



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**Estudio del reconocimiento molecular en reacciones de
transferencia de hidrógeno catalizadas por compuestos de
iridio (I) catiónicos con ligantes carbeno *N*-heterocíclico**

TESIS

Que para obtener el título de

Química

P R E S E N T A

Joseline Ixzel Yreta Rivera

ASESOR

Dra. María Guillermina Rivera Martínez

Cuautitlán Izcalli, Estado 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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U.N.A.M.
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.**

Estudio del reconocimiento molecular en reacciones de transferencia de hidrógeno catalizadas por compuestos de iridio (I) catiónicos con ligantes carbeno N-heterocíclico

Que presenta la pasante: **Joseline Izzel Yreta Rivera**
Con número de cuenta: **308329773** 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 05 de Junio de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José Luis Arias Téllez	
VOCAL	Dra. María Inés Nicolás Vázquez	
SECRETARIO	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
1er. SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	
2do. SUPLENTE	QFB. Rodrigo González Castañeda	

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

Agradecimientos

Este trabajo es el resultado del apoyo que me ha brindado toda mi familia, sin ustedes nunca hubiera terminado esta etapa de mi vida, todos influyeron en este proyecto y les agradezco infinitamente lo que me han enseñado, lo que me han dado y sobre todo que es gracias a ustedes que estoy aquí.

En primer lugar, quiero darte gracias mamá, Reyna. Por darme la vida, cuidarme, darme todo lo que me has dado y por todo lo que me has enseñado, por todo tu apoyo y amor incondicional, por siempre estar conmigo. Sobre todo quiero agradecerte por confiar en mí siempre, esa es la razón por la que he podido hacer todo lo que me he propuesto, y espero nunca quebrar la confianza que has puesto en mí y hacerte sentir orgullosa, así como lo estoy de ti. Eres el mayor ejemplo de vida y te admiro como madre, mujer, hija, hermana, trabajadora, por todo lo que eres y por todo lo que has logrado, por siempre tener una sonrisa para mí y para todos. Gracias por creer en mí, sin ti no lo habría hecho, siempre tuviste paciencia y siempre me has motivado para alcanzar mis sueños. Por todo lo que das... eres mucho mamá y te amo muchísimo. Gracias por ser mi madre.

Mi hermana, Valeria, gracias tenerme paciencia cuando me pongo de insoportable y estoy tan concentrada en mis cosas que me porto mal. Gracias por todos los momentos de alegría que he pasado a tu lado, por todas las veces que hacemos karaoke en la sala o cuando preparamos una rica comida, por las películas que hemos visto juntas, por todos los momentos buenos. Pero también gracias por todos los momentos menos alegres, cuando nos enojamos y peleamos; yo sé que muchas veces no soy la hermana que quieres o que necesitas, pero quiero decirte que he aprendido de todos los momentos, buenos y malos, y jamás los cambiaría por nada. Espero que sigamos creando nuevos recuerdos y que sepas que siempre voy a estar contigo, eres una persona muy hermosa y quiero que siempre lo tengas presente, eres una niña muy noble y me duele mucho cuando cosas insignificantes te hieren, porque entonces eres capaz de lastimar a los demás, nunca dejes que la Vale mala le gane a la buena, eres mi hermana y te amo muchísimo.

A mi hermano Guillermo, gracias por quererme más de lo que merezco. Gracias por enseñarme cada día cosas nuevas, por las noches de espanto que me hacen pasar tus videos. Gracias por ser una persona tan amable, tan noble y un hombre tan caballeroso. Igual sé que he fallado muchas veces como hermana mayor pero ojalá haya podido enseñarte algo en todo este tiempo, bueno al menos cuando eras un bebé creo que sí te enseñé algunas cosas, aunque la que aprendió más fui yo. Nunca dejes de ser la persona que eres, aunque los demás traten de cambiarte, siempre sé tú mismo, y si alguien te lastima no intentes lastimarlos, porque eres mucho mejor que eso. Espero que sepas que aunque a veces parece que estamos solos en esta vida, en realidad nunca lo estamos, siempre está nuestra familia para apoyarnos, y yo siempre estaré acompañándote en todos los momentos de tu vida, nunca estás solo Guille, te amo mucho. Gracias por todos los momentos juntos.

Mis abuelos, Antonia y Felipe. Quiero darles infinitas gracias porque me han enseñado lo más importante que existe en la vida: la fortaleza de la familia es en la unión, y ustedes nos mantendrán siempre unidos. Son las raíces de todos nosotros y tomo de ustedes la fuerza que necesito para continuar, y sé que siempre van a estar conmigo, acompañando cada paso y cada

tropiezo para impulsarme a seguir. Abuelito, en donde quiera que esté, gracias por cuidarme tanto, por darme tanto cariño, por todos los chistes que aún me hacen reír, por todos los recuerdos hermosos que guardo en mi corazón, lo extraño mucho pero sé que siempre me acompaña. Abuelita, usted es mi mayor ejemplo de trabajo incansable, de amor infinito, de sacrificio; es la persona más fuerte que conozco y tengo la esperanza de que algún día pueda ser como usted. Gracias por cuidarme toda la vida, por darme de comer, por siempre tener leche y pan para nosotros, por todo lo que he aprendido de usted, por enseñarme que los besos y abrazos no son las únicas formas de demostrar amor. Me siento infinitamente agradecida con Dios y con la vida porque me permite estar con usted, espero poder darle al menos una parte de lo que usted ha hecho por mí, la amo mucho abue.

Tía Nesho, pasé casi 20 años compartiendo la habitación contigo, así que en primer lugar, gracias por aguantarme dormida (aunque ya habías ideado formas para protegerte de los abrazos y las patadas). Gracias por cuidarme desde pequeña, me has enseñado a ser fuerte y a defenderme de quien haga falta y quiero decirte que siempre lo haré, gracias por enseñarme a cuidar las plantas y las flores y aunque me hubiera gustado aprender a cocinar como tú, la verdad es que lo único que sé es que el sazón se tiene o no y creo que yo no lo tengo. Sin duda, si no hubieras estado conmigo nunca habría logrado esto, te amo mucho tía y siempre ocuparás un lugar en mi corazón; y no creas que se me ha olvidado que te prometí llevarte de viaje, algún día lo haremos, iremos a donde quieras.

A mi tía Maga, gracias por brindarme tu apoyo, siempre me has ayudado de mil formas distintas y sin ti ya me hubiera perdido en el camino. Gracias por todas las llamadas de atención y por todas las conversaciones que hemos tenido, sé que en ti siempre encontraré la sensatez y la experiencia, muchas gracias por tus consejos. Pero muy en especial gracias por todos los recuerdos que me has dado, por todos los viajes, los momentos felices y los no tan felices que hemos pasado, todo ha sido un gran aprendizaje para mí. Admiro todo tu trabajo, gracias por enseñarme que con esfuerzo y dedicación se puede lograr lo que uno se propone. No pudo dejar de agradecerte el apoyo económico que me diste durante toda mi trayectoria, porque no solo me ayudaste a mí, sino a toda mi familia cuando más lo necesitaba, y sin ti seguramente hubiera dejado la carrera; por eso agradezco la confianza que tienes en mí y espero no decepcionarte y hacerte sentir un poco orgullosa, te amo tía.

Rocío, eres como una hermana mayor para mí, me has ayudado en los momentos más difíciles de mi vida y no sé qué hubiera pasado conmigo sin ti, porque estuviste ahí cuando más te necesitaba, no sé si encontraré la forma de agradecerte por todo, pero espero algún día poder hacer lo mismo por ti. Gracias por todo el apoyo y la comprensión que me das, por preocuparte y ocuparte de mí, por cuidarme, por hacerme sentir segura y por darme tu confianza. Sé que siempre podré contar contigo y quiero decirte que yo también estaré siempre para ti. David, gracias a ti conocí las matemáticas, aunque al final no eran lo mío quiero darte gracias por todo lo que me has enseñado. Te admiro mucho porque eres una persona sencilla, sabes mucho de muchas cosas y me gusta hablar contigo porque no me siento tonta, gracias por eso. Y gracias a los dos por Natán, es un niño muy inteligente y su alegría trajo nueva vida a la familia, los amo mucho a los tres.

Gracias a mi tía Guadalupe y mi tía Luz, ambas han sido un apoyo fundamental en mi vida. Guada, gracias por toda tu ayuda a lo largo de mi vida, por las veces que me ayudaste con

alguna tarea, por apoyarme cuando me quitaron las muelas del juicio, en fin, gracias por ayudar a mi familia; pero sobre todo gracias por enseñarme a ser fuerte, a que el ser feliz es una decisión, admiro mucho tu fortaleza. Lucha, gracias por toda tu alegría, siempre que te veo me siento feliz de que estemos juntas, gracias por ser ejemplo de justicia y gracias por apoyar a mi familia en los momentos difíciles. Las amo.

A mi tía Laura y Enrique, gracias por todo el amor que me dan, por sus regalos y por su compañía, sé que piensan en mi como una hija y quiero decirles que yo también los amo mucho. *A mi tío Felipe*, gracias por preocuparte por mí y por cuidarme; a *Marina* gracias por darle a mi tío amor y confianza. *A mi tía Eustolia*, gracias por enseñarme que la distancia no es obstáculo para que la familia esté unida.

A mi primo Lalito, gracias por ser como un hermano para mí, por ser mi confidente, por haber crecido junto a mí y haber hecho toda las travesuras que hicimos, por todas las alegrías que hemos pasado y también porque en los momentos difíciles siempre estás ahí. Gracias por confiar en mí, sabes que siempre podrás hacerlo, aunque seamos señores. Pero sobre todo gracias por toda tu ayuda en la carrera, eres mucho mejor químico que yo, y la prueba de que una calificación no demuestra las habilidades o el conocimiento. Te amo mucho Lalito, no son cosas que nos digamos siempre pero sé que ya lo sabías.

Mi primo Ulises, gracias por dejarme compartir junto a ti mi infancia, gracias por todos los juegos y por todas las risas, gracias por cuidarme, por cuidarnos a todos, por tener un gran corazón. Gracias por todo tu apoyo, igual sé que es raro pero te amo mucho, y deberías dejarme darte más abrazos.

A mi prima Sandra, eres una de las personas más inteligentes que conozco y admiro tu fortaleza, gracias por las veces que me ayudaste con alguna tarea y también por todo lo que has compartido conmigo. *Fermín*, gracias porque siempre me haces pasar un momento agradable, eres una persona muy afable, gracias por los momentos felices. *Isaías*, gracias por compartir con Guille, y nos hubiera gustado tener otro químico en la familia. *Mi niño Enrico*, gracias por ser tú, por tu inocencia, porque me has enseñado tantos sentimientos hermosos, gracias por quererme tanto, siempre te voy a cuidar. Los amo muchísimo.

A todos mis primos y sobrinos Cristina, Ezequiel, Alejandra, Karla, Luis Enrique, Alejandro, Keila, Quetzalli, Rodolfo (Quique), Gerardo, Mariana y Luis Enrique, gracias por formar parte de nuestra hermosa familia y por todos los momentos juntos. Gracias a la pequeña *Isabella* y el pequeño *Elías* porque son nuevas razones para estar juntos.

Alfredo, gracias por todo tu apoyo y la ayuda que nos has brindado a toda familia, en especial muchas gracias por los paseos, los regalos, los pasteles de cumpleaños, por toda tu ayuda en la fiesta de mi mamá y por ayudarme con el regalo de Oscar, en fin, gracias por ser siempre tan amable y cordial. Pero más que eso, gracias porque has estado junto a nosotros en los momentos más difíciles que hemos pasado, y me da mucha tranquilidad saber que siempre estarás dispuesto a apoyarnos.

Quiero agradecer a mi nueva familia, por abrirme las puertas de su corazón e incluirme como uno de sus miembros.

Al Sr. Jaime, gracias por tener la confianza de compartir conmigo los momentos junto a su familia y por hacerme sentir bienvenida desde el primer día. *A la Sra. Manuela,* gracias por abrirme las puertas de su casa, por su hospitalidad y su amabilidad, por darme la oportunidad de compartir con usted su comida y su techo, por preocuparse por mi bienestar. Gracias por la confianza que me ha dado y por todas las palabras que ha compartido conmigo, le tengo mucho cariño. *Daniel, Tania e Iker,* gracias por incluirme como parte de su familia y por ser parte de la mía.

Jessi muchas gracias por todo tu apoyo, por la confianza que has puesto en mí, por cuidarme cuando he estado enferma, por preocuparte por mí y por todos, en especial muchísimas gracias por las veces que me has rescatado; deseo que siempre encuentres felicidad donde estés y quiero decirte que puedes confiar en mí y siempre te ayudaré. *Francisco,* gracias por compartir tu cultura con todos nosotros, sé que es difícil estar lejos de casa pero espero que siempre veas en mí a un miembro más de tu familia, gracias por siempre ser tan atento conmigo y por cuidar de todos. A ambos, gracias por todos los regalos y detalles que han tenido conmigo, siempre me hacen sentir parte de ustedes, los amo.

Karla gracias por compartir tu alegría conmigo, por confiar en mí y hacerme sentir como una hermana, por siempre tener una sonrisa pese a lo malo, gracias por enseñarme a ver más el lado positivo de todo. Eres una mujer hermosa en todos los sentidos y espero que nunca pierdas esa chispa que te caracteriza. *Jamel,* gracias por ser un ejemplo de estudio y dedicación, gracias por todos los momentos compartidos y por verme como parte de tu familia. Y gracias a ambos, en primer lugar por las clases de economía, si no fuera por ustedes ¡seguiría debiendo esa materia!; en segundo lugar gracias por todo el cariño que me han dado, todos los regalos, los paseos, los juegos, por todas las alegrías y buenos momentos, pero sobre todo gracias por darme la confianza de cuidar de su bebé Robin. Quiero decirles que los amo a ambos y siempre los apoyaré y los ayudaré. Gracias por todo.

Especialmente quiero agradecer a Oscar. Creo que no tengo palabras para agradecerte todo lo que me has dado, contigo he pasado momentos hermosos y también de los peores, sin embargo, siempre estás ahí al final para decirme que todo está bien y que el amor es lo más importante de la vida. Quiero agradecerte porque siempre me apoyas aunque no estás de acuerdo en todas las decisiones que tomo, y esa es la mayor muestra de confianza que alguien puede dar. Te admiro por ser una persona noble, cooperativa y colaborativa, por ser siempre alegre y querer ayudar a los demás, por ser tan inteligente y porque siempre estás dispuesto a aprender y a enseñar lo que sabes. Sé que no pude encontrar a una mejor persona con quien compartir mi vida, soy muy feliz a tu lado y quiero agradecerte por todo ese amor. Te amo.

También quiero agradecer a personas que me han ayudado durante mi trayectoria en la FES y que gracias a ellas he podido aprender química, he aprendido a enseñar y he aprendido de la vida.

Mi maestra y asesora de tesis, Guillermina, primero porque me ha enseñado muchísimo sobre química, la admiro como maestra y gracias a los conocimientos que adquirí el avance por las demás materias fue más sencillo. Pero más que eso, quiero darle las gracias por el apoyo que me brindó desde aquel día en que le pedí su consejo para seguir en la carrera o salir, desde entonces supe que podía confiar en usted, gracias por ser maestra de vida. Gracias por el tiempo y los conocimientos compartidos, por todo su apoyo para la realización de este trabajo.

La profesora Sandy, por la confianza que me ha otorgado, por darme la oportunidad de asistir a la RMFQT 2018 y abrirme al brillante panorama de la química teórica. Es algo que nunca podré pagarle, gracias a eso pude decidir sobre mi futuro. Muchas gracias.

A la profesora Marina, por enseñarme una nueva perspectiva de la educación, la admiro muchísimo como maestra y cada día que me da la oportunidad de trabajar con usted aprendo para poder transmitir lo que me han enseñado. Muchas gracias por ser una persona tan dedicada y ocupada de la labor docente, gracias a usted los estudiantes se enamoran de la química.

