



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Efecto del disolvente en Hidrosililación de una cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -  
insaturada con catalizadores de rodio y carbenos *N*-heterocíclicos”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

P R E S E N T A:

Barrueta Morales Horacio Marcelo

ASESOR: Dra. MARÍA GUILLERMINA RIVERA MARTÍNEZ

Cuautitlán Izcalli, Estado de México

2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



---

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Por ser el soporte de mi vida y hacerme el hombre que soy y seré, gracias por nunca dejarme solo en este viaje, este trabajo es por y para ustedes.

A la Dra. Guillermina:

Por confiar en mí y enseñarme a amar tanto la Química, por su paciencia y apoyo en todos nuestros proyectos, le estaré inmensamente agradecido.

A la Universidad Nacional Autónoma de México:

Por convertirse en mi segundo hogar donde descubrí mi vocación, crecí y abrí mi mente.

Y al Proyecto PAPIIT (IN216814):

Por su apoyo otorgado para poder realizar este trabajo.

*“La educación autodidacta es, creo firmemente, el único tipo de educación que existe”.*

Isaak Yúdovich Ozímov



## ÍNDICE

<b>A. Abreviaturas</b> .....	3
<b>1. Objetivos</b> .....	4
<b>2. Introducción</b> .....	5
<b>3. Antecedentes</b> .....	7
3.1. Reconocimiento molecular.....	7
3.2. Fuerzas intermoleculares.....	7
3.2.1. Puentes de hidrógeno.....	11
3.3. Disolvente.....	13
3.3.1. Propiedades del disolvente.....	14
3.3.2. Efecto del disolvente.....	15
3.4. Carbenos.....	18
3.4.1. Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos.....	20
3.4.2. Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos y el bloque d.....	22
3.5. Síntesis de los complejos Rh-CNH.....	24
3.6. Catálisis.....	25
3.7. Hidrosililación.....	27
<b>4. Metodología</b> .....	31
4.1. Generalidades.....	31
4.2. Reacción de catálisis.....	32
<b>5. Resultados y Análisis</b> .....	34
5.1. Resultados.....	34
5.1.1. Disolvente metanol.....	35
5.1.2. Disolvente 2-propanol.....	36
5.1.3. Disolvente <i>n</i> -butanol.....	36
5.1.4. Disolvente acetonitrilo.....	37
5.1.5. Disolvente THF.....	37
5.1.6. Disolvente tolueno.....	38
5.2. Análisis global.....	39
5.2.1. Reacción de hidrosililación.....	40
<b>6. Conclusiones</b> .....	46
<b>7. Referencias</b> .....	47
<b>8. Anexo</b> .....	50



## A. ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Por orden de aparición:

THF	Tetrahidrofurano
COD	1,5-Ciclooctadieno
CNH	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
$\mu$	Momento dipolar
$\epsilon$	Constante dieléctrica
$S_N1$	Sustitución Nucleofílica unimolecular
$S_N2$	Sustitución Nucleofílica bimolecular
$S_{Ni}$	Sustitución Nucleofílica intramolecular
$E_1$	Eliminación unimolecular
$E_2$	Eliminación bimolecular
+M/+M	Donadores $\alpha$ -sustituyentes
-M/-M	Atractores $\alpha$ -sustituyentes
-M/+M	Un donador y un atractor $\alpha$ -sustituyente
+M/-	Un donador $\alpha$ -sustituyentes y un espectador
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo de Átomos Rápidos (Fast Atom Bombardment)
$m/z^+$	Relación masa carga
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Resolución (High Performance Liquid Chromatography)
$\sigma$	Desviación estándar
$t_e$	Temperatura de punto de ebullición
$Dq$	Energía de desdoblamiento de campo cristalino
DMSO	Sulfóxido de dimetilo
M.P.	Materia Prima



## 1. OBJETIVOS

### 1.1. Objetivo General

Estudiar el efecto del disolvente en la reacción de hidrosililación homogénea de la 4-fenil-3E-buten-2-ona.

Observar el efecto del grupo urea en el reconocimiento molecular utilizando dos complejos de rodio(I) como catalizadores con ligantes carbeno *N*-heterocíclico, uno funcionalizado con urea y otro sin funcionalizar.

### 1.2. Objetivos Particulares

- Realizar reacciones de hidrosililación catalítica de 4-fenil-3E-buten-2-ona utilizando dos complejos de rodio(I) con ligante carbeno *N*-heterocíclico, uno funcionalizado con urea y otro sin funcionalizar en disolventes con diferente polaridad y constante dieléctrica como metanol, 2-propanol, n-butanol, acetonitrilo, THF y tolueno.
- Realizar un seguimiento de las reacciones mediante resonancia magnética nuclear de protón para evaluar la actividad catalítica.
- Separar los productos del medio de reacción para su análisis por resonancia magnética nuclear, para evaluar la selectividad estereoquímica de las reacciones.

## 2. INTRODUCCIÓN

Como parte del proyecto “Reconocimiento molecular en catálisis”, surge el presente trabajo para estudiar el efecto que presenta el disolvente en la formación de puentes de hidrógeno en la hidrosililación catalítica homogénea de una cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada. Este consiste en emplear catalizadores organometálicos de fórmula general  $[\text{RhCOD}(\text{CNH})\text{PPh}_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$  (COD= 1,5-ciclooctadieno,  $\text{PPh}_3$ = trifenilfosfina, CNH= carbeno *N*-heterocíclico). El catalizador **1** (figura 2.1), con un ligante CNH no funcionalizado, sirve de control en los experimentos. El catalizador **2** (figura 2.1) cuenta con un ligante CNH funcionalizado con un derivado de urea como un grupo donador de hidrógeno para permitir la interacción con sustratos aceptores de hidrógeno, tal como la 4-fenil-3E-buten-2-ona y favorecer el reconocimiento molecular.

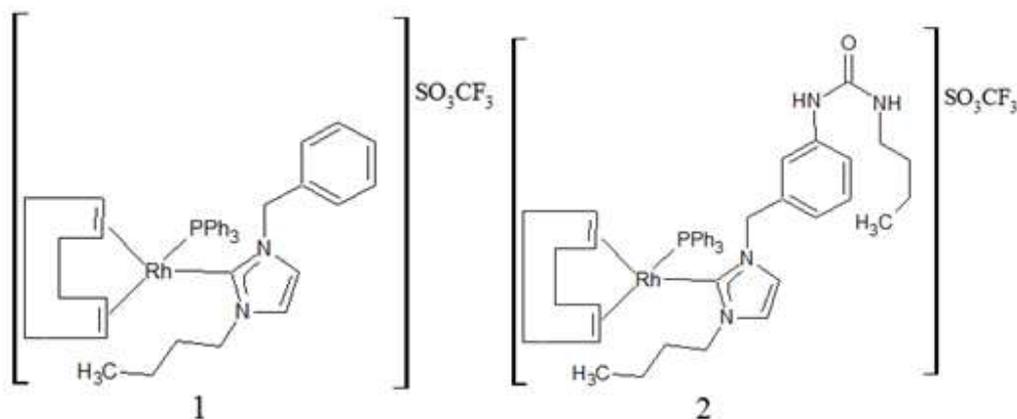


Figura 2.1. Complejos de rodio utilizados como catalizadores.

Con el antecedente de que las fuerzas intermoleculares son afectadas por el medio en el que se desarrollan<sup>[1]</sup>, se plantea el estudio de la reacción de hidrosililación catalítica en diferentes disolventes. Los disolventes seleccionados con base a sus propiedades de momento dipolar y constante dieléctrica son metanol, 2-propanol, n-butanol, acetonitrilo, THF y tolueno. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo en nuestro grupo de investigación en tiempo previo a este trabajo.<sup>[2, 3, 4a]</sup>



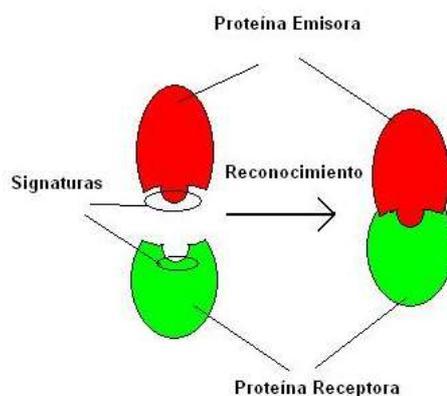
Los resultados previos obtenidos para la realización de este trabajo fueron presentados en dos foros nacionales:

1. 7° Encuentro de Química Inorgánica (EQI), 2015. Con la presentación en formato de cartel estudiantil titulado *“Síntesis y Actividad Catalítica de un compuesto de rodio(I) con trifenilfosfina y un carbeno N-heterocíclico funcionalizado con urea como ligantes”*. H. M. Barraeta, M. G. Rivera. Saltillo, Coahuila.<sup>[4b]</sup>
2. 51° Congreso Mexicano de Química, 2016. Presentando el trabajo estudiantil en modalidad de cartel titulado *“Efecto del disolvente en la reacción de hidrosililación de una cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada con catalizadores de rodio(I) con carbenos N-heterocíclicos y trifenilfosfina como ligantes”*. Sociedad Química de México (SQM). H. M. Barraeta, M. G. Rivera. Pachuca de Soto, Hidalgo.<sup>[4c]</sup>

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Reconocimiento molecular

El reconocimiento molecular es el conjunto de fenómenos controlados por interacciones específicas y de naturaleza no covalente de las entidades químicas, en donde se reconocen dentro de un ambiente químico complejo.<sup>[5]</sup> El reconocimiento molecular, comúnmente utilizado en la química de las especies biológicas, está inspirado en procesos de la naturaleza como el mecanismo de respiración o reacciones enzimáticas, entre otros, donde el reconocimiento molecular permite explicar el mecanismo de la reacción (**Diagrama 3.1**).



**Diagrama 3.1.** Ejemplo del reconocimiento molecular en una reacción enzimática.

El reconocimiento molecular está basado en fuerzas intermoleculares tales como: Van der Waals, electrostáticas y puentes de hidrógeno, interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , entre otras.

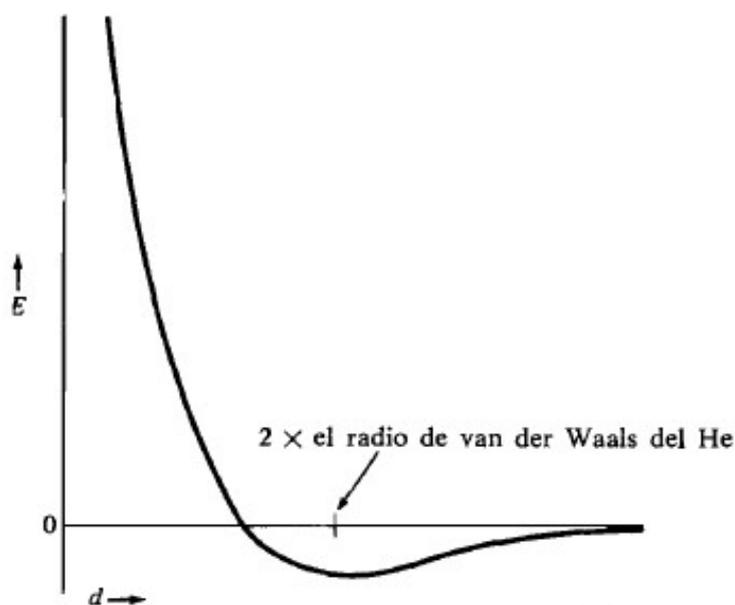
Es conocido que la formación de puentes de hidrógeno es sensible al medio,<sup>[3]</sup> por lo que una manera de buscar reconocimiento molecular entre moléculas organometálicas y orgánicas es combinando tanto las propiedades de los metales como de los puentes de hidrógeno; por ejemplo, los sitios activos de las metaloenzimas muestran generalmente interacciones de puente de hidrógeno, las cuales mejoran las propiedades de los complejos metálicos.<sup>[6]</sup> De igual manera, es interesante que los metales de transición y su primera esfera de coordinación tienen una alta influencia en los puentes de hidrógeno ya que sus ligandos al contar con hidrógenos ácidos pueden mejorar las propiedades de éstos;<sup>[7]</sup> por lo que la combinación de estas interacciones (metales de transición-puentes de hidrógeno) se ha vuelto relevante en varias áreas de la química. Es importante mencionar que el reconocimiento molecular ha sido ampliamente aplicado en sensores,



química supramolecular, bioinorgánica, medicina, fotoquímica, etc.,<sup>[8]</sup> pero poco en catálisis, de ahí la importancia de contribuir con el avance del conocimiento en esta área.

