionalizado con fosfina

Esquema 3. Síntesis de complejos de paladio y platino con ligantes bidentados

Esquema 4. Síntesis de ligantes CNH funcionalizados con fosfina

Esquema 5. Síntesis general del ligante

Esquema 6. Ruta de síntesis general

13.0 Tablas

Tabla 1. Propiedades de carbenos Fisher y Schrock

Tabla 2. Mezcla de disolventes para la purificación del cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio

Tabla 3. Características físicas del cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10)

Tabla 4. Resultados de análisis elemental para el cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio ($C_9H_{16}N_2Cl$)Cl (compuesto 10)

Tabla 5. Características físicas del cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 11)

Tabla 6. Fragmentaciones para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio ($C_{21}H_{26}N_2PO$)Cl (compuesto 13)

Tabla 7. Resultados de análisis elemental para el cloruro de 1-butil-3-(2-(oxodifenilfosfanil)etil)imidazolio ($C_{21}H_{26}N_2PO$)Cl (compuesto 13)

Tabla 8. Características físicas del complejo de rodio (I) (complejo 14)

14.0 Reacciones

- (1) Primer complejo diaminocarbeno aislado
- (2) Primer carbeno estable
- (3) Obtención del óxido de fosfina
- (4) Contribuciones del enlace $d\pi-p\pi$ entre los átomos del fósforo y oxígeno
- (5) Síntesis del complejo de paladio con ligantes CMH funcionalizado con fosfina
- (6) Síntesis de cloruro de 1-butil-3-(2-cloroetil)imidazolio (compuesto 10)
- (7) Síntesis de cloruro de 1-butil-3-(2-(difenilfosfanil)etil)imidazolio (compuesto 11)
- (8) Síntesis del complejo de rodio (I) (complejo 12)