Finalmente, quiero agradecer a la *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán* por la formación profesional que me ha brindado, a todos los maestros, las instalaciones donde fue posible la realización de esta tesis. A la *Universidad Nacional Autónoma de México*, por darme la oportunidad de formar parte de su comunidad y pertenecer a la institución educativa más importante del país. Al profesor Hugo Torrens y su alumna Alejandra Caballero por el apoyo brindado en la obtención y visualización de los espectros de RMN y a la USAII por la realización de los análisis. Por el apoyo económico, al proyecto PIAP1868.

Contenido

1. Introducción.....	3
2. Objetivos.....	5
2.1. General.....	5
2.2. Particulares.....	5
3. Hipótesis	5
4. Antecedentes.....	6
4.1. Catálisis.....	6
4.1.1. Catálisis homogénea	7
4.1.2. Actividad y productividad catalítica	8
4.1.3. Catalizadores organometálicos	10
4.2. Ligantes	11
4.2.1. Ligantes carbeno	11
4.2.2. Carbenos tipo Schrock y Fischer.....	12
4.2.3. Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	14
4.2.4. Ligantes fosfina.....	16
4.2.5. COD como ligante.....	17
4.3. Compuestos de iridio (I) catiónicos.....	19
4.3.1. Síntesis.....	19
4.3.2. Propiedades y estabilidad	20
4.3.3. Actividad catalítica	21
4.4. Transferencia de hidrógeno	22
4.4.1. Conversión de cetonas a alcoholes	23
4.4.2. Reacción catalizada por compuestos organometálicos de iridio	25
4.5. Reconocimiento molecular	27
4.5.1. Fuerzas intermoleculares	28
4.5.2. Interacciones anión- π	32
4.5.3. Aniones débilmente coordinantes	34
5. Metodología	36
5.1. Reactivos	36
5.1.1. Catalizadores	39
5.2. Equipo y material	40

5.3. Secado del disolvente.....	40
5.4. Reacción de catálisis: transferencia de hidrógeno.....	41
5.4.1. Separación y caracterización de los productos.....	42
6. Resultados y discusión.....	43
6.1. Primera serie de experimentos.....	43
6.2. Segunda serie de experimentos.....	44
6.3. Separación de la mezcla de reacción por cromatografía en columna.....	44
6.4. Resultados espectroscópicos.....	45
6.4.1. Adición de sales con aniones débilmente coordinantes.....	49
6.4.2. Caracterización de los productos.....	51
6.5. ¿Reconocimiento molecular?.....	52
7. Conclusiones.....	55
8. Alcances y nuevas propuestas.....	56
9. Referencias.....	57

Glosario de abreviaturas y pictogramas

PPh ₃	Trifenilfosfina
M	Metal
ΔG	Energía libre de Gibbs
P	Producto
COD	1, 5- ciclooctadieno
CNH	Carbenos N-heterocíclicos
R	Sustituyente alquilo o arilo
Cy	Ciclohexil
Et	Etil
Me	Metil
Ph	Fenil
Py	Piridin
<i>t</i> -Bu	<i>ter</i> -butil
M	Masa molar
pf	Punto de fusión
pe	Punto de ebullición
%E	Porcentaje de pureza
ρ	Densidad
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TMS	Tetrametilsilano
<i>e</i>	Electrón
<i>m</i>	Multiplete
<i>s</i>	Singulete
qd	Cuarteto de dobletes
<i>d</i>	Doblete
<i>t</i>	Tiempo
σ	Desviación estándar
δ	Desplazamiento químico
	Tóxico, irritante, peligroso para el humano



Explosivo



Corrosivo



Inflamable



Dañino para el medio ambiente

1. Introducción

El presente trabajo forma parte del proyecto de investigación “Reconocimiento molecular en catálisis” a cargo de la Dra. María Guillermina Rivera Martínez, que se desarrolla en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

El proyecto comprende el diseño, la obtención, purificación y caracterización de compuestos organometálicos de rodio, iridio o paladio con ligantes fosfina y carbeno *N*-heterocíclico con grupos funcionales que favorezcan el reconocimiento molecular en catálisis homogénea de diferentes reacciones orgánicas.

Como parte de dicho proyecto, en este trabajo se estudió la actividad catalítica de dos pares de compuestos organometálicos de iridio (I) catiónicos (Figura 1), en una reacción de transferencia de hidrógeno.

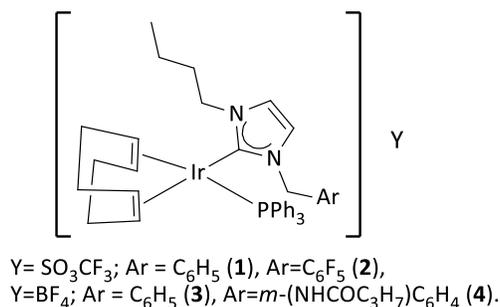


Figura 1. Estructura general de los cuatro compuestos de estudio.

Además se desarrollaron experimentos con los compuestos **1** y **2** utilizando dos sales (tetrafenilborato de sodio y tetrafluoroborato de sodio) como aditivos basados en un trabajo previo de nuestro grupo de investigación (Martínez Ortiz, 2018), con la finalidad de evaluar el reconocimiento molecular en este tipo de reacción.

La estructura del trabajo se divide en nueve secciones. En la sección uno, dos y tres se muestran los objetivos que motivan esta investigación y la hipótesis. La sección cuatro contiene como antecedentes los conceptos teóricos fundamentales para comprender todo

el trabajo: catálisis, catalizadores y sus ligantes, los catalizadores utilizados y sus propiedades, en qué consiste una reacción de transferencia de hidrogeno y qué es el reconocimiento molecular. También se incluyen resultados anteriores del grupo de investigación, así como resultados de otras investigaciones, los cuales ayudan a explicar los resultados.

En las secciones cinco y seis se encuentran la metodología experimental, los resultados obtenidos y su respectivo análisis. La sección siete incluye las conclusiones, y en la ocho se muestra un análisis final, en donde se reflexiona el contexto del trabajo y de qué forma podría continuar la investigación. En el último apartado, la sección nueve, contiene las referencias utilizadas.

La conclusión de este trabajo representa un avance a la investigación en el área de la química que se realiza dentro de la facultad, en particular en química inorgánica, significando una aportación importante dentro del área de catálisis de reacciones de hidrogenación usando compuestos organometálicos.

2. Objetivos

2.1. General

Estudiar el efecto del sustituyente del ligante carbeno *N*-heterocíclico en catalizadores de iridio (I) catiónicos en una reacción de transferencia de hidrógeno mediante el seguimiento por RMN de ^1H para evaluar el reconocimiento molecular.

2.2. Particulares

Obtener y caracterizar los compuestos de la Figura 1 mediante la técnica reportada (Neri, 2019), (Yreta & Rivera, 2018).

Realizar reacciones de transferencia de hidrógeno catalizadas por compuestos de iridio (I) catiónicos con ligantes carbeno *N*-heterocíclico funcionalizados con amida, flúor y no funcionalizados, para comparar su actividad.

Monitorear las reacciones catalíticas a través de un análisis de RMN de ^1H para conocer el efecto de los catalizadores en el avance de la reacción.

Valorar la actividad del catalizador funcionalizado con flúor y del no funcionalizado al adicionar dos distintas sales con aniones débilmente coordinantes a la reacción.

Separar los productos de la reacción de catálisis y caracterizarlos mediante RMN de ^1H y cromatografía de gases - masas para verificar la naturaleza de los mismos.

3. Hipótesis

Los compuestos de iridio (I) catiónicos con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos sustituidos por un pentafluorobencilo (Figura 1) serán activos catalíticamente frente a la reacción de transferencia de hidrógeno entre acetofenona y 2-propanol. Además es posible inferir que existirá reconocimiento molecular entre dicho compuesto y el sustrato, mediante la adición de sales con aniones débilmente coordinantes al medio de reacción.

4. Antecedentes

En esta sección se presenta la investigación bibliográfica y hemerográfica que sustenta este trabajo, desde los conceptos fundamentales para comprender el lenguaje químico empleado, hasta la presentación de diversos estudios que justifican y fortalecen la metodología experimental y los resultados obtenidos.

4.1. Catálisis

La catálisis según Ostwald se define como el cambio en la rapidez de una reacción química mediante la presencia de una sustancia externa (Steinborn, 2012). Esta sustancia externa es llamada catalizador, de manera que un catalizador es cualquier sustancia que cambia la rapidez de una reacción, sin aparecer al final de la misma como parte de los productos (Masel, 2001). Algunas veces, un catalizador también promueve una reacción que no procedería sin éste (Astruc, 2007).

Desde el punto de vista energético, los niveles de energía de los sustratos y los productos de reacción, son los mismos con o sin catalizador, pero la energía de activación ΔG^\ddagger es mucho menor cuando la reacción se cataliza (Astruc, 2007). Un catalizador actúa mediante el cambio del ambiente alrededor de los reactivos, estabiliza los intermediarios y modifica las fuerzas entre los reactivos, para promover la reacción (Masel, 2001). Una reacción catalizada puede involucrar uno (Figura 2) o varios intermediarios de reacción.

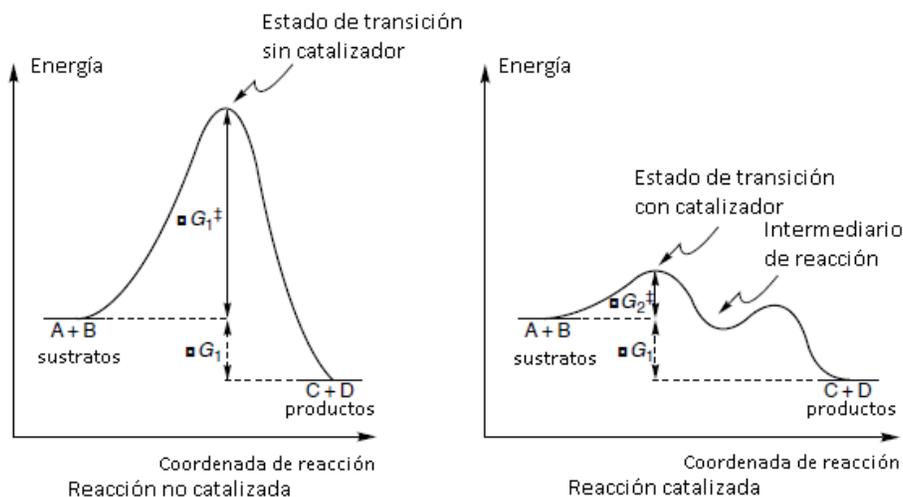


Figura 2. Representación del estado de transición en una reacción catalizada.

Los catalizadores pueden participar en dos tipos de catálisis: homogénea y heterogénea. En la primera, tanto el catalizador como el sustrato se encuentran en la misma fase para promover la reacción; catalizadores de este tipo incluyen ácidos y bases, enzimas, iones de metales de transición, e incluso disolventes. En cambio, en la catálisis heterogénea los catalizadores generalmente son sólidos que se añaden a la mezcla de reacción pero no se disuelven en ella, los típicos son metales de transición o sólidos ácidos como sílica o alúmina.

4.1.1. Catálisis homogénea

En este trabajo se ha estudiado la catálisis homogénea, es decir, reacciones donde el catalizador y el sustrato se encuentran en la misma fase.

Con el fin de explicar o representar la manera en que ocurren las reacciones catalíticas, se usa como modelo el ciclo catalítico (Figura 3), en donde se incluyen los pasos elementales de la reacción catalizada:

1. La formación del catalizador $[M]$ a partir de un precatalizador $[M']$ ($1 \rightarrow 2$). Este paso no necesariamente es parte del ciclo, en ocasiones el catalizador no se forma *in situ*.
2. Activación del sustrato S_n mediante la formación del complejo $[M]-S_n$ ($2 \rightarrow 3$); este paso define la selectividad del catalizador (Brown A., 2005).
3. Transformación del complejo metal-sustrato $[M]-S_n$ en el complejo metal-intermediario $[M]-I$ ($3 \rightarrow 4$); este paso determina la eficiencia del catalizador (Brown A., 2005).
4. Formación del producto P a partir de $[M]-I$ con la regeneración del catalizador $[M]$.

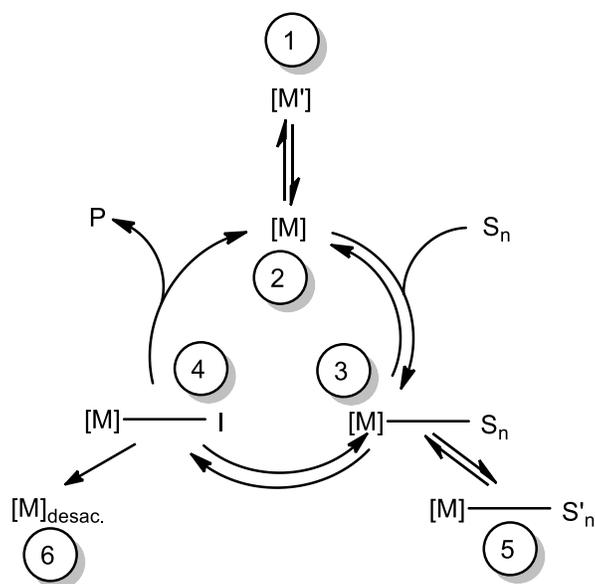


Figura 3. Pasos elementales de una reacción catalizada. (Steinborn, 2012).

Durante el proceso pueden ocurrir además las siguientes reacciones: la formación reversible de un intermediario inactivo catalíticamente, $[M]-S'_n$, que da paso a la reducción de la actividad del catalizador ($3 \rightarrow 5$); y la descomposición irreversible de un complejo intermediario que produce la desactivación del catalizador ($4 \rightarrow 6$), en ambos casos la productividad del catalizador decrece (Steinborn, 2012).

La catálisis homogénea tiene algunas ventajas sobre la heterogénea, por lo regular se utiliza para catalizar reacciones que son altamente selectivas. Sin embargo, también existen desventajas, la principal es la dificultad para recuperar el catalizador, ya que al encontrarse en la misma fase, al término de la reacción se tiene una mezcla de sustrato, producto y catalizador.

4.1.2. Actividad y productividad catalítica

Se dice que un compuesto presenta actividad catalítica si tiene la capacidad para cambiar la rapidez de una reacción química. Entonces, un catalizador con alta actividad catalítica actúa de forma más rápida y es por lo tanto más eficiente. Mientras que la productividad

puede definirse como la cantidad de producto que es posible obtener, a partir de determinada cantidad de catalizador.

Para medir la actividad y productividad de un catalizador existen dos parámetros que relacionan la cantidad de producto que se ha obtenido a un determinado tiempo con respecto a la cantidad de catalizador añadida a la reacción (Steinborn, 2012).

La actividad de un catalizador refleja la rapidez de reacción relativa a la concentración del catalizador. Una medida para la actividad de un catalizador es la frecuencia de repetición, TOF¹ (A), que está definida como la rapidez de formación de un producto P (r_P) relativo a la concentración de catalizador (c_{cat}):

$$TOF = \frac{r_P}{c_{cat}} = \frac{1}{c_{cat}} \frac{dc_P}{dt} = \frac{n_P}{n_{cat} * t} \quad (A)$$

Donde n_P es el número de moles obtenido de producto, n_{cat} es el número de moles de catalizador y t es el tiempo, por lo que la TOF tiene unidades de tiempo⁻¹

La productividad de un catalizador se mide mediante la cantidad total de P que puede ser producido con una cantidad de catalizador dada, a esta medida se le llama número de repetición, TON² (B):

$$TON = \frac{n_P}{n_{cat}} \quad (B)$$

El TON es adimensional, pero se reporta a un tiempo dado.

Estos parámetros permiten caracterizar a un catalizador respecto a su eficiencia, por lo que nos dan un criterio para mejorar su actividad.

¹ Del inglés turnover frequency= TOF.

² Del inglés turnover number = TON.

4.1.3. Catalizadores organometálicos

La química organometálica se define como la química de los enlaces metal-carbono (Astruc, 2007).