### 3.2. Fuerzas intermoleculares

Las propiedades físicas de las moléculas, incluyendo a los disolventes, como el estado de agregación, punto de fusión, punto de ebullición, solubilidad, etc., tienen su origen en las fuerzas de atracción que se establecen entre las moléculas.<sup>[9]</sup> Para comprender todas estas fuerzas de atracción es necesario entender qué son las *fuerzas intermoleculares*: Estas existen en los gases, líquidos y sólidos;<sup>[10]</sup> en el caso de los gases, se sabe que ocasionan el llamado comportamiento real de los gases y su licuación, suelen denominarse fuerzas de *Van der Waals*.<sup>[11]</sup> Si consideramos dos átomos de helio a una distancia tal que a medida que se alejan, la energía de sus interacciones tiende a cero (**gráfica 3.1**), mientras que al acercarse, la energía decrece primero y después crece rápidamente.<sup>[12]</sup>

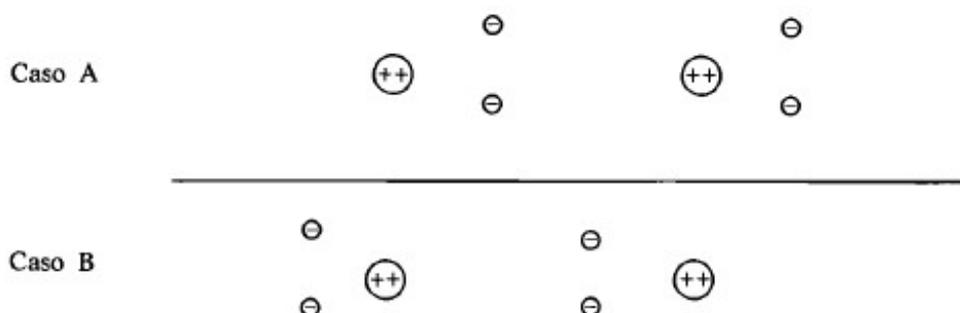


**Gráfica 3.1.** Energía de dos átomos de helio en función de la distancia entre ellos.<sup>[12]</sup>

El descenso de energía a distancias relativamente largas se denomina *atracción de Van der Waals*. Es el resultado de la correlación entre los movimientos de los electrones de un átomo respecto a los de otros átomos. Como indica la **figura 3.1**, Si, por ejemplo, los electrones del átomo de la izquierda están entre dos átomos, los electrones del átomo de



la derecha tendrán a colocarse a la derecha del núcleo (caso A). Cuando los electrones del átomo de la izquierda estén a la izquierda del núcleo, los electrones del átomo de la derecha tienden a situarse entre los núcleos (caso B). Los electrones siempre están en movimiento, pero la idea fundamental consiste en que los movimientos de los electrones de un átomo no son independientes de los movimientos de los electrones de otro átomo. Los movimientos se correlacionan de tal modo que los electrones de un átomo están por término medio más cerca del núcleo del segundo átomo que de los electrones del mismo. De este modo, las atracciones de los electrones por el núcleo son mayores que las repulsiones (núcleo-núcleo y electrón-electrón), y los átomos tienden a acercarse hasta una distancia correspondiente al mínimo de energía. Esta distancia se denomina *distancia de Van der Waals* y es la suma de los *radios de Van der Waals* de los átomos. Si el acercamiento de los átomos de helio va más allá de la distancia del mínimo de energía, sus nubes electrónicas penetran seriamente entre sí; ambas tratan de ocupar el mismo espacio al mismo tiempo produciendo una repulsión electrostática llamada *repulsión de Van der Waals*.<sup>[12]</sup>



**Figura 3.1.** Representación de la correlación de los movimientos electrónicos que produce la *atracción de Van der Waals*.<sup>[12]</sup>

Las únicas fuerzas intermoleculares entre átomos tales como las de los gases nobles y entre moléculas apolares, como las de los hidrocarburos, son las *fuerzas de Van der Waals*. Cuanto más grande sea la molécula más electrones tendrá, más polarizable será y más importancia tendrán las *fuerzas de Van der Waals*. Se denomina *polarizabilidad* a la facilidad de deformación de una nube electrónica por un campo eléctrico. En la **gráfica 3.1**, se atribuye la polarizabilidad al descenso de energía en el mínimo de la curva, por lo que cuanto más fuertes son las fuerzas de dispersión (fuerzas de Van der Waals), más polarizable será la molécula y más bajo es el mínimo de energía. La intensidad de las fuerzas de dispersión también depende de la forma de la molécula, los electrones de las moléculas alargadas se desplazarán más fácilmente que los de las moléculas pequeñas, compactas y simétricas, por lo que entre más larga sea la molécula más polarizable será,



más juntas estarán las moléculas debido a las *fuerzas de Van der Waals* y mayor será el punto de ebullición. Además, los átomos grandes son más polarizables que los pequeños, debido a que tienen más electrones y los electrones exteriores no están muy fuertemente atraídos al núcleo. Por otro lado, los electrones de enlace son menos polarizables que los de los pares no compartidos; por consiguiente, las moléculas con oxígeno o nitrógeno son más polarizables que las que contienen solo átomos de carbono e hidrógeno, las moléculas con átomos todavía mayores, como el azufre o el bromo, son mucho más polarizables.<sup>[12]</sup>

Actualmente se admite que las fuerzas de Van der Waals son de carácter electrostático y existen tres tipos:<sup>[13]</sup>

☒ Fuerzas intermoleculares de orientación (o de Keeson).

En 1921, Keeson señaló que las moléculas polares ( $\mu$  permanente) tienden a orientarse por sí mismas, de manera que los polos de signo contrario de moléculas contiguas se sitúen lo más próximo posible, estos dipolos moleculares se atraen entre sí mediante fuerzas electrostáticas **dipolo-dipolo** que se extienden a todo el sistema, un ejemplo son las moléculas de  $\text{SO}_2$  y  $\text{CO}$ .

☒ Fuerzas intermoleculares de inducción (o de Debye).

Debye (1920) para explicar las interacciones atractivas entre moléculas que no poseen un momento dipolar permanente con una molécula que sí, supone que una molécula polar puede inducir un dipolo en otra molécula no polar (**dipolo-dipolo inducido**), la cual se puede polarizar, esta fuerza explica la solubilidad de algunos gases, como el  $\text{Cl}_2$ , no polares en líquidos polares.

☒ Fuerzas intermoleculares de dispersión nuclear (o de London).

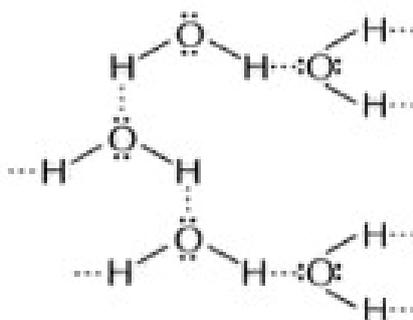
Para demostrar la existencia de fuerzas cohesivas entre moléculas no polares o moléculas mononucleares (**dipolo instantáneo-dipolo inducido**) como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Br}_2$ ; London, en 1930, planteó que en el átomo los electrones de valencia se mueven alrededor del núcleo constantemente, como consecuencia de este movimiento las posiciones relativas de los electrones respecto al núcleo varían en función del tiempo, de tal manera que en un instante determinado pueden coincidir los centros de carga positivas y negativas, y al siguiente instante no, generando un dipolo; la polaridad de este dipolo cambiará rápidamente, puesto que cambian con este las posiciones relativas de los electrones respecto al núcleo.



Aunado a lo anterior, existen otros tipos de fuerzas intermoleculares de tipo electrostático, las cuales involucran iones y son importantes para explicar la existencia de líquidos iónicos y la solubilidad de sólidos iónicos en disolventes orgánicos polares y no polares. Las fuerzas **ion-dipolo** existen ya que una molécula polar, que tiene un momento dipolar permanente, interactúa con la carga del ion, como la disolución de NaCl en H<sub>2</sub>O. Mientras que el tipo **ion-dipolo inducido**, aunque parecido al anterior, para inducir el dipolo en la molécula no polar es necesario el campo electrostático del ion, por ejemplo, la existencia del ion I<sub>3</sub><sup>-</sup>, que se produce a partir de la interacción entre I<sub>2</sub> y el ion I<sup>-</sup>.

### 3.2.1. Puentes de hidrógeno

Existe otro tipo de fuerza intermolecular no definida como *fuerza de Van der Waals*, los puentes de hidrógeno. Por definición un puente de hidrógeno es cuando un átomo de hidrógeno, unido por un enlace covalente a un átomo más electronegativo (F, O, N, etc.), forma un segundo “enlace” con un par de electrones no compartido de otro átomo de mayor electronegatividad también, de manera intramolecular o intermolecular (**figura 3.2**).<sup>[9]</sup> Los líquidos que poseen grupos hidroxilo(-OH) u otros grupos con un átomo de hidrógeno unido a un átomo X de mayor electronegatividad, están fuertemente asociados, por lo que tienen puntos de fusión anormales. Esta observación conduce a pensar que existen otro tipo de fuerzas, además de las fuerzas de *Van der Waals* o fuerzas electrostáticas. En la molécula de agua se observan principalmente este tipo de interacciones dipolo-dipolo, pero existe otro tipo de fuerza llamada enlace o *puente de hidrógeno*, caracterizado por una divalencia coordinativa del átomo de hidrógeno.<sup>[3]</sup>