El tipo particular de catálisis homogénea que se aborda en este trabajo es llamada catálisis organometálica. Ésta se refiere a reacciones catalizadas homogéneamente por complejos metálicos (en la gran mayoría de los casos, complejos con metales de transición) en las que aparece un intermediario organometálico (Steinborn, 2012).

A pesar de que la química organometálica surgió en 1760, no fue hasta la primera mitad del siglo XX que los compuestos organometálicos fueron aplicados en catálisis; por primera vez se hizo distinción de la catálisis homogénea y heterogénea por Paul Sabatier, quien trabajaba con la hidrogenación de olefinas a hidrocarburos saturados usando níquel. Gracias a sus contribuciones, Sabatier recibió el premio Nobel en 1912 en conjunto con Victor Grignard, éste último por contribución en síntesis orgánica al alquilar derivados de grupos carbonilos mediante la reacción entre magnesio y haluros orgánicos (Astruc, 2007).

Algunas veces, los catalizadores homogéneos, y particularmente los de tipo organometálico son excepcionalmente sensibles a la oxidación y/ o hidrólisis, por lo que deben ser manejados bajo condiciones estrictamente anaerobias. El desarrollo de catalizadores que proporcionen transformaciones eficientes y selectivas y que además puedan separarse de los productos de reacción para así poder reutilizarlos, es un desafío clave para el siglo XXI (Astruc, 2007).

4.2. Ligantes

Con el fin de analizar la forma de actuar de los catalizadores en estudio, es necesario conocer las propiedades de los ligantes que los componen: fosfinas, carbenos *N*-heterocíclicos y COD. En esta sección se muestran las características estructurales y electrónicas de estos ligantes, así como su uso en catalizadores organometálicos.

4.2.1. Ligantes carbeno

Los carbenos (Figura 4) son compuestos que poseen un átomo de carbono neutro divalente con seis electrones en su esfera de valencia (de Frémont, Marrion, & Nolan, 2009). Según la IUPAC, los carbenos son una especie eléctricamente neutra ($\text{H}_2\text{C}:$) y sus derivados, en los cuales el carbono está covalentemente unido a dos grupos univalentes o a un grupo divalente de cualquier tipo, y tiene dos electrones no enlazados, los cuales pueden tener espín apareado (estado singulete) o espín no apareado (estado triplete) (Moss, Smith, & Tavernier, 1995).

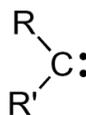


Figura 4. Representación de un carbeno.

La existencia de dos estados fundamentales (Figura 5), cada uno con diferente geometría, explica parte de su comportamiento químico. La geometría en el carbono carbénico puede ser lineal o angular, dependiendo de su hibridación. La geometría lineal se basa en una hibridación sp en el centro carbénico con dos orbitales p no enlazantes energéticamente degenerados; los carbenos lineales están generalmente en un estado triplete. Por otro lado, la geometría angular se adopta cuando el átomo de carbono carbénico tiene hibridación sp^2 ; los carbenos angulares pueden adoptar el estado singulete o triplete, el cual es determinado por las energías relativas de los orbitales σ y $p\pi$, que a su vez están

influenciados directamente por los sustituyentes R (su efecto estérico y electrónico) en el carbono carbénico (Huynh, 2017).

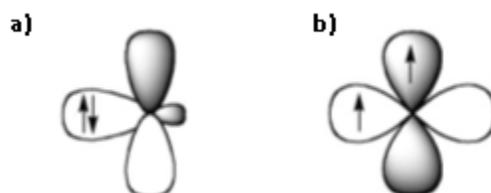


Figura 5. Estados singlete (a) y triplete (b) del carbeno, adaptación. (de Frémont, Marrion, & Nolan, 2009)

Aunque durante mucho tiempo el interés de los químicos fue aislar carbenos estables, sus características electrónicas y estéricas, así como la estabilización de éstos al unirse a centros metálicos y las propiedades que tienen los nuevos complejos, les confieren un sinfín de posibilidades en cuanto a reactividad química. En particular, la manera en que interactúan con el centro metálico ha tomado gran interés como objeto de investigación de la química organometálica.

4.2.2. Carbenos tipo Schrock y Fischer

Dependiendo de la forma en la que se enlazan a un metal, los carbenos se clasifican en dos grupos: carbenos tipo Fischer y carbenos tipo Schrock, nombrados así por Ernst Otto Fischer y Richard Schrock.

Los carbenos tipo Schrock (Figura 6) se caracterizan por formar un enlace covalente σ metal-carbono por el acoplamiento de dos fragmentos triplete. Los electrones π se encuentran casi igualmente distribuidos entre el carbono y el metal, por lo que forma también un enlace π (Vyboishchikov & Frenking, 1998).

Los complejos con carbenos Schrock son nucleofílicos en el enlace metal-carbono, por lo que son susceptibles a reaccionar en el centro carbénico con electrófilos. Estos complejos

metálicos se forman en general con metales de transición con altos estados de oxidación (Taylor & Hall, 1984).

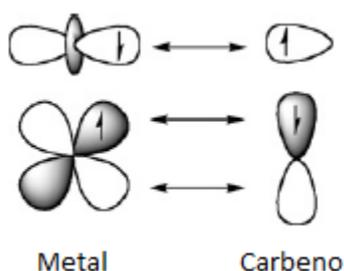


Figura 6. Enlace M-carbeno en complejos con carbeno tipo Schrock.

Los carbenos tipo Fischer (Figura 7) forman un enlace metal-carbono constituido por una interacción mutua donador-aceptor de dos fragmentos de capa cerrada (singulete). El enlace dominante surge de la donación σ metal-carbeno y simultáneamente de la retro donación π metal-carbeno³. Los electrones π son usualmente polarizados hacia el metal y el enlace metal-carbono tiene un carácter de enlace doble parcial, el cual disminuye con la estabilización del carbeno por sus grupos α ⁴ (de Frémont, Marrion, & Nolan, 2009).

Los complejos con carbenos tipo Fischer son electrofílicos en el enlace metal-carbono, por lo que son propensos a un ataque nucleofílico en el centro carbénico. Este tipo de carbenos se asocia con metales con bajos estados de oxidación (Taylor & Hall, 1984).

³ Un ligante donador σ es aquel que tiende a formar enlaces muy fuertes tipo σ con el M. La retro donación se refiere al efecto producido por un metal que al tener electrones cede densidad electrónica a los ligantes, es una característica especial de los enlaces M-L donde L es una molécula insaturada (Crabtree R. H., 1997).

⁴ Los grupos α de un carbeno son aquellos enlazados a él en la posición inmediata consecutiva al átomo de carbono carbénico.

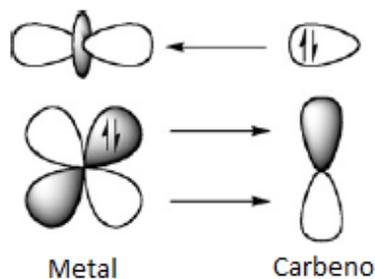


Figura 7. Enlace M-carbena en complejos con carbena tipo Fischer.

4.2.3. Carbenos *N*-heterocíclicos

Los carbenos *N*-heterocíclicos son carbenos singuletes con el carbena incorporado en un heterociclo que contiene al menos un átomo de nitrógeno, la estructura general de un CNH se muestra en la Figura 8. Fueron investigados por primera vez por Wanzlick a principios de la década de 1960 (Glorius, 2007).

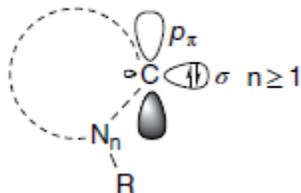


Figura 8. Estructura mínima requerida para un CNH.

Los CNH pueden ser considerados como una clase especial de carbenos tipo Fischer. Sin embargo, los carbenos Fischer convencionales son considerados como donadores σ relativamente débiles y su fuerte enlace M-carbena es resultado de la retro donación π del centro metálico de baja valencia. Por otro lado, los CNH son fuertes donadores electrónicos con alta nucleofilicidad (Huynh, 2017). Estos ligantes forman enlaces estables con la mayoría de los metales (Glorius, 2007), y la mayoría son inertes.

Los CNH más comunes son los diaminocarbenos cíclicos de cinco miembros, en los cuales el carbono carbénico está unido directamente a dos átomos de nitrógeno. Estos CNH son

llamados tipo Arduengo, debido a que logró sintetizar y aislar el primer CNH estable 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno. El enlace M-carbeno puede dibujarse de diferentes formas, según la Figura 9 (Huynh, 2017):

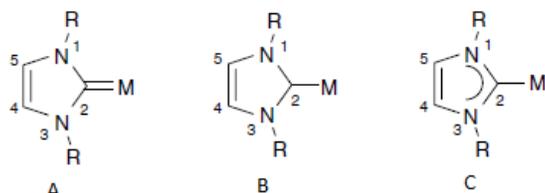


Figura 9. Estructuras convencionales para complejos metal imidazol-2-ilideno.

- En A, el carbono carbénico cumple con la regla del octeto. Sin embargo, esta representación podría implicar la retro donación π al CNH, que en la mayoría de los complejos no se cumple.
- En B, se sugiere el enlace sencillo M-C. Datos de rayos X muestran que la longitud de este enlace es muy cercana a la de un enlace sencillo, mientras que la longitud N-C es menor que en un enlace sencillo.
- En C, el medio círculo refleja un cierto grado de deslocalización electrónica entre los enlaces N-C-N, lo cual resulta en una longitud de enlace N-C más corta. Además el enlace M-C es representado como un enlace sencillo. Estos CNH tienen varias estructuras resonantes, que mejoran su estabilidad.

Los CNH de este tipo se han usado como ligantes para complejos organometálicos que tienen actividad catalítica, y mediante el diseño de sus *N* sustituyentes se puede modificar la selectividad de estos complejos frente a reacciones orgánicas específicas. (Rivera & Crabtree, 2004).

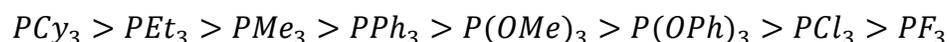
4.2.4. Ligantes fosfina

Dado que las fosfinas (:PR_3) no forman enlaces M-C con un centro metálico, sino que se enlazan mediante el par de electrones libres del fósforo, los complejos formados podrían no ser considerados estrictamente como compuestos organometálicos; sin embargo, las fosfinas son de gran importancia en química organometálica debido a que participan en la formación de enlaces M-C, y es por ello que se incluyen en el estudio de esta rama de la química. Pueden comportarse como una base de Lewis y usan el par de electrones libres del fósforo para donar densidad electrónica a un ácido de Lewis, y así actuar como ligantes (Atkins, Overton, Rourke, Weller, & Armstrong, 2010).

Las fosfinas sustituidas como trialquilfosfinas, triarilfosfinas, y los fosfitos como trialquil- o triarilfosfitos son fáciles de manejar y por lo tanto son ampliamente usados como ligantes. Son muy importantes al formar complejos organometálicos, ya que constituyen uno de los pocos tipos de ligantes cuyas propiedades electrónicas y estéricas pueden ser ampliamente modificadas de manera sistemática y predecible cambiando el sustituyente R (Crabtree R. H., 1997), dando así diferentes propiedades al complejo formado.

Generalmente, hay dos propiedades consideradas como importantes con respecto a la reactividad de los complejos con fosfinas: su habilidad para donar (y aceptar) densidad electrónica y el efecto estérico de los sustituyentes R.

La basicidad de las fosfinas generalmente es un indicador de su habilidad de donador, la siguiente escala muestra una lista de fosfinas en orden decreciente de basicidad (Atkins, Overton, Rourke, Weller, & Armstrong, 2010):



La segunda propiedad importante de las fosfinas es su impedimento estérico, definido por Tolman como el ángulo cónico (Figura 10) que, partiendo del metal, engloba todo el espacio ocupado por los sustituyentes (Astruc, 2007).

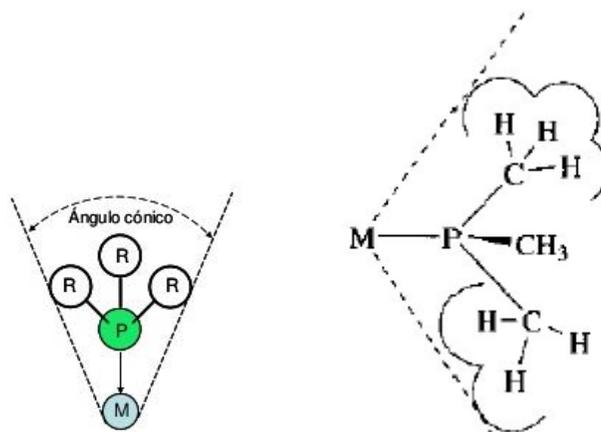


Figura 10. Representación del ángulo de Tolman.

La tendencia de una fosfina a disociarse de un metal está directamente relacionada con su tamaño, según la escala siguiente:



Esta secuencia es de gran importancia en catálisis para crear posiciones vacantes sobre el metal.

4.2.5. COD como ligante

El 1,5-ciclooctadieno es un dieno no conjugado, y es un ligante bastante común en química organometálica, donde se abrevia como “COD” o “cod”.

El COD (Figura 11) se coordina a un metal mediante sus dos grupos alqueno a través de los enlaces π , de manera que ocupa dos sitios de coordinación, lo cual le da una considerable estabilidad por efecto quelato⁵. Los complejos formados por este tipo de ligantes son

⁵ La coordinación de ligantes polidentados conduce a la formación de estructuras anulares en las que queda incorporado el metal, estos ligantes se conocen como quelato. Los ligantes quelato añaden mayor estabilidad

atractivos debido a que estabilizan la geometría del complejo y difícilmente se distorsiona a través de estos enlaces.

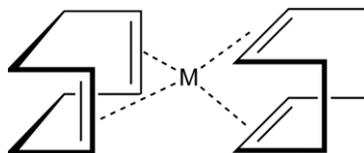


Figura 11. Representación del COD coordinado a un metal.

Los complejos M-COD se usan comúnmente como materia inicial en síntesis debido a su estabilidad intermedia. Muchos de los complejos son lo suficientemente estables para ser aislados y de fácil manejo, pero el COD puede ser desplazado por muchos otros ligantes (Atkins, Overton, Rourke, Weller, & Armstrong, 2010).

Debido a estas características, el COD se ha usado como ligante en complejos con actividad catalítica. Por ejemplo, el dímero $[IrCOD(Cl)]_2$ es activo catalíticamente, pues puede hidrogenar selectivamente cicloocteno en mezclas con hexeno. Algunos otros, en conjunto con fosfinas, por ejemplo el $[RhCOD(Cl)(PPh_3)]$ presenta efecto catalítico en la hidrogenación de grupos carbonilo (James, 1979).

a un complejo en comparación con el complejo no quelato, a este aumento de estabilidad se le llama efecto quelato (Sharpe, 1993).

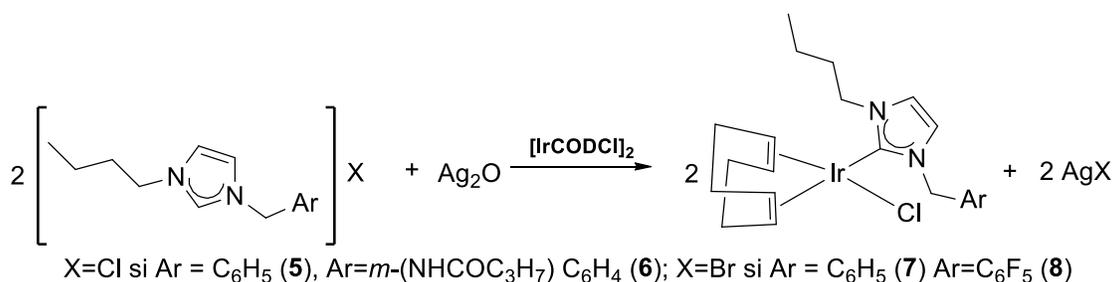
4.3. Compuestos de iridio (I) catiónicos

Los catalizadores utilizados en este trabajo son compuestos organometálicos de iridio (I) catiónicos, cuya fórmula general es $[Ir(COD)CNH(PPh_3)] Y$, donde los sustituyentes del CNH varían en cada compuesto, así como el contra ion Y^- , según la Figura 1.

Existen diversos estudios en los que ligantes tipo CNH son aplicados en el diseño de catalizadores con iridio (I) como centro metálico para reacciones de transferencia de hidrógeno, muestran además que estos complejos son más activos que sus análogos de rodio, y que los complejos catiónicos tienen mayor eficiencia que aquellos neutros (Jiménez, Fernández-Tornos, Pérez-Torrente, Modrego, & Winterle, 2011). De ahí el interés por estudiar la actividad y selectividad de catalizadores de este tipo.

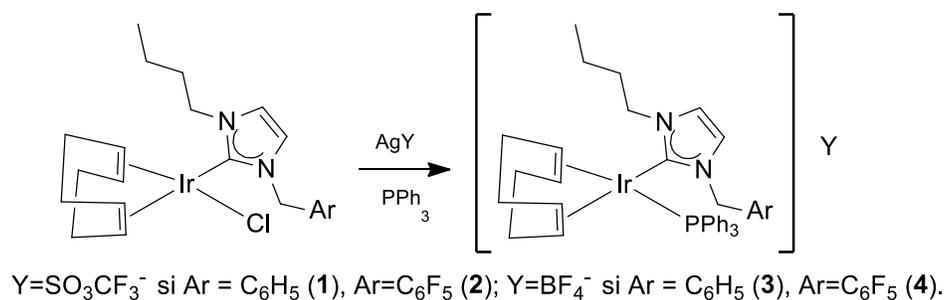
4.3.1. Síntesis

La síntesis de estos compuestos sigue un proceso en dos etapas, la primera (Ecuación 1) comprende una reacción de metalación del ligante CNH con una sal de plata (I), seguida de una transmetalación entre este intermediario y el dímero $[Ir(COD)(Cl)]_2$:



Ecuación 1

La segunda etapa (Ecuación 2) consiste en la solvatación del compuesto formado en la etapa 1, seguida de una sustitución con trifenilfosfina en exceso:



Ecuación 2

Este procedimiento ha sido reportado por el grupo de investigación del laboratorio de Química Inorgánica. Tanto la pareja de compuestos del tipo $[Ir(COD)CNH(PPh_3)]SO_3CF_3$ (Yreta & Rivera, 2018), como la pareja $[Ir(COD)CNH(PPh_3)]BF_4$ (Neri, 2019), han sido completamente caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.

4.3.2. Propiedades y estabilidad

Las propiedades físicas de los compuestos en estudio se enlistan más adelante en la Tabla 5 en la sección de metodología experimental.

Desde el punto de vista energético, de acuerdo a la regla de los 18 electrones, los compuestos de estudio son termodinámicamente estables, ya que el conteo da un total de 16 electrones, como lo muestra la Tabla 1.

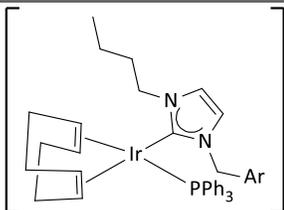
Estructura general	Ligantes y metal	Modelo covalente	Modelo iónico
 <p>Y = SO₃CF₃ si Ar = C₆H₅ (1) o Ar=C₆F₅ (2), Y=BF₄ si Ar = C₆H₅ (3) o Ar=m-(NHCOC₃H₇)C₆H₄ (4).</p>	Ir ⁺ : s ² d ⁷ → s ¹ d ⁷ → d ⁸	9e	8e
	COD	4e	4e
	PPh ₃	2e	2e
	CNH	2e	2e
Total		17e-1e=16e	16e

Tabla 1. Cuenta electrónica.

Por otro lado, sus características químicas pueden analizarse con base en las propiedades específicas de los ligantes que los componen, así como el efecto que podrían ejercer en conjunto.

4.3.3. Actividad catalítica

Existen diversas investigaciones donde se han desarrollado catalizadores organometálicos para la reacción de transferencia de hidrógeno de moléculas orgánicas, debido a que esta reacción provee un proceso útil para la reducción de moléculas insaturadas sin el uso de hidrógeno gaseoso, con particular interés en el diseño de ligantes que mejoren la actividad o selectividad bajo condiciones estándar de reacción (Ito & Nishiyama, 2014).

En particular, complejos de iridio catiónicos son reconocidos por ser altamente efectivos en la catálisis homogénea de transferencia de hidrógeno (Hillier, Man Lee, Stevens, & Nolan, 2001); donde su actividad y selectividad depende de las propiedades estéricas y electrodonadoras de los ligantes.

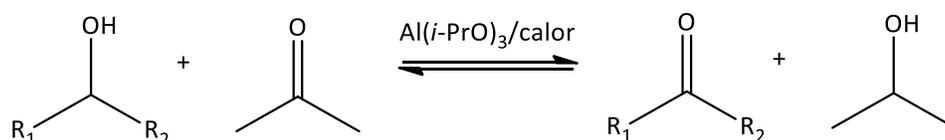
Bajo estos antecedentes, en este trabajo se buscó indagar sobre la actividad catalítica de los compuestos $[Ir(COD)CNH(PPh_3)]^+$ Y en una reacción de transferencia de hidrógeno.

4.4. Transferencia de hidrógeno

La reacción de transferencia de hidrógeno es una variante de las reacciones de hidrogenación, donde la fuente de hidrógeno no es hidrógeno molecular, sino un sustrato reductor. Es particularmente útil para la reducción de compuestos que suelen ser más difíciles de reducir con H_2 que los enlaces dobles carbono-carbono (Crabtree R. H., 1997).

Entre los donadores de hidrógeno se encuentran los alcoholes, aldehídos, ácido fórmico y aminas, los cuales pueden ser usados directamente como disolventes; mientras que los aceptores de hidrógeno son a menudo cetonas y aldehídos, así como nitrilos, aminas y olefinas activadas (Steinborn, 2012).

Un ejemplo de reacción de transferencia de hidrógeno es la reducción de aldehídos y cetonas a alcoholes primarios y secundarios, respectivamente, en *isopropanol* como disolvente, y con cantidades catalíticas de $Al(i-PrO)_3$ (Ecuación 3), denominada reducción Meerwein-Ponndorf-Verley (Tyagi, 2005).



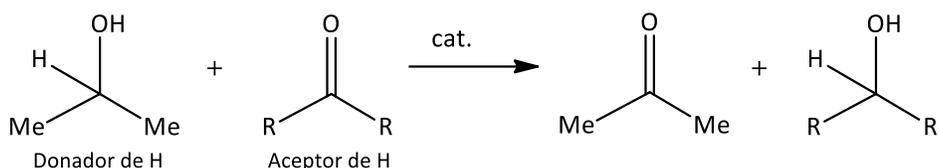
Ecuación 3

Existe particular interés en la reacción de transferencia de hidrógeno, resultado de la crisis energética, donde procesos como la conversión del crudo, así como la reducción de monóxido de carbono (mediante el uso de hidrógeno molecular) para obtener metano, alcoholes y otros hidrocarburos, son procesos conocidos por ser catalizados heterogéneamente, pero que en general no son económicos. En principio, la catálisis homogénea parece atractiva en este aspecto (Stone & West, 1979).

4.4.1. Conversión de cetonas a alcoholes.

La reducción de cetonas y aldehídos usualmente se lleva a cabo con una cantidad estequiométrica de un agente reductor como NaBH_4 o por una reducción catalizada por un metal (Saidi & Williams, 2011).

La Ecuación 4 representa la reacción general de transferencia de hidrógeno para la reducción de cetonas:



Pueden considerarse dos vías de reacción (Steinborn, 2012, pág. 73):

1. Transferencia de hidrógeno directa. El hidrógeno α al átomo de carbono del donador es transferido en una reacción concertada mediante un estado de transición cíclico de seis miembros (Figura 12), en el que el donador y aceptor de H están coordinados al metal. Los hidruros metálicos no aparecen como intermediarios, la reducción Meerwein-Ponndorf-Verley es un ejemplo.

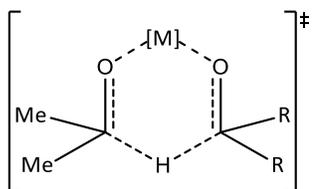
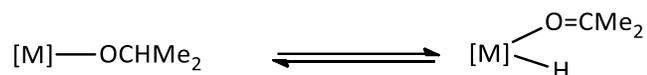


Figura 12. Estado de transición del mecanismo de la transferencia de hidrógeno directa.

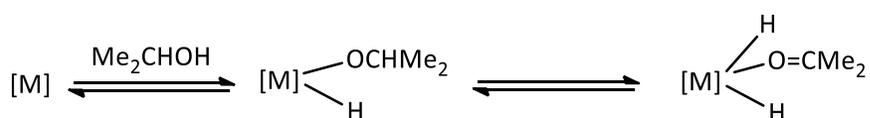
2. Mecanismo metal-hidruro (Ecuación 5). El hidrógeno α al átomo de carbono del donador es transferido al metal, por lo que puede considerarse como una

eliminación β^6 , puesto que implica la formación de un complejo donde el metal se encuentra unido al hidruro, mientras que el donador de H coordinado al metal forma un enlace doble C-O.



Ecuación 5

Si aparecen di hidruros metálicos como intermediarios, entonces el H del OH y el H del carbono α del donador son transferidos al metal, el primero mediante adición oxidativa⁷ y el segundo por una β eliminación (Ecuación 6).



Ecuación 6

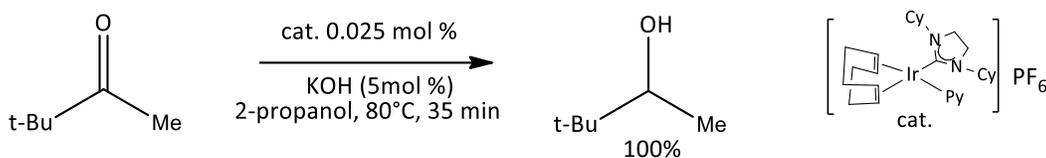
En muchos casos el 2-propanol es usado como el donador de hidrógeno y también como disolvente, por lo que está presente en exceso, de tal forma que el equilibrio está desplazado hacia la formación de productos. Ha habido interés reciente en el uso de complejos de iridio con carbenos *N*-heterocíclicos como catalizadores activos para la transferencia de hidrógeno (Saidi & Williams, 2011).

⁶ Para llevarse a cabo se debe cumplir que (a) el carbono β del donador de H tenga un hidrógeno; (b) la unidad M-D-C-H (D: donador) pueda adoptar una configuración aproximadamente coplanar que favorezca que el hidrógeno β se aproxime a M y (c) que exista una vacante de coordinación en el metal. El hidrógeno β es el que se transfiere al metal para formar el hidruro (Crabtree R. H., 1997).

⁷ En una adición oxidativa, se rompe el enlace A-B de una molécula para formar enlaces M-A y M-B. A y B son ligantes dadores de $1e$, por lo cual el estado de oxidación, el número de electrones y el número de coordinación aumentan en dos unidades. El nombre de adición oxidativa se debe al cambio en el estado de oxidación formal del metal (Crabtree R. H., 1997).

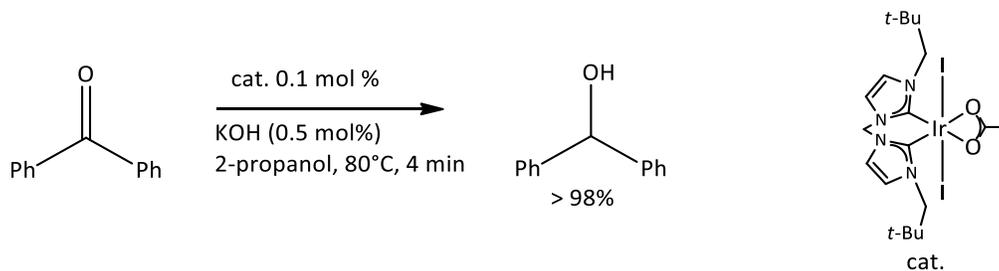
4.4.2. Reacción catalizada por compuestos organometálicos de iridio

Recientemente ha habido mayor interés en el uso de complejos de iridio con carbenos *N*-heterocíclicos como catalizadores activos para la reacción de transferencia de hidrógeno (Ecuación 7). Algunos de ellos muestran actividad catalítica para la reducción de un amplio rango de cetonas en sus correspondientes alcoholes (Hillier, Lee, Stevens, & Nolan, 2001):



Ecuación 7

Otro ejemplo de compuestos de Ir (III) que contiene en su estructura grupos quelato, logra la reducción de la benzofenona con un bajo gasto de catalizador y un tiempo de reacción muy corto, como lo muestra la Ecuación 8 (Albrecht, Miecznikowski, Samuel, Faller, & Crabtree, 2002).



Ecuación 8

Saidi y Williams (2011) han encontrado tres vías de reacción principales para la transferencia de hidrógeno catalizada por complejos de Ir; dos de ellas coinciden con las discutidas en la sección anterior para la conversión de cetonas a alcoholes: la transferencia

de hidrógeno directa y el mecanismo metal-hidruro; la tercera se refiere a una reacción concertada cuando el complejo de iridio contiene un ligante hidruro disponible para la transferencia.

4.5. Reconocimiento molecular

El concepto de reconocimiento molecular surgió a partir del estudio del mecanismo de acción de las enzimas (Figura 13), donde una estructura molecular de gran tamaño con distintos patrones puede interactuar con otra molécula, grande o pequeña, estableciendo enlaces totales o parciales específicos mediante entidades hidrófobas o con carga electrostática, donadores o aceptores de hidrógeno, etc. (Jiménez & Merchant, 2003).

Las enzimas usan reconocimiento molecular para orientar al sustrato en el sitio activo, permitiendo una reacción subsecuente (Das, Brudvig, & Crabtree, 2007). Esto se logra por una combinación de fuerzas intermoleculares de tipo atractivas.

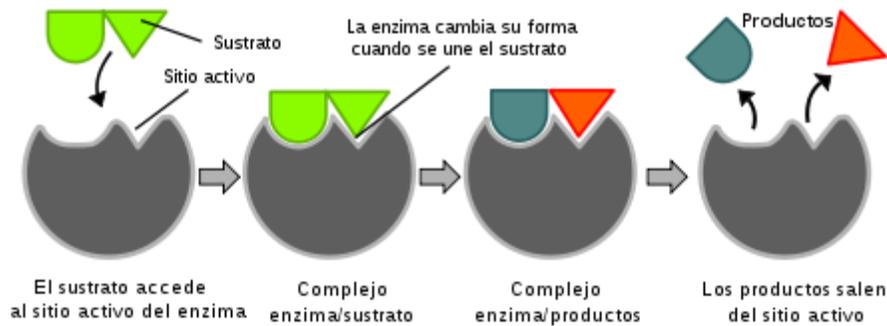


Figura 13. Modo de acción del modelo llave-cerradura (Hill, 2019).

Debido a que muchas enzimas contienen en su estructura una entidad metálica y además utilizan el reconocimiento molecular para catalizar reacciones específicas, el uso del reconocimiento molecular en catálisis se ha desarrollado desde hace varias décadas. El objetivo no es modelar los sitios activos de enzimas sino usar los enlaces de hidrógeno u otro tipo de interacción intermolecular en catalizadores homogéneos biomiméticos⁸ (Crabtree, Loch, Gruet, Lee, & Borgmann, 2000).

El reconocimiento molecular vía puentes de hidrógeno puede dar control regioselectivo en sustratos. Sin embargo, los catalizadores sintéticos tienden a usar una estrategia particular,

⁸ El biomimetismo es una nueva disciplina que trata de buscar soluciones tecnológicas inspiradas en los diseños de la naturaleza (Nature, 2012).

mientras que las enzimas parecen emplear una amplia combinación de fuerzas (Das, Brudvig, & Crabtree, 2007). La enzima controla el ambiente cercano al sitio activo con un mayor grado del que es posible al usar catalizadores sintéticos convencionales, donde no se ha determinado por completo la forma en que se enlaza al sustrato y que además se ve afectado por fuerzas externas, como la solvatación.