**Figura 3.2.** Puentes de hidrógeno (señalados con líneas punteadas) en la molécula de agua.<sup>[9]</sup>

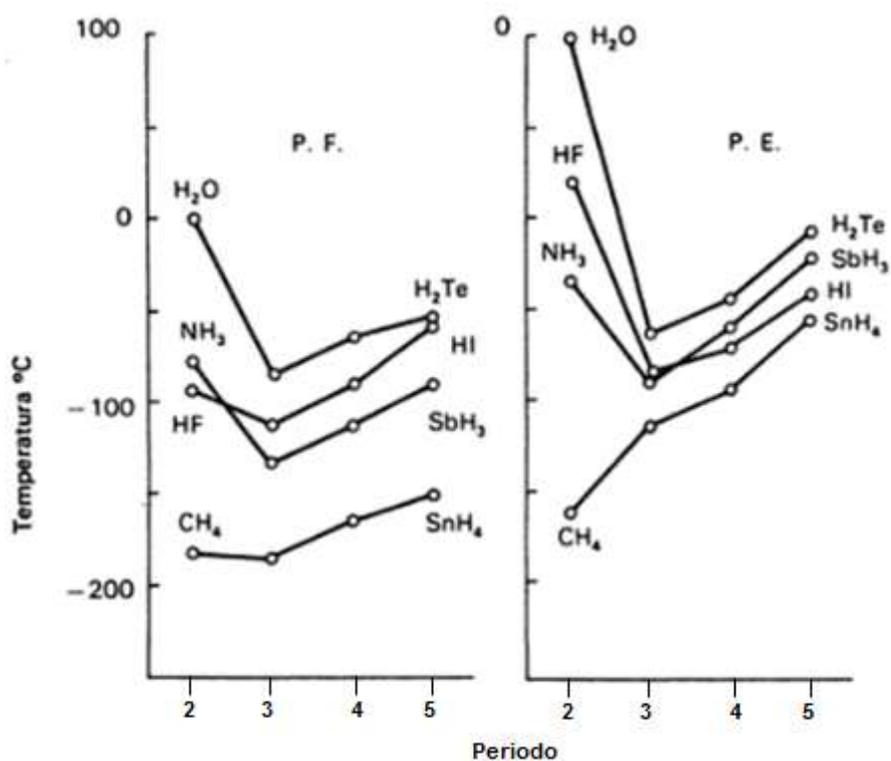
El concepto de puente de hidrógeno fue introducido en 1919 por Huggins,<sup>[3]</sup> la energía de este enlace está comprendida entre 8 y 42 KJ/mol, mucho menor que la correspondiente a un enlace covalente(160-400 KJ/mol), pero considerablemente mayor que la de fuerzas de Van der Waals(3-4 KJ/mol).<sup>[10]</sup> La gran fuerza del puente de hidrógeno se debe en parte al



tamaño pequeño del átomo de hidrógeno relativo al átomo que se enlaza, lo cual permite una aproximación mayor a otro al dipolo cercano.<sup>[3]</sup>

Los donadores de par de electrones más importantes son el oxígeno de los alcoholes, éteres y compuestos carbonílicos, así como el átomo de nitrógeno en las aminas y *N*-heterociclos. En cambio, los grupos hidroxilo, amino, carboxilo y amidas son los grupos donadores de hidrógeno más importantes. Los puentes de hidrógeno más fuertes son formados por los pares F-H---F, O-H---O, O-H---N y N-H---O; medianamente por N-H---N, S-H---N y S-H---O; y los más débiles por Cl<sub>2</sub>C-H---O y Cl<sub>2</sub>C-H---N. El sistema *pi* de los compuestos aromáticos, alquenos y alquinos puede incluso funcionar como aceptor de hidrógeno débil.<sup>[3]</sup>

Un ejemplo que demuestra el efecto de los puentes de hidrógeno se da en los compuestos que forma el hidrógeno con los elementos del bloque *p* de la tabla periódica. Se observa que la variación de los puntos de fusión y ebullición está relacionada con la intensidad de las fuerzas intermoleculares y la existencia de los puentes de hidrógeno (**gráfica 3.2**). Así, los puntos de fusión y ebullición aumentan al incrementar el tamaño de la molécula, debido a que las fuerzas de van der Waals predominan, excepto para las moléculas HF, H<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub>, en donde la existencia de puentes de hidrógeno aumenta la fuerza de las interacciones intermoleculares, aumentando sus puntos de ebullición.<sup>[10]</sup>



Gráfica 3.2. Punto de fusión (P.F.) y ebullición (P.E.) de hidruros volátiles.<sup>[10]</sup>



### 3.3. Disolvente

En un sentido estricto, el disolvente es el componente en exceso en comparación con las demás moléculas (soluto(s)) que se encuentran en una disolución. Desde un punto de vista microscópico, un disolvente es un medio discontinuo que consiste en la individual y mutua interacción de las moléculas del disolvente, caracterizado por sus propiedades moleculares como: el *momento dipolar* ( $\mu$ ), la polarizabilidad electrónica, la *constante dieléctrica* ( $\epsilon$ ), la capacidad donadora o aceptora de hidrógeno y la capacidad donadora o aceptora de par de electrones. De acuerdo con todas estas interacciones entre el disolvente y el soluto, existen disolventes altamente estructurados (como el agua, con puentes de hidrógeno fuertemente dirigidos que forman redes intermoleculares con cavidades) y disolventes menos estructurados (como los hidrocarburos con fuerzas de dispersión débiles), formando una clasificación de estos debido a las interacciones disolvente/soluto.<sup>[3]</sup>

A. J. Parker (1962) clasificó los disolventes en tres grupos principales acorde a sus interacciones específicas con los aniones y cationes: Los *disolventes apolares apróticos*, caracterizados por su baja permisividad ( $\epsilon$ ), bajo momento dipolar ( $\mu$ ) y su incapacidad de actuar como un donador de hidrógeno, como los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados halogenados, aminas terciarias, etc.; los *disolventes apróticos polares*, que poseen una permisividad relativa, un momento dipolar medible y aunque no generan puentes de hidrógeno son buenos donadores de par de electrones, por lo que pueden solvatar a los iones debido a la presencia de su par de electrones, como la acetona, acetonitrilo, benzonitrilo, nitrobenceno, etc.; y los *disolventes próticos*, que contienen átomos de hidrógeno unidos a elementos de más alto valor electronegativo (F, N, O y S), por lo que son excelentes donadores de hidrógeno, como el agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, amidas primarias, etc.<sup>[3]</sup> El disolvente juega un papel muy importante dentro de la reacción química, dependiendo de los requerimientos de los solutos y no solo como el medio donde se contienen los reactivos. Estas propiedades físicas se observan en la **tabla 3.1** de los disolventes que se estudian en el presente trabajo.

**Tabla 3.1.** Constantes físicas importantes de los disolventes empleados.

Disolvente	$\epsilon$ <sup>[3]</sup>	$\mu$ ( $10^{-30}/\text{Cm}$ ) <sup>[3]</sup>	$t_{bp}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[3]</sup>
Metanol	32.66	5.9	64.5
n-butanol	17.51	5.8	117.7
2-propanol	19.92	5.5	82.2
Acetonitrilo	35.94	13.0	81.6
Tolueno	2.38	1.0	110.6

$\epsilon$ : Constante dieléctrica;  $\mu$ : Momento dipolar;  $t_{bp}$ : Temperatura de punto de ebullición.



### 3.3.1. Propiedades del disolvente

Las propiedades moleculares de los disolventes son las que propician su reactividad cuando se encuentra en un ambiente reactivo, conforme a sus características tendrán, o no, la capacidad de interactuar con los solutos en el medio químico. Estas propiedades se explican a continuación:

#### ⊞ Momento dipolar ( $\mu$ )

Se llama *dipolo eléctrico* a un sistema formado por dos cargas iguales y de signos opuestos ( $q+$  y  $q-$ ), separadas por una distancia  $r$ , (**Ecuación 1**). A todo dipolo eléctrico se le asocia un vector, denominado *momento dipolar* ( $\mu$ ).<sup>[14]</sup>

$$\mu = q_{\mp} \cdot r \quad (\text{Ecuación 1})$$

Todo enlace entre átomos de distinta electronegatividad tiene asociado un momento dipolar, por ejemplo, los dos enlaces O-H de la molécula de agua son polares debido a la diferencia de electronegatividad del oxígeno y del hidrógeno. Los dos vectores de momento dipolar de ambos enlaces se encuentran dirigidos hacia el oxígeno y a lo largo del enlace que une ambos átomos, formando un ángulo de  $104.5^\circ$ , además de los dos pares de electrones libres en el átomo de oxígeno. La suma de los vectores da una resultante no nula que constituye el momento dipolar total de la molécula, por lo que el agua es polar; el carácter polar de esta molécula, además de su alta constante dieléctrica, consecuencia de los puentes de hidrógeno que forma, son los responsables de su gran poder como disolvente. Además, al conocer el momento dipolar se puede predecir, con sus excepciones, que los compuestos con momento dipolar permanente ebullicarán a temperaturas más altas que los que tengan un valor de momento dipolar menor.<sup>[14]</sup>

#### ⊞ Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )

En disoluciones no muy diluidas, la distancia media de los iones es relativamente corta, sin embargo, entre los iones existe el disolvente, de modo que las fuerzas de Coulomb que actúan entre ellos no son las que existirían en el vacío, sino considerablemente menores, esta fuerza de oposición se llama *constante dieléctrica*. Si  $Z^+$  es la carga de un catión y  $Z^-$  la de un anión, que se encontrasen en una disolución a una distancia  $d$ , en un medio  $\epsilon$ , la fuerza de atracción entre ellos sería:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z_+Z_-}{d^2} \right) \quad (\text{Ecuación 2})$$

$\epsilon$  = constante dieléctrica del disolvente.



De acuerdo con esta ecuación, la fuerza atractiva entre los iones de carga distinta en el medio es  $\epsilon$  veces menor, considerando que  $\epsilon=1$  es el valor en el vacío.<sup>[10]</sup>

En disolventes polares, como el agua, el alto la constante dieléctrica(78.5) es el efecto de la orientación de los dipolos de la molécula del disolvente por el campo eléctrico de los iones, ya que un ion negativo inmerso en un disolvente polar, atrae la parte positiva del dipolo del disolvente y viceversa, creando así, un campo eléctrico opuesto al de los iones, fenómeno llamado solvatación, por lo que el momento dipolar y la constante dieléctrica son propiedades relacionadas e importantes en las propiedades de los disolventes,<sup>[10]</sup> son parámetros de la polaridad de los disolventes y miden la capacidad relativa de una sustancia para inferir con la atracción entre cargas de signo opuesto. Los disolventes muy polares, de constante dieléctrica elevada como el agua, disuelven una buena parte de las sales iónicas y moléculas polares, mientras que los disolventes no polares, disuelven principalmente moléculas apolares, sin pares de electrones libres, voluminosas y sin carga, las cuales generalmente tienen constantes dieléctricas y momentos dipolares muy bajos o nulos.<sup>[15]</sup>

#### 3.4.2. Efecto del disolvente

La influencia de los disolventes en las reacciones químicas se observó por primera vez en 1862 por Berthelot y Pèan de Saint-Gilles con sus estudios sobre la esterificación de ácido acético en etanol. Estudios posteriores de N. Menshutkin en 1890 sobre reacciones entre líquidos, específicamente la cuaternización de trietilamina con yodoetano, en 23 diferentes solventes, demostró la influencia del disolvente a partir de sus propiedades físicas. Hay, en un principio, dos maneras en la cual el disolvente puede afectar la velocidad de una reacción homogénea, a través de los efectos *estáticos* y *dinámicos* del disolvente.<sup>[3]</sup>

La influencia *estática* en la velocidad de reacción puede ser comprendida en términos de la teoría de estado de transición. De acuerdo con esta teoría, los disolventes pueden cambiar la energía de activación de Gibbs (como también la entropía de activación, la entalpía de activación y los volúmenes de activación) por un diferencial de solvatación de los reactivos y el complejo activado formado; por ejemplo, un cambio de solo 8.4 kJ/mol (2 kcal/mol) en la barrera de activación del complejo activado puede alterar la velocidad de reacción en un cuarto de temperatura por un factor de 31. Cuando el reactante procede al estado de transición, las moléculas del disolvente se orientan para estabilizar el estado de transición. Este diferencial de solvatación del disolvente cuando esta frente al reactante y frente al estado de transición requiere una relajación reorientacional, es decir,



de la orientación del estado de transición de vuelta hacia la orientación del estado fundamental. Por lo que se asume que la relajación reorientacional requerida de las moléculas del disolvente durante el proceso de activación es suficientemente rápido y que el complejo activado está dentro de un equilibrio térmico con el disolvente debido a las frecuentes colisiones del sistema reactivo con las moléculas cercanas del disolvente.<sup>[3]</sup>