Las interacciones usualmente asociadas al reconocimiento molecular son de tipo atractivas, como las fuerzas intermoleculares, aunque también se incluyen interacciones repulsivas como el efecto estérico.

4.5.1. Fuerzas intermoleculares

Las fuerzas intermoleculares (Tabla 2) son fuerzas atractivas entre las moléculas, todas ellas de carácter electrostático (Gillespie, Humphreys, Baird, & Robinson, 1990). También son llamadas fuerzas de van der Waals, debido a que van der Waals las reconoció como la razón para el comportamiento no ideal de los gases reales (Reichardt, 2004).

Especies que participan	Tipo de interacción	Descripción habitual de la interacción	Dependencia de la fuerza con la distancia
Iones y moléculas polares	Ion-dipolo	Solvatación de iones	$1/r^3$
Iones y moléculas apolares	Ion-dipolo inducido		$1/r^5$
Moléculas polares	Dipolo-dipolo	Fuerzas intermoleculares o fuerzas de van der Waals	$1/r^7$
Moléculas polares y apolares	Dipolo-dipolo inducido		
Moléculas apolares	Dipolo instantáneo-dipolo inducido		

Tabla 2. Relación de fuerzas intermoleculares.

Existen interacciones que involucran iones, moléculas polares y no polares. Muchas de las propiedades de la materia, como el punto de ebullición o el punto de fusión reflejan la intensidad de las fuerzas intermoleculares (Tabla 2). La Tabla 2 contiene un resumen de los tipos de fuerzas intermoleculares, y a continuación se describe cada una de manera general.

- **Interacción ion-dipolo (Figura 14a).** Es la fuerza que existe entre un ion y la carga parcial de un polo de una molécula polar. Cuando hay un campo eléctrico proveniente de un ion, el dipolo se orientará de manera que el polo atractivo (con la carga opuesta a la del ion) esté directamente hacia el ion, y el polo repulsivo en dirección contraria.

La magnitud de la atracción aumenta al incrementarse la carga del ion o la magnitud del momento dipolar. Las fuerzas ion-dipolo tienen especial importancia en las disoluciones de sustancias iónicas en líquidos polares (Brown T., 2004).

- **Interacción ion dipolo inducido (Figura 14b).** Cuando una partícula cargada tal como un ion es introducido en el entorno de una molécula sin carga, distorsionará la nube electrónica de la molécula no polar. La polarización de una molécula neutra dependerá de su polarizabilidad⁹ y el campo polarizante proporcionado por el ion.

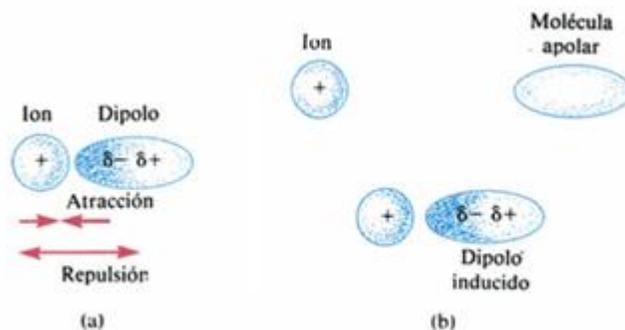


Figura 14. Interacciones ion-dipolo (a), ion-dipolo inducido (b).

⁹ La facilidad con que la distribución de carga de una molécula puede distorsionarse por la acción de un campo eléctrico externo es su polarizabilidad, cuanto mayor es la polarizabilidad de una molécula, más fácilmente puede distorsionarse su nube de electrones para crear un dipolo eléctrico.

- **Interacción dipolo-dipolo (Figura 15a).** Cuando dos moléculas polares se orientan de forma tal que sus centros de carga opuesta se encuentran próximos entre sí a una distancia dada, entonces existe una fuerza de atracción entre ellas. Por el contrario, dos moléculas polares se repelerán si están dispuestas de modo que los centros de carga próximos entre sí son del mismo signo. Debido a que la disposición con cargas opuestas es menos energética, en cualquier conjunto de moléculas polares predominan las interacciones dipolo-dipolo.
- **Interacción dipolo-dipolo inducido (Figura 15b).** El dipolo eléctrico de una molécula que tiene un momento dipolar permanente puede inducir un momento dipolar en una molécula apolar vecina. Este momento inducido siempre está en la dirección del dipolo inductor. Por lo tanto, siempre existe atracción entre dichas moléculas (Reichardt, 2004).

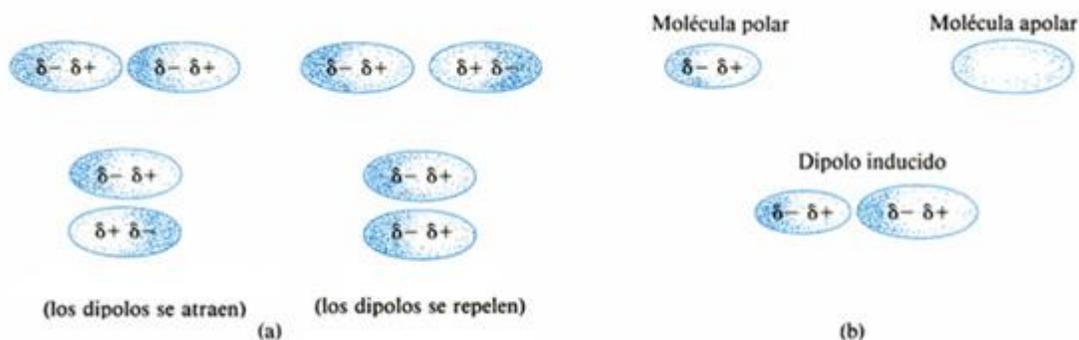


Figura 15. Interacciones dipolo-dipolo (a), dipolo-dipolo inducido (b).

- **Interacción dipolo instantáneo- dipolo inducido.** También se conocen como fuerzas de dispersión o fuerzas de London. El movimiento electrónico continuo en átomos o moléculas no polares resulta en cualquier instante en un momento dipolar pequeño (dipolo instantáneo), el cual puede polarizar el sistema electrónico de átomos o moléculas vecinas (dipolo inducido).

Este movimiento electrónico resulta en una sincronización de tal forma que existe una atracción mutua, por lo que las moléculas más polarizables tienen fuerzas de dispersión de London más intensas; debido a la alta polarizabilidad de los electrones π , existen fuerzas de dispersión especialmente fuertes entre moléculas con sistemas π electrónicos conjugados. Las fuerzas de dispersión operan entre todas las moléculas, sean polares o no polares.

- **Puentes de hidrógeno.** Los puentes de hidrógeno pueden considerarse como atracciones dipolo-dipolo, aunque son un tipo especial de atracción intermolecular que existe entre el átomo de hidrógeno de un enlace polar y un par de electrones no compartido en un ion o átomo electronegativo pequeño cercano (Brown T., 2004). Un puente de hidrógeno (Ecuación 9) se forma por la interacción entre $R - X - H$ y $Y - R'$ (Reichardt, 2004) de acuerdo con:



Donde $R - X - H$ es el donador de H; y $Y - R'$ con un par de electrones libre es el aceptor de hidrógeno.

Ecuación 9

Los donadores de par de electrones más importantes son los átomos de oxígeno en alcoholes, éteres y grupos carbonilos, así como átomos de nitrógeno en iminas y *N*-heterociclos. Los sistemas π electrónicos de los compuestos aromáticos, alquenos y alquinos también pueden actuar como aceptores de H débiles.

Los puentes de hidrógeno juegan un rol particularmente importante en las interacciones entre aniones y disolventes donadores de hidrógeno. Debido al tamaño pequeño del átomo de hidrógeno deficiente de electrones, se puede acercarse mucho a un átomo electronegativo e interactuar con él, los aniones pequeños como F^- , Cl^- u OH^- son más efectivamente solvatados por tales disolventes (Reichardt, 2004).

Parte de la investigación en catálisis se encamina a buscar complejos con ligandos que contengan grupos que no se enlacen al metal (evitando formar complejos quelato), pero

que puedan formar enlaces de hidrógeno con otro átomo. Un ejemplo de ellos son los grupos colgante¹⁰, los cuales pueden enlazarse a un sustrato mediante puentes de hidrógeno y ofrecer la posibilidad de obtener una alta selectividad y rapidez en reacciones catalíticas donde los enlaces son controlados mediante reconocimiento molecular (Crabtree, Loch, Gruet, Lee, & Borgmann, 2000).

4.5.2. Interacciones anión- π

Las interacciones anión- π se definen como interacciones favorables no covalentes entre un sistema aromático deficiente de electrones (π -ácido) y un anión (Schottel, Chifotides, & Dunbar, 2007).

Muchas veces, estas interacciones se han pasado por alto debido a su naturaleza contra intuitiva, ya que se espera que los aniones presenten interacciones repulsivas con sistemas aromáticos debido a su carácter electro donador. Sin embargo, estudios computacionales (Mascal, Armstrong, & Bartberger, 2002) han demostrado que anillos aromáticos deficientes de electrones (anillos con heteroátomos o que están sustituidos con grupos electroattractores) exhiben un área sustancial de carga positiva en el centro del anillo (Figura 16), por lo que un anión puede interactuar favorablemente con la nube π del anillo aromático.

¹⁰ Un grupo colgante es una ramificación, no oligomérica, ni polimérica, de una cadena o grupo principal (Jenkins, Kratochvil, Stepto, & Suter, 1996).

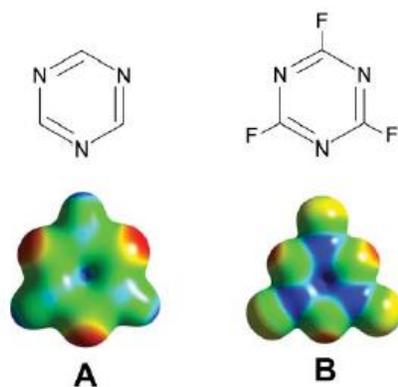


Figura 16. Superficie de potencial electrostático de 1,3,5-triazina (A) y trifluoro-1,3,5-triazina (B). El potencial más negativo se encuentra en color rojo, y el más positivo en azul.

La energía de las interacciones anión- π está dada en general por contribuciones electrostáticas y de polarización inducida por el anión, con energías de enlace comparables a los puentes de hidrógeno (20-50 kJ/mol). Además, resultados teóricos realizados por Quiñonero y colaboradores (2005) indican que estas energías de enlace dependen solo de la naturaleza del anión, y no son afectadas por la presencia de otros anillos.

Existe también evidencia experimental de interacciones anión- π en solución. Un estudio comparativo entre los compuestos representados en la Figura 17 realizado por Berryman y colaboradores (2006) demostró que la adición de una sal que contenga iones Cl^- , provoca que este anión se posicione encima del anillo deficiente de electrones (C_6F_5) en el caso del compuesto A (Figura 17) comparado con el compuesto B. Confirmando la presencia de interacciones anión- π para el compuesto A.

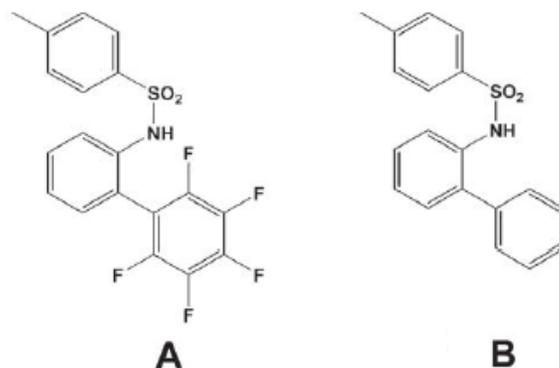


Figura 17. Compuestos involucrados en estudios de interacciones anión- π .

4.5.3. Aniones débilmente coordinantes

Se conocen como aniones débilmente coordinantes o no coordinantes a aquellos aniones que carecen de afinidad de coordinación. Se usan particularmente en química en disolución cuando se desea eliminar o minimizar las interacciones con los cationes. Los más comunes son: nitrato (NO_3^-), perclorato (ClO_4^-), perrenato (ReO_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), tetrafluoroborato (BF_4^-), tetrahidrobórato (BH_4^-) y tetrafenilborato ($\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$) (Moeller, 1994).

Particularmente, la coordinación con los aniones PF_6^- y BF_4^- es muy limitada, aunque se han encontrado evidencias experimentales de estos aniones coordinados a metales como cobre, estaño y níquel. Por otro lado, aunque $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ no posee átomos donadores, se puede coordinar a los iones metálicos de transición a través de su sistema de enlace π .

Debido a que la carga de los aniones está distribuida sobre todos los átomos que los componen, cuanto más grande es el anión, más deslocalizada está la carga y por lo tanto será un coordinante más débil (Martínez Ortiz, 2018).

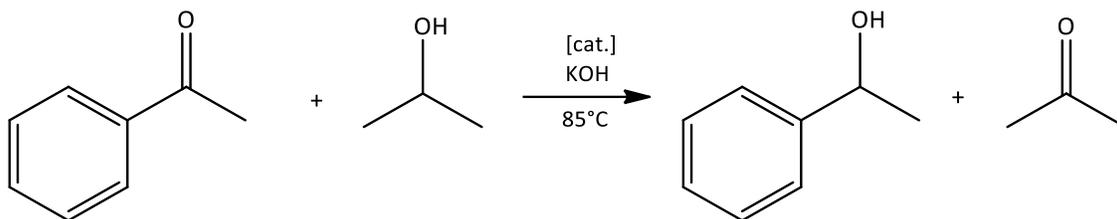
Debido a estas propiedades, se han realizado estudios de reconocimiento molecular en catálisis homogénea mediante el diseño de catalizadores que incorporen en su estructura grupos que puedan formar puentes de hidrógeno con el sustrato, donde se modifican las interacciones de la mezcla de reacción al añadir al medio sales que contienen aniones

débilmente coordinantes, obteniendo una mejora en la selectividad del catalizador frente al sustrato, debido probablemente a que estos aniones ayudan a que haya mayor interacción entre el sustrato y catalizador, favoreciendo los puentes de hidrógeno (Rivera & Crabtree, 2004).

En su trabajo de tesis de licenciatura, Martínez Ortiz (2018) investigó la influencia de una serie de aniones débilmente coordinantes en una reacción de hidrosililación de una cetona α , β - insaturada catalizada por compuestos de rodio (I), mediante la adición de cantidades catalíticas de las respectivas sales que los contenían, y encontró que estos aditivos provocan un cambio en la proporción de los productos de adición y el rendimiento de la reacción que atribuyó a que estas especies favorecen el reconocimiento molecular entre catalizador-sustrato formando interacciones tipo ion-dipolo. Además encontró una relación con el volumen del anión añadido (Martínez Ortiz, 2018).

5. Metodología

Los experimentos de catálisis de la reacción de transferencia de hidrógeno se llevaron a cabo con base en la Ecuación 10.



Ecuación 10

Se utilizaron cuatro catalizadores (**1-4** de la Tabla 5) previamente reportados por Neri (2019) e Yreta (2018) dentro de nuestro grupo de investigación, cada experimento se realizó por triplicado para verificar la reproducibilidad de los mismos. De manera adicional, se realizaron experimentos con NaBF_4 y $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ como aditivos en las reacciones con los catalizadores **1** y **2** (Tabla 5) con el objetivo de evaluar el reconocimiento molecular.

En todos los experimentos se tuvo cuidado con el manejo de reactivos de acuerdo a las hojas de seguridad de cada uno de ellos (Sigma-Aldrich, 2019), además de los procedimientos de *buenas prácticas de laboratorio* (Duarte Lisci, 2019) de cualquier laboratorio químico, como el uso de guantes de látex y bata.