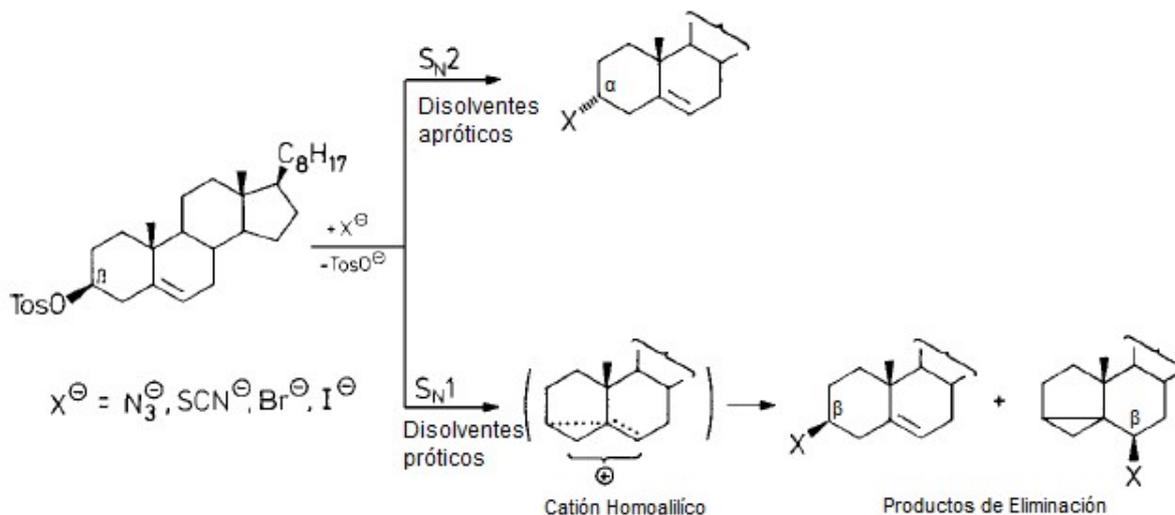
Esta hipótesis de equilibrio es, sin embargo, no necesariamente válida para reacciones químicas rápidas. Aquí es donde entran los efectos *dinámicos* del disolvente; para las reacciones de barrera de activación amplia, con disolventes polares y de relajación lenta, puede producirse un desequilibrio del complejo activado y la reorientación del disolvente puede influir en la velocidad de reacción. En el caso de estos disolventes, de relajación lenta, pueden existir contribuciones dinámicas significativas que experimentalmente determinan parámetros de activación, los cuales están completamente ausentes en la teoría de estado de transición convencional. En el caso extremo, la reorientación del disolvente se convierte en una limitante de velocidad y falla la teoría de estado de transición. En esta situación, las constantes de velocidad dependerán de la dinámica del disolvente, y lo que varíe con la fricción, así como de algunos otros parámetros del disolvente como: densidad, presión interna o viscosidad. Mientras que, por el lado contrario, aquellas reacciones con barreras de activación angostas y disolventes con momento dipolar bajo y relajación rápida, la velocidad de reacción ha sido lo bastante bien descrita por la teoría de estado de transición. Actualmente, parece difícil separar cuantitativamente la influencia del efecto estático y dinámico del disolvente en la velocidad de reacción, a pesar del primer tratamiento teórico de tales efectos dinámicos del disolvente estudiado por Kramers en 1940.<sup>[3]</sup>

Cuando se consideran únicamente interacciones electrostáticas en una solvatación no específica, el disolvente puede ser considerado como un medio isotrópico, con permitividad relativa  $\epsilon$ , y los reactivos son caracterizados por magnitud y distribución de carga en la molécula. Sin embargo, un análisis del efecto del disolvente muestra que no solo la solvatación no específica causada por fuerzas electrostáticas y de dispersión debe ser considerada, sino también la solvatación específica causada por puentes de hidrógeno y la complejación por donadores o aceptores de par de electrones influyen en la reacción. La cinética para cualquier reacción, en particular en un disolvente, estará determinada por el tipo de solvatación predominante para esa reacción.<sup>[3]</sup>

Sin importar el tipo de reacción, el disolvente siempre va a influir en su velocidad, pero existe otro modo en que los disolventes modifican la reacción, cuando existe la isomería en los productos obtenidos, específicamente la estereoisomería. Se debe enfatizar que rutas alternas de una reacción pueden ser provocadas por diferencias muy pequeñas en la

energía de activación de Gibbs, se requiere menos de 12 kJ/mol (3 kcal/mol) de energía de activación para cambiar la proporción de 90:10 a 10:90 en una mezcla de productos, y la sensibilidad de esta proporción puede ser explotada con la apropiada elección del medio de reacción.<sup>[3]</sup>

La estereoquímica de una reacción de sustitución nucleofílica en un carbono saturado es una función del mecanismo de reacción ( $S_N1$ ,  $S_N2$  o  $S_Ni$ ), el cual, puede depender de la naturaleza del disolvente. De hecho, en contraste a los disolventes apróticos, que no forman puentes de hidrógeno, los disolventes próticos disminuyen la naturaleza nucleofílica de aniones y simultáneamente favorece la ionización de enlaces polarizados, haciendo posible el desplazar la reacción hacia cualquiera de los dos tipos  $S_N1$  o  $S_N2$ . Un ejemplo notable se encuentra en el **esquema 3.1**. La sustitución nucleofílica del tosilato de colesterilo (ToS) en disolventes apróticos produce preferentemente el derivado  $3\alpha$ ; mientras que en disolventes próticos, una mezcla de los derivados  $3\beta$  y 3,5-ciclo- $6\beta$  se forman, correspondientes a un mecanismo  $S_N1$  con la formación inicial de un ion carbénico homoalílico. Sin embargo, un cambio de disolvente prótico a aprótico nunca resulta en una completa supresión de la ruta  $S_N1$ .<sup>[3]</sup>

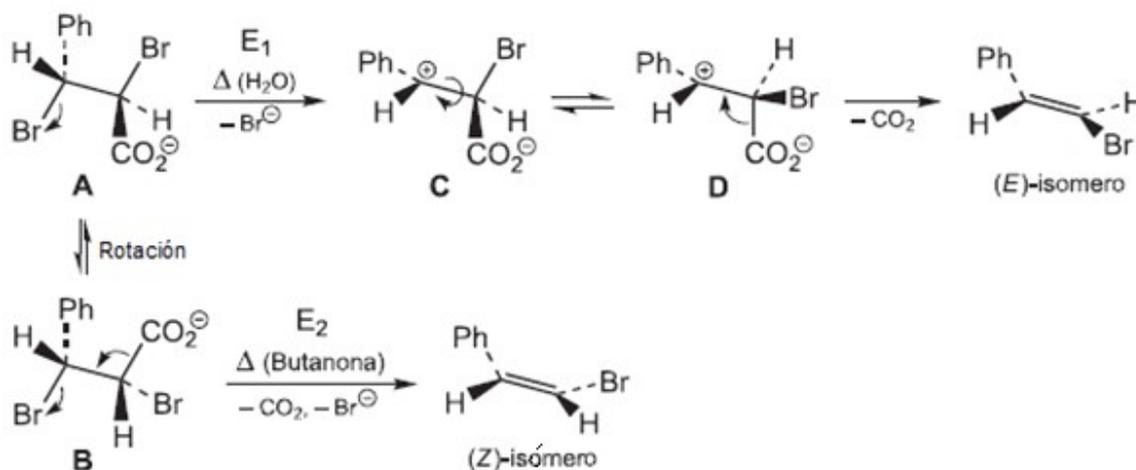


**Esquema 3.1.** Efecto del disolvente en la sustitución nucleofílica del tosilato de colesterilo.<sup>[3]</sup>

Un mecanismo “intermediario” en  $S_N2$  fue propuesto como resultado de la consideración de la dependencia de solvólisis de  $S_N1/S_N2$  en disolventes electrofílicos, aceptores de par de electrones, y nucleofílicos, donadores de par de electrones.<sup>[3]</sup>

Otro ejemplo es la competencia dependiente del disolvente entre las reacciones de  $\beta$ -eliminación  $E_1$  y  $E_2$ . En el **esquema 3.2** se muestra la termólisis de una sal de potasio del

ácido 2,3-dibromo-1-fenilpropanóico (**A**). En disolventes polares, como el agua, se obtiene el isómero E del 1-bromo-2-fenileno, dióxido de carbono y bromuro de potasio; mientras que, en disolventes de intermedia o baja polaridad, como butanona, se produce el isómero Z.<sup>[3]</sup>



Esquema 3.2. Efecto del disolvente en la  $\beta$ -eliminación del ácido 2,3-dibromo-1-fenilpropanóico.<sup>[3]</sup>

### 3.5. Carbenos

Los carbenos son carbonos neutros divalentes con seis electrones en su capa de valencia (**figura 3.3**). La asunción de estas especies fue postulada como intermediarios de reacción en un contexto orgánico en 1855, por Geuther y Hermann<sup>[16]</sup>.

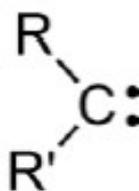


Figura 3.3. Representación de un carbeno.<sup>[17]</sup>

En 1900 Gomberg caracterizó la primer especie carbénica estable, el clorotrifenilmetileno (**figura 3.4**), abriendo el panorama hacia la química de coordinación por su interacción con el metal al que pueda estar enlazado y su capacidad de funcionar como electrófilo o nucleófilo.<sup>[17]</sup>

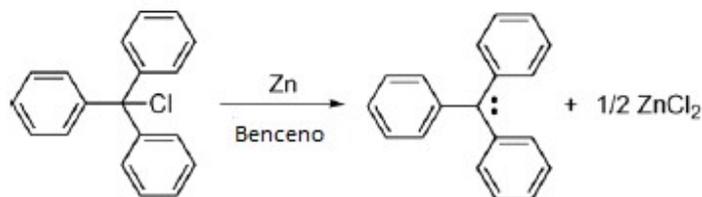


Figura 3.4. Formación de la primera especie carbénica estable.<sup>[17]</sup>

Hacia la década de los 20's la búsqueda y caracterización de estas especies creció rápidamente, así como su uso en la química orgánica,<sup>[17]</sup> por lo que este tipo de entidades químicas fueron todo un descubrimiento y generaron numerosas interrogantes teóricas y experimentales. En 1951 Pople y Lennard-Jones<sup>[17]</sup> utilizaron mecanismos cuánticos para determinar la geometría molecular y propiedades de estas especies; utilizando como referencia el metileno, propusieron dos formas de estados electrónicos de espín, uno de tipo singulete donde su geometría era trigonal, y el otro de tipo triplete con geometría lineal (**figura 3.5**), pero no pudieron determinar cuál de los dos era el de más baja energía. No fue hasta 1968, cuando Hoffmann<sup>[18]</sup> determinó el mínimo de energía contenido en los dos estados electrónicos de espín del metileno, además sugiere que el estado singulete podría estar favorecido por el traslape entre los orbitales  $\pi$  del carbeno y sus  $\alpha$ -sustituyentes; esto propició que durante las siguientes dos décadas numerosos trabajos con cálculos cuánticos fueran publicados acerca de la geometría y propiedades del metileno y sus análogos.

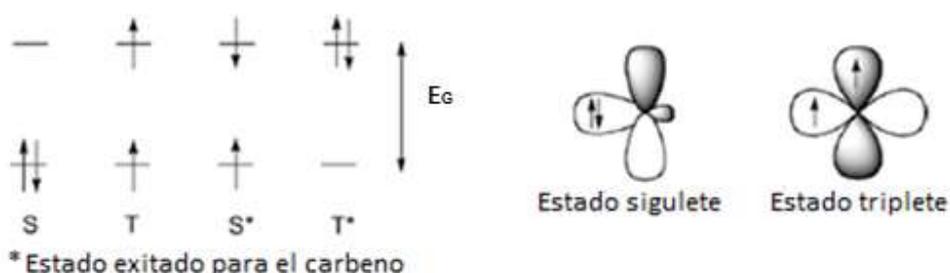


Figura 3.5. Estados electrónicos de un carbeno.<sup>[17]</sup>

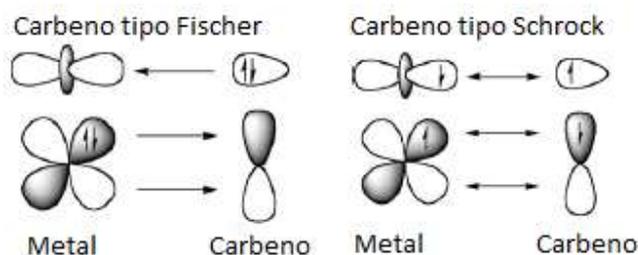
La mayoría de los carbenos triplete son difíciles de aislar y son muy reactivos por su comportamiento dirradical.<sup>[19]</sup> En cambio los carbenos singulete son estabilizados por sus  $\alpha$ -sustituyentes (efecto inductivo) y su deslocalización electrónica (efecto resonante),<sup>[20,21]</sup> gracias a estas características, el carbeno singulete se puede clasificar en cinco categorías: +M/+M, -M/-M, -M/+M, +M/- (M=  $\alpha$ -sustituyente) y los recientemente aislados ciclopropenilidenos aromáticos.<sup>[22-24]</sup> Los  $\alpha$ -sustituyentes en el caso de +M/+M son grupos

electrodonadores, como en el caso de los CNH utilizados en el presente trabajo. Estos grupos donan densidad electrónica al orbital  $p$  vacío del carbeno para estabilizarlo, generalmente tienen una geometría angular.<sup>[21]</sup> Particularmente, estos carbenos son estables en solución o en estado sólido a temperatura ambiente y son preparados generalmente *in situ*.<sup>[22]</sup>

Los carbenos de tipo  $-M/-M$  contienen  $\alpha$ -sustituyentes electroattractores, generalmente la molécula tiene una geometría lineal, esta se estabiliza por que el carbeno dona densidad electrónica de su orbital  $p$  lleno al orbital  $p$  vacío de los sustituyentes. Los tipo  $-M/+M$  son carbenos la cuales tienen sustituyentes tanto electrodonadores como electroattractores, son estabilizados simultáneamente por un sustituyente que dona densidad electrónica al orbital  $p$  vacío del carbeno y una donación de densidad electrónica, más débil, por parte del carbeno al orbital  $p$  vacío del sustituyente electroattractor, generando un efecto llamado *pull-push*. La categoría  $+M/-$  son carbenos que contienen un  $\alpha$ -sustituyente electrodonador y un segundo sustituyente que funciona como espectador, habitualmente son nucleófilos.<sup>[17]</sup>

### 3.5.1. Carbenos $N$ -Heterocíclicos

De acuerdo con la manera en que los carbenos se unen a los metales existen dos tipos. Primero los carbenos de Fischer, los cuales se encuentran estabilizados porque están unidos a heteroátomos (N, O, S, etc.), forman enlaces predominantemente del carbeno al metal como un  $\alpha$ -donador y simultáneamente por retrodonación del orbital  $\pi$  lleno del metal al carbeno (**figura 3.6**), a simple vista el enlace metal-carbeno se observa como un enlace simple debido a que la retrodonación es normalmente débil, puesto que el carbeno ya se encuentra estabilizado por sus sustituyentes  $\alpha$ -electrodonadores. Los segundos son los llamados carbenos tipo Schrock, están ligeramente estabilizados por sus  $\alpha$ -sustituyentes, forman un enlace covalente entre el metal y el carbeno, los electrones localizados en los orbitales  $\pi$  están igualmente distribuidos entre el metal y el carbeno, por lo tanto, se observa un enlace doble entre ambos (**figura 3.6**).<sup>[17]</sup>



**Figura 3.6.** Enlaces Metal-Carbeno de los carbenos tipo Fischer y tipo Schrock.<sup>[17]</sup>

Los carbenos CNH, también llamados carbenos Arduengo,<sup>[17]</sup> son diaminocarbenos y forman complejos tipo Fischer con los metales de transición. En 1991 A. J. Arduengo sintetizó y aisló el primer CNH estable, el 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno.<sup>[25]</sup> Desde entonces, una gran variedad de CNH han sido sintetizados (**figura 3.7**) y se ha hecho reaccionar con metales de transición para obtener complejos estables.<sup>[26]</sup>

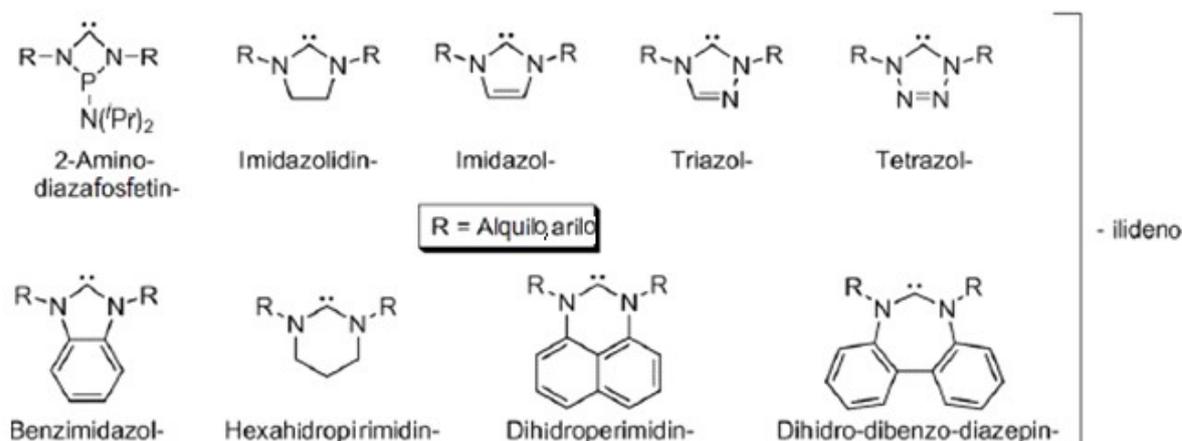
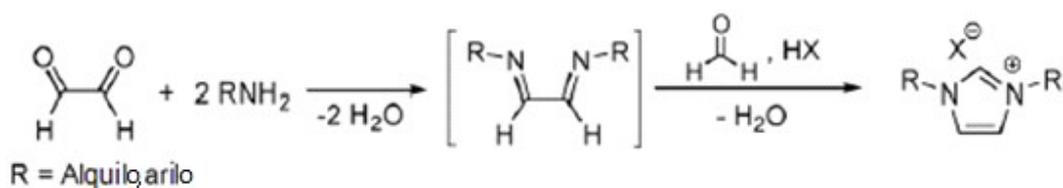


Figura 3.7. Carbenos *N*-Heterocíclicos.<sup>[17]</sup>

Pequeños cambios en la arquitectura de los CNH tiene un dramático cambio en las propiedades electrónicas como donador e impone las restricciones geométricas sobre los *N*-sustituyentes, influenciando su impacto estérico.<sup>[27]</sup> Estos *N*-sustituyentes permiten la modulación del efecto estérico tanto en el carbeno como al metal cuando se coordina.<sup>[28]</sup> Sin embargo, los anillos de cinco miembros, imidazolilidenos e imidazolidinilidenos, son los más usados para generar complejos con CNH, mientras que otros tipos de anillos son raramente empleados.

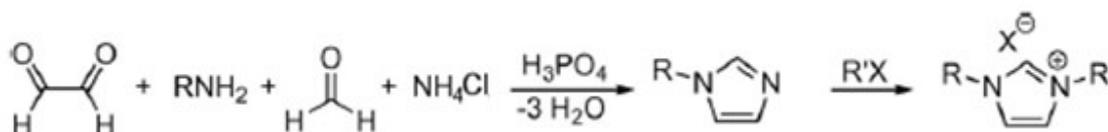
Existen varias rutas para preparar los precursores de imidazolio de anillos de cinco miembros.<sup>[29]</sup> Una de las más sencillas es usando una amina primaria y glicoxal, bajo condiciones ácidas la reacción procede a través del acoplamiento entre la amina y el glicoxal, para formar la correspondiente base de Schiff. La posterior condensación con formaldehído forma la correspondiente sal de imidazolio (**esquema 3.3**).<sup>[30]</sup>



Esquema 3.3. Síntesis de una sal de imidazolio.<sup>[17]</sup>

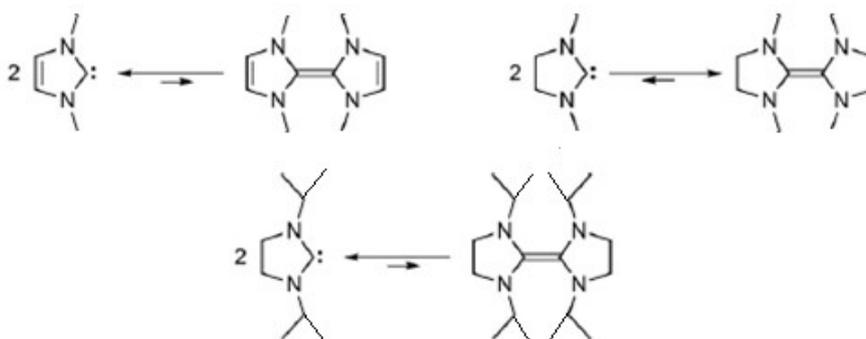
La reacción puede separarse en dos pasos, con el aislamiento de la base de Schiff (diimina), lo cual permitiría la síntesis de sales de imidazolio *N,N'*-sustituidas simétricas.<sup>[30]</sup> Sin embargo, con la demanda estérica el paso de la ciclación se convierte desfavorable y revela las limitantes de esta ruta.<sup>[31]</sup>

La reacción, en un solo paso, entre glicoxal, cloruro de amonio, formaldehído y solo un equivalente de amina primaria forma el imidazol mono *N*-sustituido, el que posteriormente puede ser *N'*-alquilado por una reacción en presencia de un haluro de alquilo para formar una sal de imidazolio *N,N'*-sustituida no simétrica (**esquema 3.4**).<sup>[29]</sup>



**Esquema 3.4.** Síntesis de *N*-alquilimidazoles y su posterior *N*-alquilación.<sup>[29]</sup>

La mayor limitante para el diseño de diaminocarbenos estables es su dimerización en *N*-tetraminas; mientras que los imidazolidinilidenos requieren de una demanda estérica por sus ligandos para prevenir la dimerización, los imidazolilidenos exhiben una desfavorable dimerización termodinámica (**esquema 3.5**), incluso teniendo grupos pequeños unidos como el grupo metilo.<sup>[32,33]</sup>

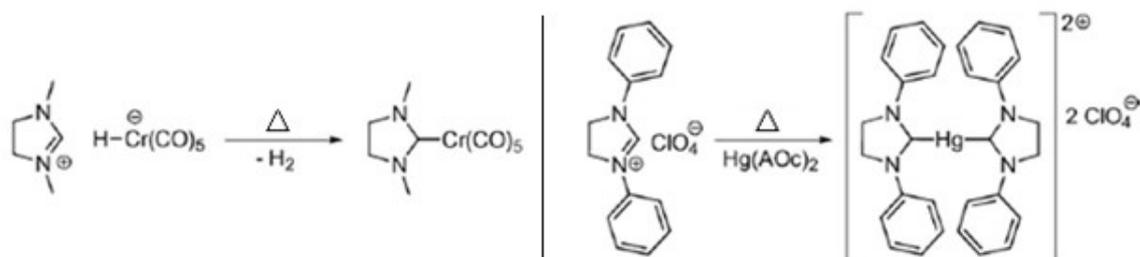


**Esquema 3.5.** Equilibrio de dimerización de CNH's de cinco miembros.<sup>[17]</sup>

### 3.5.2. Carbenos *N*-Heterocíclicos y el bloque d

Durante la década de los 60's los complejos metal-carbeno se sintetizaban por la vía de Fischer sin la formación previa del carbeno libre; Fischer y Öfele trabajaron con complejos alqueno-metal-carbonilo con Mn y Re como centros metálicos,<sup>[34, 35]</sup> y en 1964 Fischer reportó y caracterizó ambiguamente el primer complejo metal-carbeno, el metoxifenilmetileno(pentacarbonil)tungsteno(0).<sup>[36]</sup> Pero no fue sino hasta 1968 que

Wanzlick y Öfele reportaron por separado la síntesis de dos diferentes complejos metal-CNH (**esquema 3.6**),<sup>[37, 38]</sup> veinte años antes del primer aislamiento de un carbeno *N*-heterocíclico.