5.1. Reactivos

Los reactivos utilizados son de grado analítico y fueron adquiridos con la compañía Sigma-Aldrich. La Tabla 3, contiene los reactivos y algunas de sus propiedades físicas y químicas más relevantes.

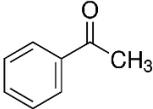
Reactivo	Propiedades físicas	Propiedades químicas
<p>Acetofenona</p> <p>CH₃COC₆H₅</p> 	<p>M: 120.15 g/mol</p> <p>pf: 19-20 °C</p> <p>pe: 202 °C</p> <p>%E: 99%</p> <p>ρ: 1.03 g/mL</p> <p>Forma: líquido incoloro de olor agradable</p> 	<p>Químicamente estable bajo condiciones normales.</p> <p>Reacción exotérmica con agentes oxidantes fuertes, soluciones de hidróxidos alcalinos, reductores fuertes.</p>
<p>Hidróxido potásico</p> <p>KOH</p>	<p>M: 56.11 g/mol</p> <p>pf: 361 °C</p> <p>%E: 90%</p> <p>ρ: 1.03 g/mL</p> <p>Forma: lentejas blancas</p> 	<p>La disolución en agua reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva con metales. Reacciona con sales de amonio produciendo amoníaco. El contacto con la humedad o el agua puede generar calor.</p>
<p>Tetrafluoroborato de sodio</p> <p>NaBF₄</p>	<p>M: 109.79 g/mol</p> <p>pf: 384 °C</p> <p>%E: 98 %</p> <p>Forma: cristales blanco-incoloros</p> 	<p>El producto es químicamente estable bajo condiciones normales. Posibles reacciones violentas con agentes oxidantes. Evitar exposición a la humedad.</p>
<p>Tetrafenilborato de sodio</p> <p>NaB(C₆H₅)₄</p>	<p>M: 342.2 g/mol</p> <p>pf: > 300 °C</p> <p>%E: 99.5 %</p> <p>Forma: sólido cristalino color blanco</p> 	<p>Es sensible a la luz, debe almacenarse en un lugar cerrado.</p>

Tabla 3. Propiedades de reactivos empleados (Sigma-Aldrich, 2019).

Para la reacción catalítica se utilizó como disolvente *isopropanol*. La separación y purificación de los productos se realizó con *n*-hexano y acetona, todos de grado HPLC y fueron adquiridos con la compañía Honeywell. Sus propiedades se muestran en la Tabla 4.

Disolvente	Propiedades físicas	Propiedades químicas
<i>n</i>-hexano	Fórmula: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ M: 86.18 g/mol pe: 69 °C ρ: 0.6594 g/mL (20°C) 60-66% <i>n</i> -hexano 	Productos de descomposición: monóxido y dióxido de carbono. Reacciona vigorosamente con materiales oxidantes como cloro, flúor o perclorato de magnesio.
Acetona	Fórmula: CH_3COCH_3 M: 58.08 g/mol pe: 56 °C ρ: 0.79 g/mL (20°C) 	Reacciona con sustancias clorantes, produciendo cetonas halogenadas que son muy tóxicas.
Isopropanol o 2-propanol	Fórmula: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ M: 60.09 g/mol pe: 82 °C ρ: 0.7854 g/mL (20°C) 	Incompatible con: calor, llama directa, oxidantes fuertes, combinación peróxido de hidrógeno-ácido sulfúrico.

Tabla 4. Propiedades de disolventes empleados (Honeywell, 2018).

5.1.1. Catalizadores

La Tabla 5 muestra las principales características físicas de los cuatro catalizadores empleados en la experimentación.

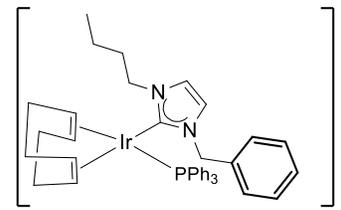
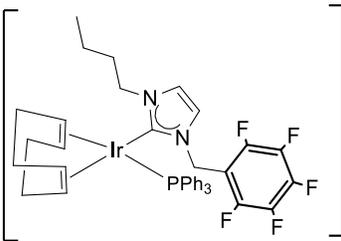
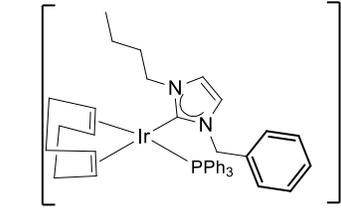
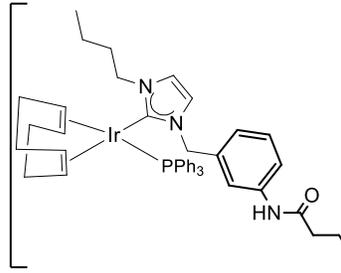
Catalizador	Nombre	Propiedades físicas
<p>1</p> 	Trifluorometanosulfonato de {1-butil-3-bencilimidazolin-2-ilideno}{1, 5-ciclooctadieno}trifenilfosfin iridio (I)	Fórmula: $[IrC_{40}H_{45}N_2P]SO_3CF_3$ M: 926.12 g/mol pf: 148.0-152.1 °C Forma: sólido de color rojo
<p>2</p> 	Trifluorometanosulfonato de {1-butil-3-pentafluorobencilimidazolin-2-ilideno}{1, 5-ciclooctadieno}trifenilfosfin iridio (I)	Fórmula: $[IrC_{40}H_{40}N_2F_5P]SO_3CF_3$ M: 1015.99 g/mol pf: 164.5-168.6 °C Forma: polvo de color rojo
<p>3</p> 	Tetrafluoroborato de {1-butil-3-bencilimidazolin-2-ilideno}{1, 5-ciclooctadieno}trifenilfosfin iridio (I)	Fórmula: $[IrC_{40}H_{45}N_2P]BF_4$ M: 835.76 g/mol pf: 118.7-119.3°C Forma: sólido de color rojo
<p>4</p> 	Tetrafluoroborato de {1-butil-3-(3-(N-butanamida))bencilimidazolin-2-ilideno}{1, 5-ciclooctadieno}trifenilfosfin iridio (I)	Fórmula: $[IrC_{44}H_{52}N_3OP]BF_4$ M: 947.88 g/mol pf: 163.4-164.3°C Forma: sólido de color rojo

Tabla 5. Propiedades de los catalizadores

5.2. Equipo y material

La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante el uso de una línea Schlenk doble vacío-nitrógeno. El material de vidrio fue secado en la estufa por 24 h previo a la reacción.

La reacción se efectuó a una temperatura de 85°C, para mantenerla constante se utilizaron baños de arena que fueron calentados al menos dos horas antes de cada ensayo usando una parrilla con agitación magnética a una temperatura de 165 y 170 °C, de acuerdo a pruebas de estandarización previas.

Los experimentos de RMN de ^1H para el seguimiento de la reacción y la caracterización de los productos se realizaron en cloroformo deuterado en el equipo de RMN marca Varian 400 MHz, utilizando la señal de TMS a 0 ppm como referencia.

El análisis de los productos se realizó utilizando un cromatógrafo de gases acoplado a masas de la marca Perkin Elmer modelo GC CLARUS 680-MS CLARUS SQ8C, inyectando un volumen de muestra de 1 μL (inyección manual). La técnica de ionización fue por electroionización (70 eV con detección de iones positivos) y la columna utilizada fue de 30 m X 0.25 mm X 0.25 μm . La temperatura del inyector fue 300 °C, mientras que la temperatura del horno fue de 40 °C (5 min) y 10 °C/min hasta 300 °C (10 min). Como gas acarreador se utilizó helio (Infra, 99.999%, Ultra Alta Pureza), con un flujo de 1 mL/min.

5.3. Secado del disolvente

La reacción de transferencia de hidrógeno se llevó a cabo bajo condiciones inertes, para ello fue necesario secar el disolvente antes de cada experimento (Reichardt, 2004).

El método empleado para el secado fue un reflujo de 2 h con CaH_2 bajo atmósfera de nitrógeno (Armarego & Perrin, 1996).

5.4. Reacción de catálisis: transferencia de hidrógeno

Un matraz de bola Schlenk se conectó a la línea doble vacío-nitrógeno para su purga. Posteriormente se adicionaron 0.13 mL (1.1033 mmol) del sustrato acetofenona y 0.01 g (0.0110 mmol) del catalizador **1** con un poco de disolvente, posteriormente 0.051 g (0.2715 mmol) de KOH (Tabla 6), ajustando el volumen de disolvente a 10 mL, todo bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez terminada la adición de los reactivos, la reacción se mantuvo en reflujo por un periodo de 24 h, llevando a cabo un seguimiento mediante toma de muestras a diferentes intervalos de tiempo. La proporción molar de catalizador, sustrato y base fue 1:100:25, como es usual para este tipo de reacción (DePasquale, Kumar, Zeller, & Papish, 2013).

Es importante aclarar que se realizaron dos series de experimentos. En la primera serie (experimentos 1-4 de la Tabla 6) se utilizaron los catalizadores **1-4** (Tabla 5) en la reacción de transferencia de hidrógeno para estudiar la actividad catalítica de los mismos. En la segunda serie (experimentos 5-8 de la Tabla 6), se utilizaron los catalizadores **1** y **2** (Tabla 5), y como aditivos las sales tetrafluoroborato de sodio y tetrafenilborato de sodio para estudiar el reconocimiento molecular.

Experimento	Catalizador empleado	Cantidad de sustancia (mmol)			
		Catalizador	Acetofenona	KOH	NaBX ₄
1	1	0.0110	1.1033	0.2715	-
2	2	0.0098	1.0184	0.2477	-
3	3	0.0119	1.1882	0.2970	-
4	4	0.0105	1.0184	0.2649	-
5	1	0.0108	1.1033	0.2757	0.0217 ^a
6	2	0.0098	1.0184	0.2466	0.0196 ^a
7	1	0.0108	1.1033	0.2718	0.0215 ^b
8	2	0.0098	1.0184	0.2477	0.0198 ^b

Tabla 6. Cantidad de reactivos empleados en la reacción de transferencia de hidrógeno catalítica. ^aX = F, ^bX = C₆H₅.

En el caso de la segunda serie de experimentos, la adición de reactivos se dio como se ha descrito previamente, los aditivos fueron adicionados después de haber añadido la base (0.0025 g de $NaBF_4$, 0.0217 mmol; 0.0074 g de $NaB(C_6H_5)_4$, 0.0196 mmol en cada caso).

Seguimiento de la reacción

Con la finalidad de conocer lo que pasaba en el medio de reacción, se tomaron muestras a diferentes tiempos para su análisis por resonancia magnética nuclear. El tiempo cero se consideró cuando inició el reflujo.

A los tiempos $t=1$ h, 2 h y 24 h, se extrajo una muestra de aproximadamente 0.01 mL de la mezcla de reacción. Cada muestra se tomó rápidamente, cuidando que se mantuviera la atmósfera inerte, y se colocó en un tubo de RMN para su análisis.

Para los experimentos 1-4 se tomó una muestra a $t = 30$ min, con el propósito de averiguar si la reacción se completaba en un tiempo menor.

Finalizado el tiempo de reacción, la mezcla se colocó en vasos de precipitados individuales para la posterior separación de los productos de la mezcla de reacción.

5.4.1. Separación y caracterización de los productos

Debido a que en la mezcla de reacción se encontraban el catalizador, disolvente y productos de reacción, fue necesario separarlos para su correcto análisis.

Los productos de la reacción son acetona y 1-feniletanol; sin embargo, solo se aisló 1-feniletanol mediante cromatografía en columna. Como fase estacionaria se utilizó sílica 60 y para la fase móvil una mezcla de acetona/*n*-hexano.

El producto obtenido fue almacenado en viales de vidrio para su análisis mediante RMN y cromatografía de gases acoplada a masas.

6. Resultados y discusión

En esta sección se discutirán los resultados y observaciones obtenidos durante la experimentación.

6.1. Primera serie de experimentos

- **Experimentos 1 y 2 (Tabla 6).** Al añadir el catalizador a la mezcla de reacción se observó que la solución es roja para el compuesto **1** y naranja para el **2**; sin embargo, al agregar KOH en cada caso se observó un cambio a un color más tenue, el cual se mantuvo hasta el final de la reacción. En el momento de la separación de los productos, la mezcla había cambiado de color nuevamente a ámbar para el caso en el que se usó **1** y marrón para **2**.
- **Experimentos 3 y 4 (Tabla 6).** La mezcla de reacción tomó el color de los catalizadores en disolución, rojo en ambos casos, pero al adicionar KOH hubo un cambio a amarillo pálido para **3** y naranja-amarillo para **4**, el cual se mantuvo hasta el final de la reacción. Sin embargo, al realizar la separación de los productos, la mezcla había cambiado a color azul para **3** y azul oscuro para **4**, como lo muestra la Figura 18.



Figura 18. Mezclas de reacción después de 24 h para la transferencia de hidrógeno catalizada por los compuestos **3** (izquierda) y **4** (derecha).

6.2. Segunda serie de experimentos

- **Experimentos 5-8 (Tabla 6).** Los colores observados para las disoluciones fueron similares a aquellos observados en experimentos sin aditivos; excepto para el caso de $NaB(C_6H_5)_4$, que presentó un cambio de color amarillo pálido a turbio para ambos catalizadores (**1 y 2**), permaneciendo así durante todo el tiempo de reacción, incluso al separar los productos.

6.3. Separación de la mezcla de reacción por cromatografía en columna

En todos los casos se observó un cambio de color (Figura 19) de la mezcla de reacción al contacto con la sílica, pasando a color marrón-negro. Dentro de las fracciones obtenidas se recuperó parte del sólido con las características iniciales del catalizador.

Se obtuvo una fracción con 1-feniletanol (líquido incoloro de olor dulce). Sin embargo, no fue posible aislar la acetona al término de las reacciones, debido a su alta volatilidad, aunque se observó la señal característica de ésta en los espectros de RMN de 1H de los experimentos de seguimiento de reacción. Para la reacción catalizada por los compuestos **1 y 2**, el 1-feniletanol se aisló utilizando una mezcla de acetona/*n*-hexano en una proporción 4:10; mientras que para los compuestos **3 y 4**, la proporción ideal fue 1:10.

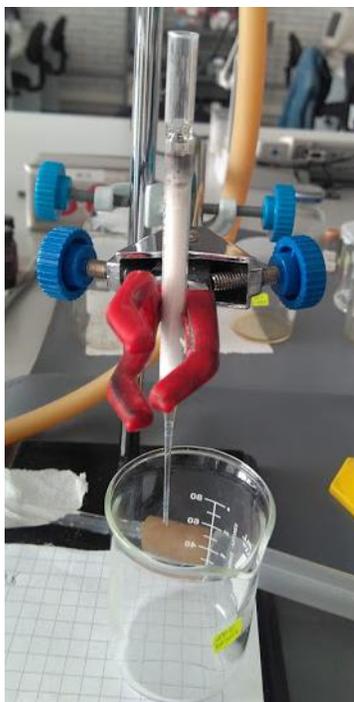


Figura 19. Cromatografía en columna. Separación de los productos de la reacción catalítica.

6.4. Resultados espectroscópicos

Se obtuvieron los espectros de RMN-¹H de las muestras (mezclas de reacción) tomadas a los diferentes tiempos.

En cada espectro se identificaron y asignaron las señales de los protones para la acetofenona, 2-propanol, 1-feniletanol y acetona. La asignación se muestra en la Figura 20.

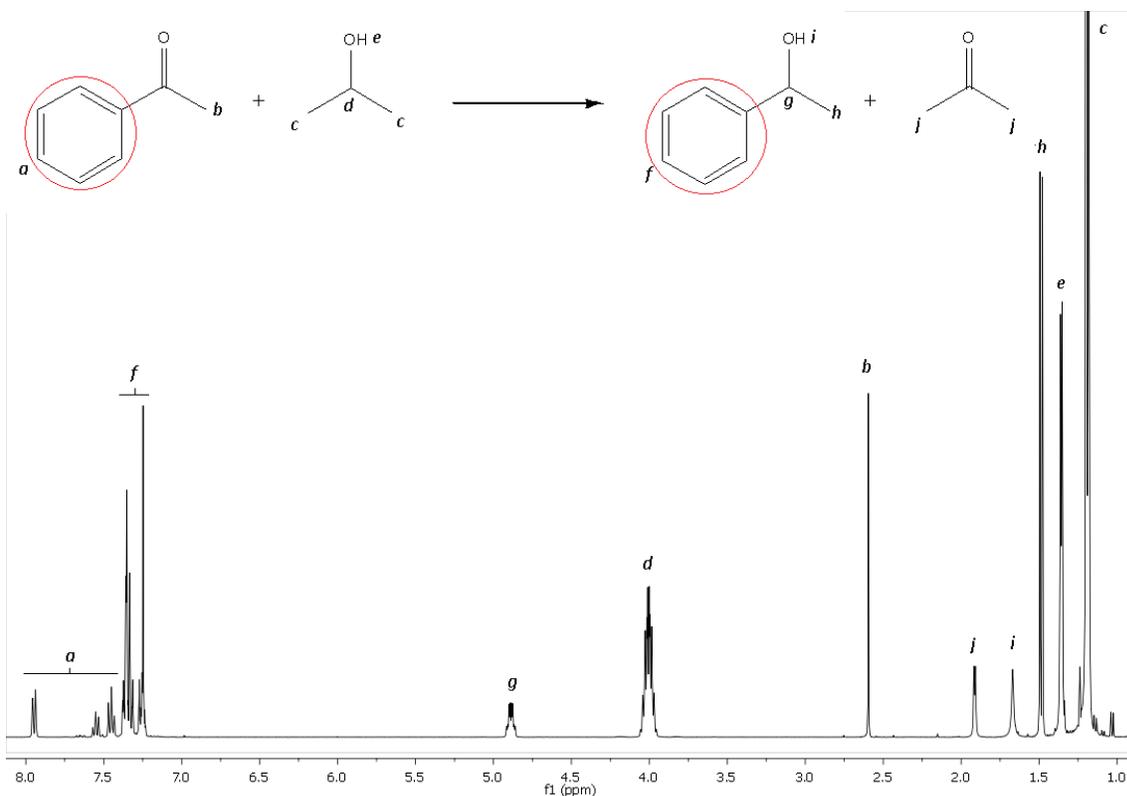


Figura 20. Espectro de RMN-¹H de los productos de la reacción catalítica.

Los espectros de las muestras a t= 30 min muestran que la reacción aún no era cuantitativa, sin embargo después de transcurrida 1 h, en algunos casos se observa que se había completado la reacción. En general se observó que después de 2 h, las señales correspondientes al sustrato (acetofenona) eran prácticamente imperceptibles, pues el valor de la integral relativa a las señales del producto era muy bajo, lo cual indica que se había consumido casi en su totalidad. Y transcurridas las 24 h solo se detectaron las señales correspondientes a 1-feniletanol.

En la Tabla 7 se enlistan los desplazamientos químicos obtenidos de los espectros y los desplazamientos teóricos de cada especie que participa en la reacción. Dado que se llevaron a cabo tres repeticiones de cada experimento, los datos reportados corresponden al promedio observado.

Compuesto	Fragmento	Multiplicidad	δ reportado (ppm)	δ experimental (ppm)
Acetofenona ¹	C ₆ H ₅	m	7.96, 7.56 y 7.46	7.98, 7.65
	CH ₃	m	2.60	2.60
1-feniletanol ²	C ₆ H ₅	m	7.28 y 7.21	7.29
	CH	q	4.75	4.9 (qd)
	OH	s	3.08	1.67
	CH ₃	d	1.39	1.49
Isopropanol ¹	CH	m(7)	4.02	4.0
	OH	s	1.63	1.36 (d)
	CH ₃	d	1.21	1.19
Acetona ¹	CH ₃	s	2.16	1.92

Tabla 7. Desplazamiento químico promedio obtenido de los espectros de RMN de ¹H (CDCl₃ a 399.65MHz) para la reacción catalítica. **1** ((AIST), 2019); **2** (Mirza, 2015).

Las señales experimentales se encuentran muy cercanas a los valores reportados, con excepción de las correspondientes a los fragmentos OH, que como se observa en la Tabla 7, se encuentran desplazados hacia campo alto con respecto a lo esperado. Sin embargo, no es de extrañar que los desplazamientos de alcoholes se localicen fuera de lo reportado, ya que el rango del desplazamiento químico para este grupo funcional es bastante amplio, generalmente va de los 2.5 a 5.0 ppm (McMurry, 2012), o incluso desde 0.5 a 3.0 ppm (Pretsch, Bühlmann, & Badertscher, 2009).

Por otro lado, debido a que el espectro se obtuvo de una mezcla, existen interacciones intermoleculares que pueden afectar el desplazamiento químico de las especies, en particular los alcoholes pueden formar puentes de hidrógeno. Además, como consecuencia de rápidos intercambios intermoleculares de los protones hidroxilo, generalmente no se observa acoplamiento con los protones de átomos de carbono adyacentes (Pretsch, Bühlmann, & Badertscher, 2009).

Para determinar el porcentaje de conversión, se tomaron como referencia las señales del fragmento CH de 1-feniletanol (*g*) y CH₃ de acetofenona (*b*). Debido a que la señal *g* integra para 1 H y la señal *b* para 3 H, esta última se normalizó, dividiendo su valor entre tres. El

valor de b relativo a g asociado a la cantidad inicial de sustrato nos da la cantidad de acetofenona relativa a la de 1-feniletanol a un tiempo dado, por lo que el valor porcentual de g es directamente el porcentaje de conversión.

Una vez obtenidos los porcentajes de conversión, y conociendo las cantidades iniciales de catalizador y sustrato, se determinaron los parámetros TOF y TON, de acuerdo a las ecuaciones A y B. Los resultados se registran en la Tabla 8.

Experimento	Catalizador	Sal	% Conversión $\pm\sigma$		TOF (h^{-1}) ¹	TON ¹
			1 h	2 h		
1	1	-	98.36 \pm 0.64	99.78 \pm 0.38	50	100
2	2	-	94.49 \pm 6.93	98.41 \pm 2.75	51	102
3	3	-	98.36 \pm 0.46	98.90 \pm 0.19	49	99
4	4	-	90.55 \pm 1.11	97.83 \pm 0.80	47	95
5	1	$NaBF_4$	99.01 \pm 0.33	99.01 \pm 0.46	50	101
6	2	$NaBF_4$	24.61 \pm 1.65	98.05 \pm 1.41	51	101
7	1	$NaB(C_6H_5)_4$	99.01 \pm 0.46	99.17 \pm 0.24	51	101
8	2	$NaB(C_6H_5)_4$	17.58 \pm 16.02	98.52 \pm 0.23	51	102

Tabla 8. Resultados de las reacciones de transferencia de hidrógeno catalítica.¹Se determinaron a $t=2$ h.

Al analizar los resultados para los experimentos 1-4, se observa que los cuatro catalizadores son activos para la reacción de transferencia de hidrógeno entre 2-propanol y acetofenona, presentando además una conversión promedio de 96 % después de 1 h y 98 % a las 2 h de reacción.

Para los ensayos 1 y 3 (catalizadores **1** y **3**, Figura 21) el porcentaje de conversión después de 1 h es el mismo, se nota pequeña diferencia cuando han transcurrido 2 h, ya que el compuesto **3** presenta un valor ligeramente menor. Cabe mencionar que los catalizadores **1** y **3** solo difieren en su estructura por el contraión ($SO_3CF_3^-$ en **1**; BF_4^- en **3**). Por lo que se puede inferir que el contraión no tiene un efecto considerable en la eficiencia de los catalizadores.

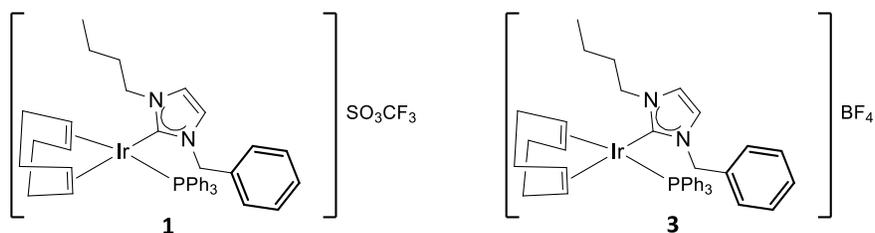


Figura 21. Estructura de los catalizadores **1** y **3**.

Además, si comparamos los porcentajes de conversión entre **1** y **2**, la conversión para **2** es ligeramente menor que **1** a los dos tiempos reportados; de forma análoga, **4** tiene menor porcentaje de conversión que **3**. Recordando que los compuestos **2** y **4** difieren de sus pares **1** y **3** en que los primeros contienen un CNH funcionalizado (**2** con flúor y **4** con un grupo amida), entonces la diferencia en la conversión del sustrato puede deberse a que estos *N* sustituyentes forman interacciones intermoleculares más fuertes con las especies involucradas en la reacción, en particular el grupo amida podría formar puentes de hidrógeno, haciendo más lenta la reacción; en otros casos esta característica podría favorecer la selectividad.

6.4.1. Adición de sales con aniones débilmente coordinantes

Comparando el experimento 1 con 5 y 7 cuando $t = 1$ h, se observa un ligero cambio en el porcentaje de conversión, teniendo un valor mayor en los experimentos con sales (5 y 7), lo cual significa que las interacciones intermoleculares en este caso favorecieron la conversión del sustrato. El catalizador **1** alcanza un mayor porcentaje de conversión desde la primera hora, independientemente de la sal añadida, y además presenta la conversión más alta al compararlo con todos los ensayos (experimento 1 a $t = 2$ h).

Recordando que el *N*-sustituyente del compuesto **1** es un bencilo, podemos suponer que las interacciones entre el catalizador y el anión de las sales es de tipo anión- π .

Ahora, para el compuesto **2** (catalizador funcionalizado con flúor), al comparar los experimentos 2, 6 y 8 se observa que en los resultados obtenidos para 6 y 8 el porcentaje

de conversión a 1 h es mucho menor con respecto al experimento 2, independientemente de la sal añadida, lo cual indica que las interacciones intermoleculares en este caso no favorecen la conversión del sustrato; probablemente debido a que podrían ser tan fuertes que el proceso queda estancado, sin permitir la formación del producto.

Sin embargo, al comparar estos resultados cuando $t = 2$ h, se observa que la conversión en los experimentos 6 y 8 ha alcanzado un valor cercano al obtenido en el ensayo 2, incluso ligeramente mejor en 8 donde se ha adicionado $NaB(C_6H_5)_4$. Por lo tanto, la adición de sales a la reacción usando el catalizador **2** solo disminuye la rapidez de la reacción.

En ocasiones, el hecho de que la reacción sea más lenta puede ser una ventaja para reacciones selectivas, debido a que las interacciones intermoleculares pueden modificarse y hasta cierto punto controlarse. Es por ello que el compuesto **2** probablemente arroje resultados selectivos si se realizan ensayos con otro sustrato.

Dado que los parámetros TON y TOF fueron determinados en el tiempo de 2 h, cuando se observa en todos los experimentos que la reacción ha concluido, los valores obtenidos son muy similares; por lo que no se podría determinar el efecto de usar sales como aditivos en este punto.

6.4.2. Caracterización de los productos

Para la caracterización de los productos de reacción se realizó en primer lugar un análisis por RMN y posteriormente cromatografía de gases acoplado a masas, obteniendo el cromatograma de la Figura 22, donde se observa que el producto mayoritario (aproximadamente el 100%) corresponde a un tiempo de retención igual a 5.09 min.

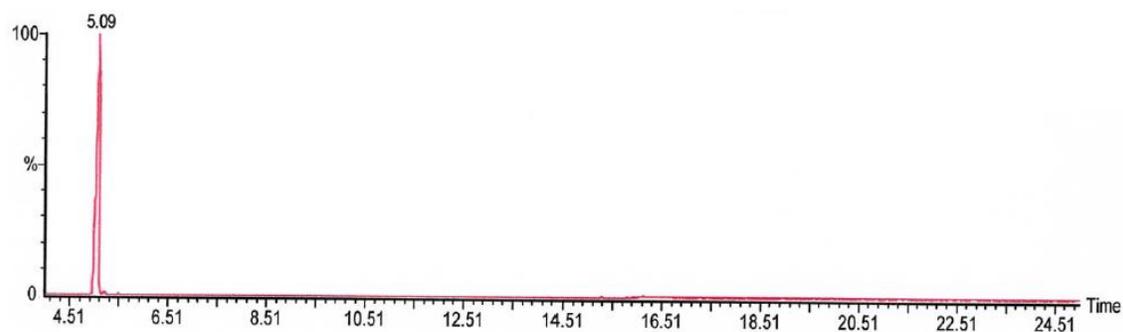


Figura 22. Cromatograma iónico obtenido de los productos de la reacción de transferencia de hidrógeno.

Para la señal del producto mayoritario se obtuvo el espectro de masas de la Figura 23, donde el ion molecular corresponde a una relación $m/z= 122$, mientras que el pico base se encuentra en $m/z= 107$. Una pérdida de 15 unidades está asociada al desprendimiento de un metilo (Pretsch, Bühlmann, & Badertscher, 2009). La distribución isotópica corresponde con lo reportado para 1-feniletanol (Manura & Manura, 2019).

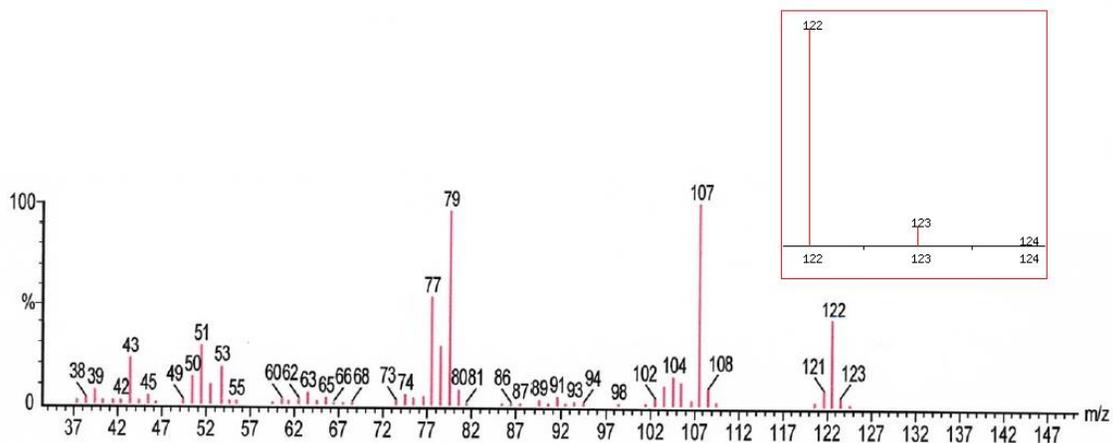


Figura 23. Espectro de masas de la señal en el cromatograma con tiempo de retención 5.09 min. Distribución isotópica de 1-feniletanol.

6.5. ¿Reconocimiento molecular?

En algunos estudios se ha demostrado la formación del complejo M-H como intermediario en la transferencia de hidrógeno (Figura 24) para complejos de iridio (Jiménez, Fernández-Tornos, Pérez-Torrente, Modrego, & Winterle, 2011), (Hillier, Man Lee, Stevens, & Nolan, 2001).