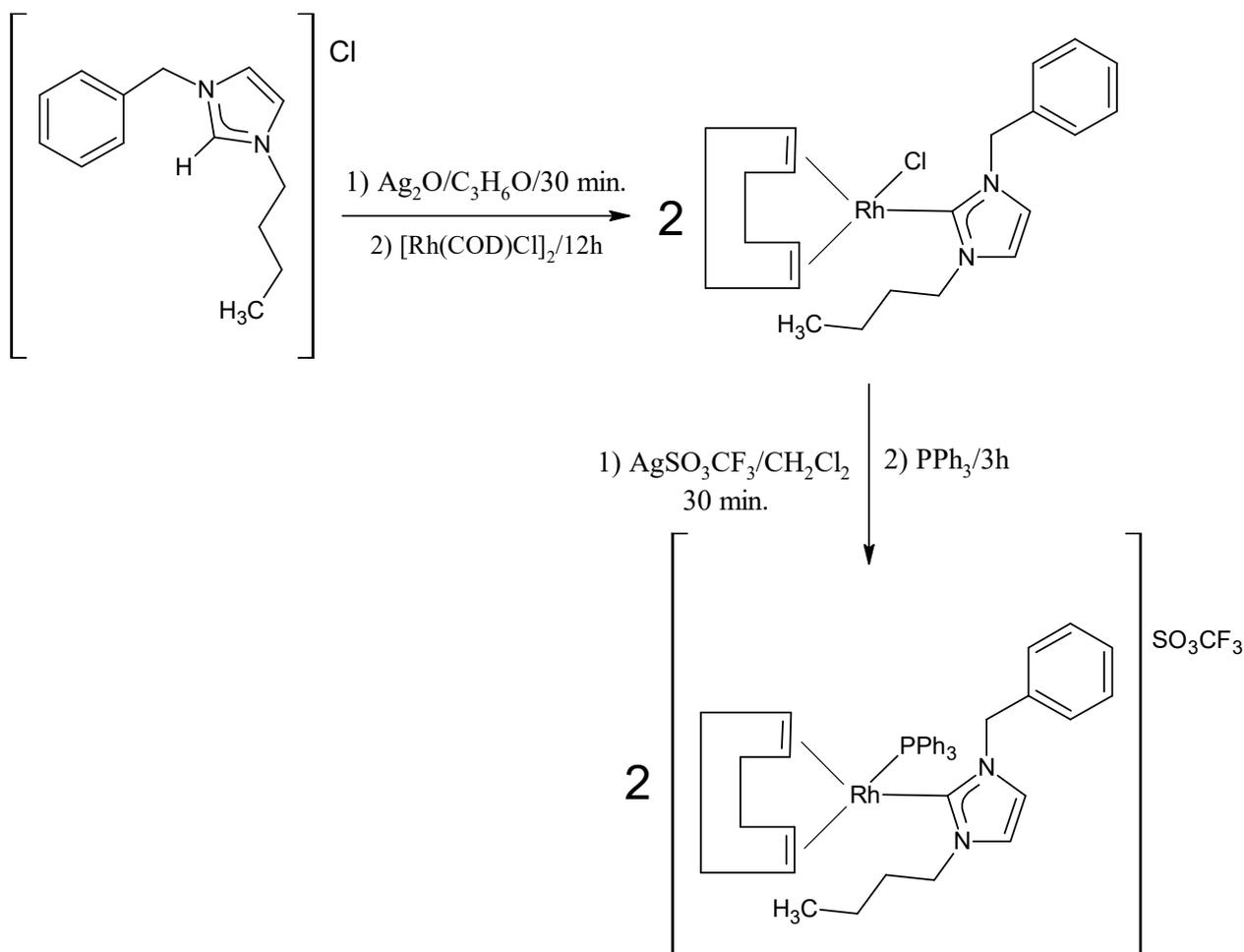
**Esquema 3.6.** Síntesis de los primeros complejos metal-CNH.<sup>[17]</sup>

Nuevos complejos de este tipo siguen sintetizándose hasta el día de hoy. Dentro de esta gran variedad de complejos organometálicos, se ha demostrado que los complejos metal-CNH con metales de transición muestran una alta actividad catalítica en sistemas homogéneos<sup>[39-43]</sup>; donde los ligandos CNH son considerados como un fuerte donador  $\sigma$  y estabilizan a los metales en los complejos de diferentes estados de oxidación<sup>[44]</sup>. La distancia entre el carbono carbénico y el metal en complejos organometálicos, da una percepción sobre la habilidad del carbeno para aceptar cualquier transferencia de densidad electrónica desde el metal (retrodonación  $\pi$ ).<sup>[45]</sup> Estudios de diferentes tipos de carbenos muestran que la habilidad como aceptor  $\pi$  decrece desde carbenos tipo Schrock hacia tipo Fischer en CNH's.<sup>[46]</sup>

Estos CNH con sus propiedades estéricas y electrónicas únicas como ligandos, han sido considerados como una alternativa muy buena para suplir a las fosfinas en los complejos organometálicos en muchos sistemas catalíticos homogéneos;<sup>[47-49]</sup> sus ventajas son su fuerte habilidad electrodonadora y su reducida labilidad en comparación a los ligandos fosfinas y derivados de nitrógeno donadores<sup>[48,50]</sup>. Por ejemplo, algunos complejos de Ru-CNH se han aplicado en la metátesis de olefinas y en polimerización,<sup>[51,52]</sup> mientras que los complejos Pd-CNH han sido utilizados en reacciones de acoplamiento cruzado<sup>[53-55]</sup> y algunos ejemplos de complejos Rh-CNH en la hidroformilación de estireno y 1-octeno,<sup>[56-58]</sup> así como en la hidrosililación de cetonas,<sup>[2]</sup> alcoholes,<sup>[59]</sup> ésteres<sup>[60]</sup> y transferencia de hidrógeno.<sup>[61]</sup>

### 3.6. Síntesis de los complejos Rh-CNH

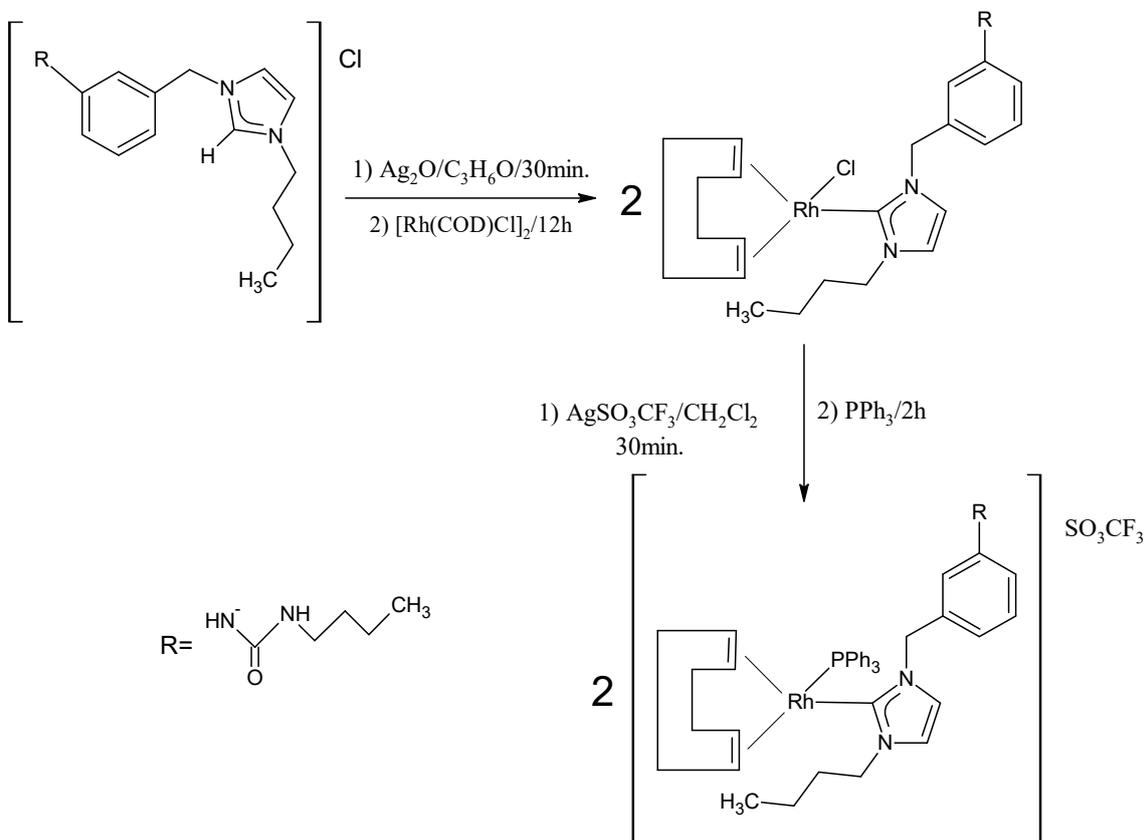
La síntesis de los catalizadores **1** y **2** empleados en el presente trabajo (**esquema 3.7** y **3.8**), se llevó a cabo en dos pasos, siguiendo el método reportado por Crabtree *et al.*<sup>[2]</sup>



**Esquema 3.7.** Síntesis del catalizador **1**.

Con respecto al catalizador **2**, se requirió de modificaciones en el proceso de síntesis y purificación con respecto al catalizador **1** (**esquema 3.8**), la técnica fue reportada por nuestro grupo de investigación en 2014.<sup>[4a]</sup> La segunda etapa se realizó en atmósfera de nitrógeno y solo requirió de dos horas; para su purificación se implementaron varios lavados con una mezcla de disolventes y se reporta **75.99%** de rendimiento con un peso molecular de 950.91325 g/mol. Como parte de su caracterización; el compuesto es soluble en disolventes polares como acetona, diclorometano, metanol, isopropanol, n-butanol, tetrahidrofurano y acetonitrilo; ligeramente soluble en tolueno y benceno e insoluble en

hexano. Tiene un punto de fusión de 106-108°C. El análisis de espectrometría de masas mediante FAB<sup>+</sup> muestra el ión molecular [RhC<sub>45</sub>H<sub>55</sub>ON<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> en 801 (m/z) y los fragmentos principales: [RhCOD(CNH-urea)]<sup>+</sup> en 539 (m/z), [Rh(CNH-urea)]<sup>+</sup> en 431 (m/z) y [CNH-urea]<sup>+</sup> en 329 (m/z).<sup>[4]</sup>



Esquema 3.8. Síntesis del catalizador 2.

Por otra parte, las principales señales del catalizador 2 en RMN de <sup>1</sup>H son δ(ppm, CDCl<sub>3</sub>): 1.7 (CH<sub>2</sub>, COD); 2.2 y 2.4 (3CH<sub>2</sub>, COD); 3.2 (CH<sub>2</sub>-N(imidazol)), 3.8 y 4.1 (2CH, COD); 4.2 (CH<sub>2</sub>-N(urea)); 4.7 y 4.9 (4CH, COD); 5.5 (1H-CH<sub>2</sub>(bencilo)); 6.0 (NH-C(urea)); 6.4 (1H-CH<sub>2</sub>(bencilo)); 6.8 y 6.9 (2CH(imidazol)); 9.0 (fenilo-NH(urea)).<sup>[4b]</sup>



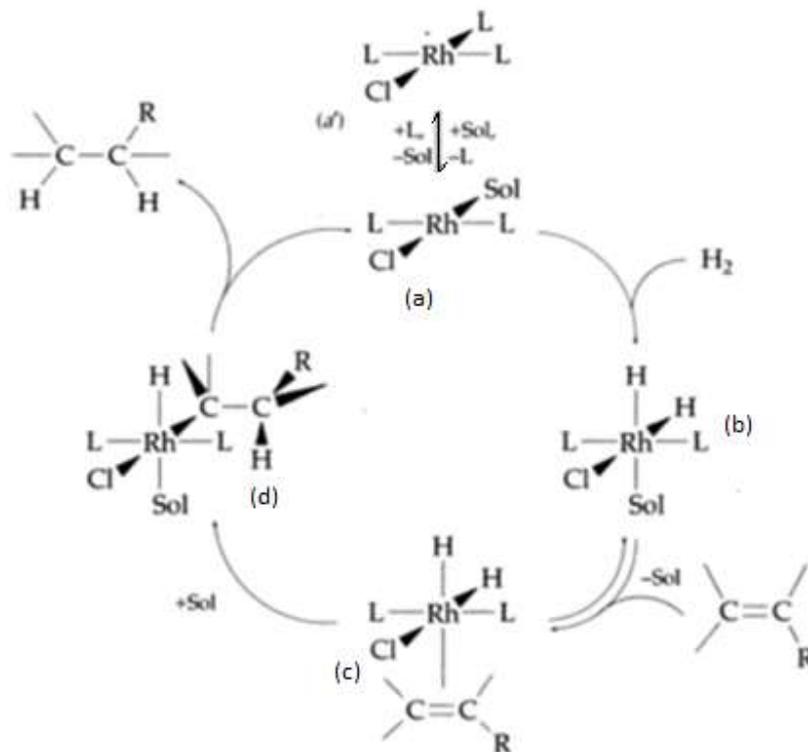
### 3.7. Catálisis

Un catalizador es aquella sustancia que modifica la velocidad y selectividad de una reacción sin consumirse. Los catalizadores se encuentran en la naturaleza y también son sintetizados en la industria y los laboratorios de investigación; se estima que contribuyen con la sexta parte del valor de todas las mercancías manufacturadas de los países industrializados. Estos desempeñan un papel cada vez más importante en la construcción de un medio ambiente más limpio, mediante la destrucción de contaminantes y el desarrollo de procesos industriales más limpios que generen menos residuos. Se clasifican según el medio en el que actúan, es decir, si el sistema es homogéneo o heterogéneo. La catálisis homogénea ocurre cuando el catalizador y el sistema de reacción se encuentran en la misma fase. La catálisis heterogénea tiene lugar cuando el catalizador y el sistema de reacción están en fases distintas.<sup>[62]</sup>

En la catálisis homogénea el mecanismo es más accesible a una investigación detallada que la catálisis heterogénea, porque son frecuentemente más fáciles de caracterizar que las que se encuentran sobre una superficie, además las condiciones de reacción son más suaves y los catalizadores son menos susceptibles a un envenenamiento. Otra ventaja de este tipo de catálisis es que suelen ser muy activas y selectivas en la formación del producto deseado. En los procesos industriales a gran escala de reacciones exotérmicas, son preferidos debido a que es más fácil disipar el calor de una disolución que del lecho sólido de un catalizador heterogéneo, además, durante el ciclo catalítico, los catalizadores heterogéneos no regresan a su estado inicial después de cumplir su función.<sup>[62]</sup>

En cambio, las ventajas de los catalizadores heterogéneos es que son sólidos que pueden trabajar a temperaturas y presiones diversas, no necesitan etapas adicionales para una separación con los reactantes y productos de la reacción, entre otros.<sup>[62]</sup>

La catálisis, en general, se basa en un ciclo de reacciones en el que se consumen los reactantes, se forman los productos y se regenera la especie catalítica. Por ejemplo, en el **esquema 3.9** se muestra un complejo de rodio como catalizador de una reacción de hidrogenación homogénea de un alqueno; el primer equilibrio genera un complejo de Rh(I) débilmente coordinado (*a*). Los reactantes, hidrógeno y un alqueno entran en el ciclo reaccionando con el complejo, dando en etapas sucesivas, un hidruro-complejo (*b*) y un complejo de alqueno (*c*). En la etapa final, de (*d*) a (*a*), el producto del alqueno hidrogenado sale del ciclo y se regenera el complejo de Rh(I), pudiendo continuar el ciclo.<sup>[62]</sup>

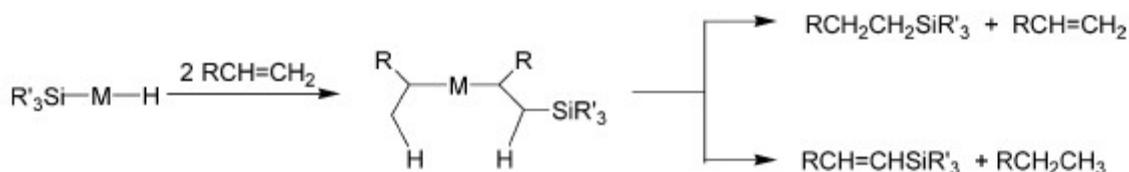


**Esquema 3.9.** Ciclo catalítico de la hidrogenación homogénea de un alqueno por complejos Rh-L<sub>n</sub> (L=PPh<sub>3</sub>).<sup>[62]</sup>

El rodio(I) se transforma a través de una serie de etapas, cada una de las cuales facilita el paso de la reacción global; éste papel múltiple es común en catálisis homogénea.<sup>[62]</sup>

### 3.8. Hidrosililación

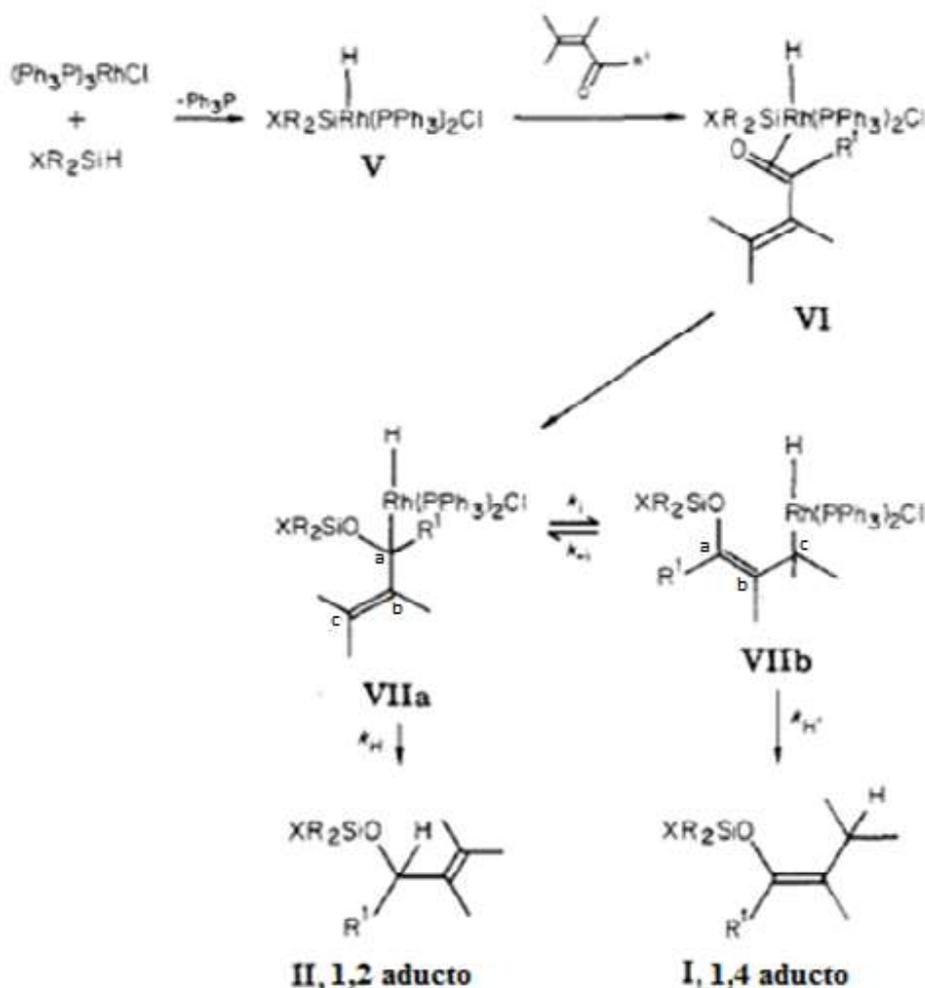
Las reacciones de hidrosililación son procesos conocidos de importancia industrial; esta reacción aplicada a alquenos, realizada por metales de transición, está comúnmente acompañada de reacciones laterales tales como: isomerización, polimerización, hidrogenación de los alquenos, también la redistribución e deshidrogenación de hidruros de silicio(silanos) y reacciones donde ambos sustratos forman parte de una sililación deshidrogenativa.<sup>[63]</sup> Los metales de transición pueden catalizar ambas reacciones, la hidrosililación y la sililación deshidrogenativa competitivamente, el paso decisivo es una transferencia β de hidrógeno, competitiva entre ambos ligantes (σ-alkil y σ-sililalquil) del complejo formado durante la reacción (**Esquema 3.10**).<sup>[63]</sup>



**Esquema 3.10.** Competencia entre hidrosililación y sililación deshidrogenativa de alquenos.<sup>[63]</sup>

De igual manera, la reducción selectiva de compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados a través de una catálisis de hidrosililación homogénea en presencia de complejos organometálicos de metales de transición ha sido un método único y efectivo.<sup>[2]</sup> Sadykh-Zade y Petrov reportaron en 1959 que el ácido cloroplatínico catalizó la hidrosililación de cetonas y aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados vía adición [1,4] para obtener las correspondientes cetonas y aldehídos saturados después de la hidrólisis<sup>[64]</sup>. En 1972 Ojima y Kogure reportaron el clorotris(trifenilfosfin)rodio(I)<sup>[64]</sup> para la hidrosililación de cetonas y aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados con monohidrosilanos produciendo el aducto [1,4], mientras que con dihidrosilanos se produce el aducto [1,2] con alta selectividad. Las características generales de una reacción de hidrosililación homogénea fueron propuestas inicialmente por Chalk y Harrod;<sup>[65]</sup> la adaptación de este mecanismo de hidrosililación a la reducción de compuestos carbonílicos fue propuesto por el mismo Ojima, por lo que es conocido como el mecanismo de Ojima (**Esquema 3.11**).<sup>[64]</sup>