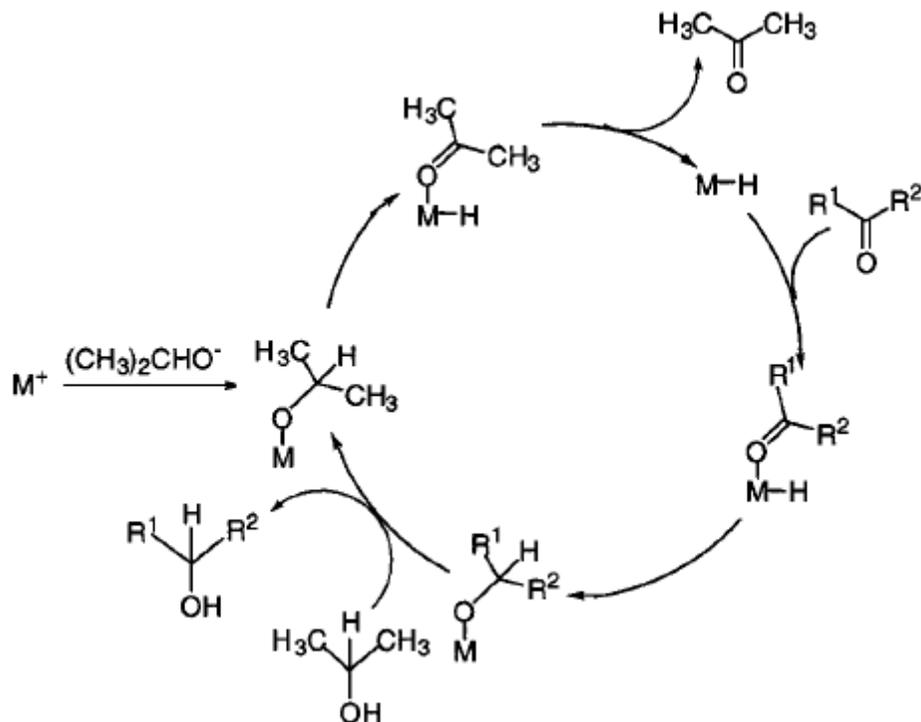


Figura 24. Ciclo catalítico para un mecanismo M-H para una reacción de transferencia de hidrógeno.

De ser nuestro caso, al formarse el complejo M-H a partir del catalizador y el 2-propanol y posteriormente dada la coordinación de la acetofenona, en el caso del compuesto **2** (fluorado), el anillo aromático con flúor del CNH podría interactuar con la densidad electrónica π de la acetofenona en forma atractiva, por lo que en cierta medida podría impedir o retrasar el curso de la reacción. De esta forma se explicaría la disminución en el porcentaje de conversión de éste al compararlo con el catalizador **1**, sin funcionalizar.

En el caso de los compuestos **3** y **4**, suponiendo la formación del complejo intermediario M-H, el sustituyente amida del CNH en el compuesto **4** interactuaría con la acetofenona mediante puentes de hidrógeno, causando el mismo efecto antes mencionado y reflejado en la Tabla 8.

El hecho de que el compuesto **1** (no fluorado) muestre los mejores resultados en todos los ensayos podría deberse a que, al no estar sustituido el bencilo del CNH, no habría interacciones significativas que impidan el avance de reacción. Con la adición de las sales

mejora la actividad, lo que indica que las interacciones anión- π son de tal fuerza que favorecen la movilidad de los sustratos.

7. Conclusiones

Se realizó la reacción de transferencia de hidrógeno entre acetofenona y 2-propanol, catalizada por los compuestos de iridio (I) $[Ir(COD)CNH(PPh_3)]Y$ ($Y = SO_3CF_3$ para **1** y **2**, $Y = BF_4$ para **3** y **4**) donde los *N*-sustituyentes de los ligantes CNH se encuentran funcionalizados con flúor (**2**) y un grupo amida (**4**) y no funcionalizados (**1** y **3**), observándose que todos presentan actividad catalítica frente a dicha reacción, alcanzando un máximo de 99.78% de conversión a un tiempo de 2 h (**1**).

A pesar de que los cuatro compuestos presentan alto avance en la reacción después de transcurrir una hora, se nota una pequeña diferencia al comparar los porcentajes de conversión del compuesto **1** con **2** y **3** con **4**, lo cual indica que el *N* sustituyente de los compuestos **2** y **4** influye débilmente en la actividad de los catalizadores.

Al modificar el medio de reacción añadiendo $NaBF_4$ y $NaB(C_6H_5)_4$ el compuesto **1** tiene una ligera mejora en el porcentaje de conversión así como en los parámetros TON y TOF con respecto a los ensayos sin sales añadidas desde $t = 1$ h, demostrando que las interacciones intermoleculares al añadir cualquiera de estas sales favorecen la conversión rápida del sustrato. Debido a la naturaleza de los aniones de dichas sales y la estructura de **1**, se ha inferido que dichas interacciones son de tipo anión- π .

Sin embargo, para el compuesto **2** la adición de $NaBF_4$ y $NaB(C_6H_5)_4$ no favorece la formación rápida del producto, sino que disminuye el porcentaje de conversión cuando ha transcurrido una hora, lo cual indica que en este caso las interacciones intermoleculares provocan una disminución en la rapidez de la reacción.

Pese a que no puede demostrarse con seguridad que existe reconocimiento molecular en la reacción estudiada, es posible asegurar que la adición de sales con aniones débilmente coordinantes puede modificar las interacciones entre las especies involucradas en la reacción.

8. Alcances y nuevas propuestas

Una vez que se comprobó que los compuestos estudiados son activos catalíticamente en una reacción de transferencia de hidrógeno, y que además se podrían modificar las interacciones sustrato-catalizador mediante la adición de aniones débilmente coordinantes al medio, se podría complementar y continuar esta investigación a través de diferentes vías, develando el ciclo catalítico que siguen estos compuestos, probar su actividad frente a otros sustratos, etc. A continuación, se enlistan una serie de propuestas para la continuación de esta investigación, con base en los resultados obtenidos y en otros estudios similares.

- En primer lugar, dado que los compuestos en estudio presentaron actividad catalítica para la transferencia de hidrógeno, se propondría probarlos con distintos sustratos (cetonas y aldehídos) que produzcan al menos dos moléculas distintas, con el fin de estudiar más a detalle el posible reconocimiento molecular entre catalizador-sustrato.
- Además de las pruebas con diferentes cetonas para el estudio del reconocimiento molecular, se propone un estudio con otras cetonas alifáticas o aromáticas, donde pueda estudiarse el tiempo de conversión óptimo, ya que en algunos casos para compuestos de iridio análogos, reacciones de transferencia de hidrógeno para cetonas alifáticas se completan en 35 min (Saidi & Williams, 2011).
- A pesar de que en otros grupos de investigación se ha buscado el mecanismo de acción de compuestos similares, para inferir sobre el ciclo catalítico de esta reacción particular se propone realizar ensayos de RMN a distintas temperaturas con el fin de conocer y analizar qué especies pueden formarse durante el transcurso de la reacción (DePasquale, Kumar, Zeller, & Papish, 2013).
- Las proporciones catalizador/sustrato/base que se utilizaron en esta investigación son de alguna manera una medida estándar, por lo que ensayos con variaciones en la cantidad de catalizador, buscando las proporciones catalizador/sustrato/base óptimas para un menor gasto con el mejor rendimiento. Se han reportado casos de la misma reacción catalizada por compuestos de iridio donde se usa únicamente 0.001% mol de catalizador (Saidi & Williams, 2011).

9. Referencias

- (AIST), N. I. (2019). *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. Recuperado el 31 de mayo de 2019, de https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_search.cgi
- Albrecht, M., Miecznikowski, J., Samuel, A., Faller, J., & Crabtree, R. (2002). Chelated Iridium (III) Bis-carbene Complexes as Air- Stable Catalysts Transfer Hydrogenation. *Organometallics*, 21(17), 3596-3604.
- Armarego, W., & Perrin, D. (1996). *Purification of Laboratory Chemicals* (4 ed.). London: Butterworth-Heinemann.
- Astruc, D. (2007). *Organometallic Chemistry and Catalysis*. Berlin: Grenoble Science. Springer.
- Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., & Armstrong, F. (2010). *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry* (5 ed.). New York: Oxford University Press.
- Berryman, O., Hof, F., Hynes, M., & Johnson, D. (2006). Anion- π Interaction Augments Halide Binding in Solution. *Chem. Commun.*, 5, 506-508.
- Brown, A. (2005). Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, XXXIX(1).
- Brown, T. (2004). *Química. La Ciencia Central* (9 ed.). México: Pearson Educación.
- Crabtree, R. H. (1997). *Química Organometálica de los Metales de Transición* (15 ed.). (E. V. Peris Fajarnés, Trad.) Castellón de la Plana: Publicaciones de la Universitat Jaume.
- Crabtree, R., Loch, J., Gruet, K., Lee, D.-H., & Borgmann, C. (2000). Substrate Binding and Activation Via Pendant Hydrogen-Bonding Group as An Approach to Biomimetic Homogeneous Catalysis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 600, 7-11.
- Das, S., Brudvig, G., & Crabtree, R. (2007). Molecular Recognition in Homogeneous Transition Metal Catalysis: A Biomimetic Strategy For High Selectivity. *Chem. Commun.*, 413-424. doi:10.1039/b710355g
- de Frémont, P., Marrion, N., & Nolan, S. P. (2009). Carbenes: Synthesis, Properties, and Organometallic Chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*(253), 862-892. doi:10.1016/j.ccr.2008.05.018
- DePasquale, J., Kumar, M., Zeller, M., & Papish, E. T. (2013). Variations on an NHC Theme: Which Features Enhance Catalytic Transfer Hydrogenation with Ruthenium Complexes? *Organometallics*, 32, 966-979. doi:dx.doi.org/10.1021/om300547f
- Duarte Lisci, G. (2019). *Buenas Prácticas de Laboratorio*. Recuperado el 21 de julio de 2019, de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Buenas_practicas_laboratorio_para_previo_1_24234.pdf
- Gillespie, R., Humphreys, D., Baird, N., & Robinson, E. (1990). *Química*. Barcelona: Reverté.

- Glorius, F. (2007). N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis. An Introduction. (F. Glorius, Ed.) *Top. Organomet. Chem.*, 21, 1-20. doi:10.1007/3418_2006_059
- Hill, N. (2019). CANNA. Recuperado el 3 de abril de 2019, de <http://www.canna.es/enzimas>
- Hillier, A., Lee, H., Stevens, E., & Nolan, S. (2001). Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands As Transfer Hydrogenation Catalyst. *Organometallics*, 20(20), 4246-4252.
- Hillier, A., Man Lee, H., Stevens, E., & Nolan, S. (2001). Cationic Iridium Complexes Bearing Imidazol-2-ylidene Ligands as Transfer Hydrogenation Catalysts. *Organometallics*(20), 4246-4252.
- Honeywell. (2018). *Honeywell-Research Chemicals*. Recuperado el 27 de noviembre de 2018, de <https://www.lab-honeywell.com/products/brands/bandj/>
- Huynh, H. (2017). *The Organometallic Chemistry of N-heterocyclic Carbenes*. London: Wiley.
- Ito, J.-i., & Nishiyama, H. (2014). Recent Topics of Transfer Hydrogenation. *Tetrahedron Letters*, 55, 3133-3146. doi:10.1016/j.tetlet.2014.03.140
- James, B. (1979). Hydrogenation Reactions Catalyzed by Transition Metal Complexes. En F. Stone, & R. West (Edits.), *Advances in Organometallic Chemistry. Catalysis and Organic Syntheses* (Vol. 17, págs. 319-406). New York: Academic Press.
- Jenkins, A., Kratochvil, P., Stepto, R., & Suter, U. (1996). Glossary of Basic Terms in Polymer Science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(12), 2287-2311. doi:10.1351/pac199668122287.
- Jiménez, L., & Merchant, H. (2003). *Biología Celular y Molecular*. México: Pearson Educación.
- Jiménez, V., Fernández-Tornos, J., Pérez-Torrente, J., Modrego, F., & Winterle, S. (2011). Iridium (I) Complexes with Hemilabile N-Heterocyclic Carbenes: Efficient and Versatile Transfer Hydrogenation Catalysts. *Organometallics*, 30(20), 5493-5508. doi:dx.doi.org/10.1021/om200747k
- Manura, J., & Manura, D. (2019). *Scientific Instrument Service (SIS)*. Recuperado el 30 de mayo de 2019, de <https://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>
- Martínez Ortiz, M. V. (2018). *Efecto de diferentes sales en la hidrosililación de una cetona ab insaturada con catalizadores de rodio (I) catiónicos con ligantes trifenilfosfina y carbeno N-heterocíclico funcionalizado con un derivado de urea*. México: Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Mascal, M., Armstrong, A., & Bartberger, M. (2002). Anion-Aromatic Bonding: A Case for Anion Reconciliation by pi-Acidic Rings. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(22), 6274-6276.
- Masel, R. I. (2001). *Chemical Kinetics and Catalysis*. New York: Wiley.
- McMurry, J. (2012). *Química Orgánica* (8 ed.). México: Cengage Learning.

- Mirza, K. (2015). *ChemSpider. Search and Share Chemistry*. (Royal Society of Chemistry) Recuperado el 17 de mayo de 2019, de <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7131.html>
- Moeller, T. (1994). *Química Inorgánica*. Barcelona: Reverté.
- Moss, G., Smith, P., & Tavernier, D. (1995). Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactivity Intermediates Based on Structures. *Pure Appl. Chem.*, 67(8-9), 1307-1375.
- Nature, L. F. (2012). *Lecciones de la Naturaleza*. Recuperado el 13 de febrero de 2019, de Biomimetismo: http://www.lessonsfromnature.org/es/index.php?option=com_content&view=article&id=103&Itemid=131
- Neri, E. (2019). *Síntesis y Caracterización de Compuestos de Iridio (I) Catiónicos con Ligantes Carbeno N-Heterocíclicos*. México: Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México (en proceso).
- Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data* (4 ed.). Berlin: Springer.
- Quiñonero, D., Garau, C., Frontera, A., Ballester, P., & Costa, A. (2005). Structure and Binding Energy of Anion- π and Cation- π Complexes: A Comparison of MP2, RI-MP2, DFT, and DF-DFT Methods. *J. Phys. Chem. A.*, 109(20), 4632-4637.
- Reichardt, C. (2004). *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry* (3 ed.). Weinheim: Wiley.
- Rivera, G., & Crabtree, R. (2004). Hydrogen Bonding Ligand Functionality and Catalytic Selectivity in Homogeneous Hydrosilylation of Enones With Rhodium Complexes. *Journal of Molecular Catalysis A*, 222(1-2), 59-73.
- Saidi, O., & Williams, J. (2011). Iridium-Catalyzed Hydrogen Transfer Reactions. En P. Andersson (Ed.), *Topics in Organometallic Chemistry* (Vol. 34, págs. 77-106). New York: Springer.
- Schottel, B., Chifotides, H., & Dunbar, K. (2007). Anion- π interactions. *Chemical Society Reviews*(37), 68-83.
- Sharpe, A. G. (1993). *Química Inorgánica*. Barcelona: Reverté.
- Sigma-Aldrich. (2019). *Sigma-Aldrich is now Merck*. Recuperado el 2 de enero de 2019, de <https://www.sigmaaldrich.com/mexico.html>
- Steinborn, D. (2012). *Fundamentals of Organometallic Catalysis*. Weinheim: Wiley.
- Stone, F., & West, R. (Edits.). (1979). *Advances in Organometallic Chemistry. Catalysis and Organic Syntheses* (Vol. 17). New York: Academic Press.
- Taylor, T., & Hall, M. (1984). Theoretical Comparison Between Nucleophilic and Electrophilic Transition Metal Carbenes Using Generalized Molecular Orbital and Configuration Interaction Methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1576-1584.

- Tyagi, R. (2005). *Organic Reactions. Mechanism with Problems*. New Delhi: Discovery Publishing House.
- Vyboishchikov, S., & Frenking, G. (1998). Structure and Bonding of Low-Valent (Fischer Type) and High-Valent (Schrock Type) Transition Metal Carbene Complexes. *Chemistry European Journal*, 4(8), 1428-1438.
- Yreta, J., & Rivera, G. (2018). Síntesis y Caracterización de Compuestos Organometálicos de Iridio con Ligantes Carbeno N-Heterocíclico. *Memorias de la Sociedad Química de México*(1), 1003-1007.