Este ciclo catalítico comienza con la adición oxidativa del monohidrosilano al complejo organometálico de rodio(I) y la pérdida de una molécula de  $\text{PPh}_3$  (**esquema 3.11(v)**), después la adición de la cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada (**esquema 3.11(vi)**) al complejo para posteriormente formar un intermediario que llamaremos hidro( $\alpha$ -siloxialquil)rodio (**esquema 3.11(vi)**),<sup>[64]</sup> que es clave en el mecanismo propuesto y del cual se tiene evidencia experimental de su formación.<sup>[66]</sup> Existe un equilibrio entre dos posibles intermediarios, el desplazamiento de un hidrógeno hacia la posición que denominamos  $\alpha$  de la cetona para formar el complejo hidro( $\alpha$ -siloxialil)rodio que produce el aducto [1,2] (**esquema 3.11(ii)**); mientras que al existir una isomerización de este intermediario (**VIIa**), el desplazamiento de hidrógeno se realiza hacia la posición  $\gamma$  de la cetona, provocado por el intermediario (**VIIa**), el cual llamaremos hidro( $\gamma$ -siloxivinil)rodio (**esquema 3.11(vii)**), produciéndose el producto de adición [1,4] (**esquema 3.11(i)**),<sup>[64]</sup> este intermediario, presenta una estereoisomería, que da lugar a los isómeros *E* y *Z*. En ambos casos el catalizador se regenera y continúa el ciclo catalítico.



**Esquema 3.11.** Hidrosililación de una cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada catalizada por clorotris(trifenilfosfin)rodio(I).<sup>[64]</sup>

En 1994 Zheng y Chang obtuvieron resultados similares con el complejo organometálico hidrotetrakis(trifenilfosfin)rodio(I)<sup>[67]</sup> para catalizar reacciones de hidrosililación efectuadas por monohidrosilanos y dihidrosilanos para obtener la correspondiente cetona alifática y alcohol alílico, a partir de una cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada.

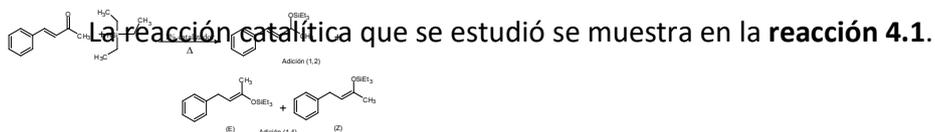
Con la finalidad de mejorar la actividad catalítica en este tipo de reacciones, la síntesis y aplicación de complejos organometálicos CNH han llevado a varios estudios, como Rivera y Crabtree que demostraron una buena selectividad conteniendo grupos de reconocimiento molecular por puentes de hidrógeno en los CNH como ligantes y rodio como su centro metálico, en la hidrosililación homogénea de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas.<sup>[2]</sup> Al igual que los estudios de Wolfgang A. Herrmann *et al.*,<sup>[60]</sup> en la hidrosililación



homogénea de acetofenona, ácido pirúvico y piruvato de etilo con complejos Rh-CNH monoquirales como catalizadores para obtener el alcohol y éster correspondientes con altos valores enantioméricos. D. Tapu *et al.*,<sup>[68]</sup> sintetizaron complejos de Rh-CNH policíclicos y los probaron como catalizadores en la hidrosililación homogénea de acetofenona, todos ellos mostrando resultados alentadores.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Generalidades



Reacción 4.1.

Se estudió la actividad y selectividad catalítica de dos compuestos organometálicos (**figura 4.1** (1, 2)) en diferentes disolventes (metanol, 2-propanol, n-butanol, acetonitrilo, THF y tolueno) con base a la **reacción 4.1**, mediante un baño de arena previamente calentado a una temperatura controlada de 105-106°C [**ANEXO**]; con la finalidad de no tener intervenciones externas, se mantuvo la reacción en atmósfera inerte y los disolventes fueron secados previo a su uso.<sup>[3, 69]</sup>

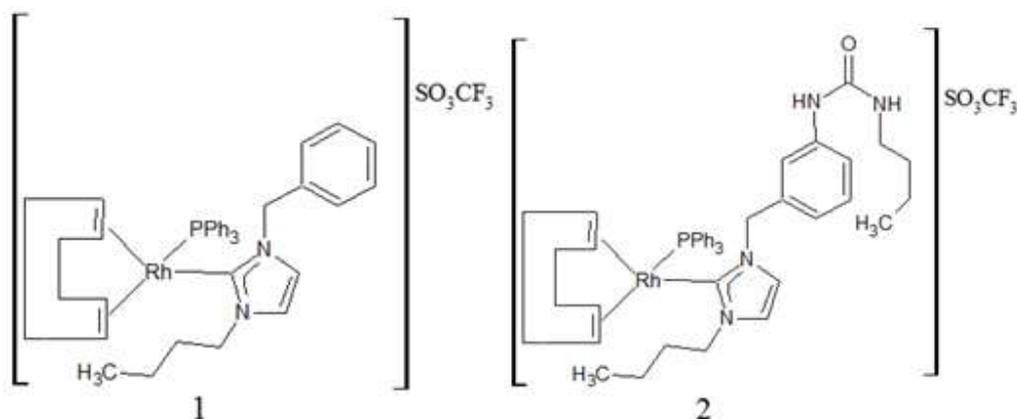


Figura 4.1. Complejos de rodio utilizados como catalizadores.



Cada uno de los experimentos se realizó por triplicado para verificar su reproducibilidad. Se usó la técnica Schlenk con una línea doble vacío/nitrógeno. El seguimiento de la reacción se realizó mediante Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y los tiempos de muestreo fueron seleccionados con base a experimentos previos realizados por nuestro grupo de investigación (2 y 24 horas).<sup>[70]</sup>

Todos los reactivos utilizados en las reacciones provienen de la compañía Sigma-Aldrich y los disolventes de la compañía Honey-Well grado HPLC con 99.9% de pureza. La sílica gel utilizada en la cromatografía en columna se adquirió de la compañía Macherey-Nagel de tamaño de poro 60 (0.063-0.2mm). Se utilizó el equipo de RMN Varian Mercury de 300MHz de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-UNAM y el RMN Bruker Fourier de 300MHz del Instituto de Química-UNAM, con cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como estándar interno y disolvente para el análisis final de los productos y el seguimiento de la reacción de catálisis.

#### 4.2. Reacción de catálisis

Se pesaron 0.01g del catalizador **1** y **2**, que equivalen a  $1.1951 \times 10^{-5}$  mol y  $1.0516 \times 10^{-5}$  mol, respectivamente. La 4-fenil-3E-buten-2-ona y el trietilsilano se ocuparon en una relación molar cien veces mayor a la del catalizador correspondiente, además de utilizar 10mL de cada disolvente. El procedimiento general es el siguiente.

- 1) Ensamblar un sistema Schlenk de atmósfera inerte con un matraz Schlenk de bola de 10mL y colocar la 4-fenil-3E-buten-2-ona.
- 2) Purgar el sistema tres veces con  $\text{N}_2$  y vacío.
- 3) Adicionar trietilsilano ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) y el disolvente.
- 4) Agregar el catalizador organometálico correspondiente y el disolvente al matraz Schlenk hasta completar 10mL del volumen del disolvente.
- 5) Someter el sistema a calentamiento con agitación constante en un baño de arena estabilizado a 105-106°C.
- 6) Seguir la reacción a través de la toma de una muestra (1mL) de la reacción a las 2h, con ayuda de una jeringa de 3mL, para su análisis de RMN de  $^1\text{H}$ .
- 7) Continuar la reacción por 24h en total y tomar otra muestra (1mL) con ayuda de una jeringa de 3mL, para RMN de  $^1\text{H}$ .
- 8) Dejar enfriar y determinar el % de formación de la reacción.
- 9) Evaporar el disolvente de la reacción y realizar una cromatografía en columna con sílica, empleando como eluyente hexano:acetona con proporción 10:1 para



separar los productos del catalizador, posteriormente, cambiar la polaridad del diluyente en la columna agregando acetona para extraer por último el catalizador.

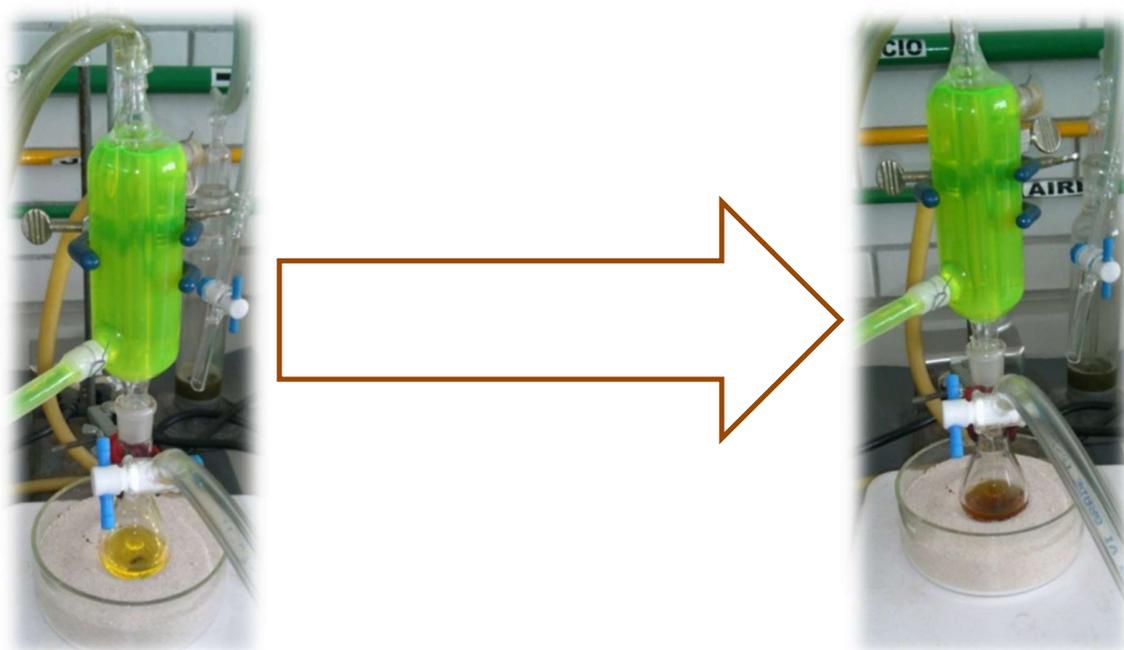
10) Realizar un análisis mediante RMN a cada fracción para analizar la presencia de los productos y el catalizador.

11) Llevar a cabo el análisis de datos y resultados.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1. Resultados

Durante la reacción de hidrosililación catalítica de la cetona  $\alpha,\beta$ - insaturada se observa un cambio de color, la solución inicial es amarilla, y pasa a color café oscuro (**figura 5.1**), indicativo de que se está llevando a cabo la reacción.



**Figura 5.1.** Transición de color en la hidrosililación catalítica homogénea de la cetona 4-fenil-3E-buten-2-ona.

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  de la mezcla de productos obtenidos después de separarlos de la mezcla de reacción después de 24h, se muestra en la **figura 5.2**. La asignación de las señales se realizó con base en los datos reportados por I. Ojima y T. Kogure.<sup>[64]</sup>

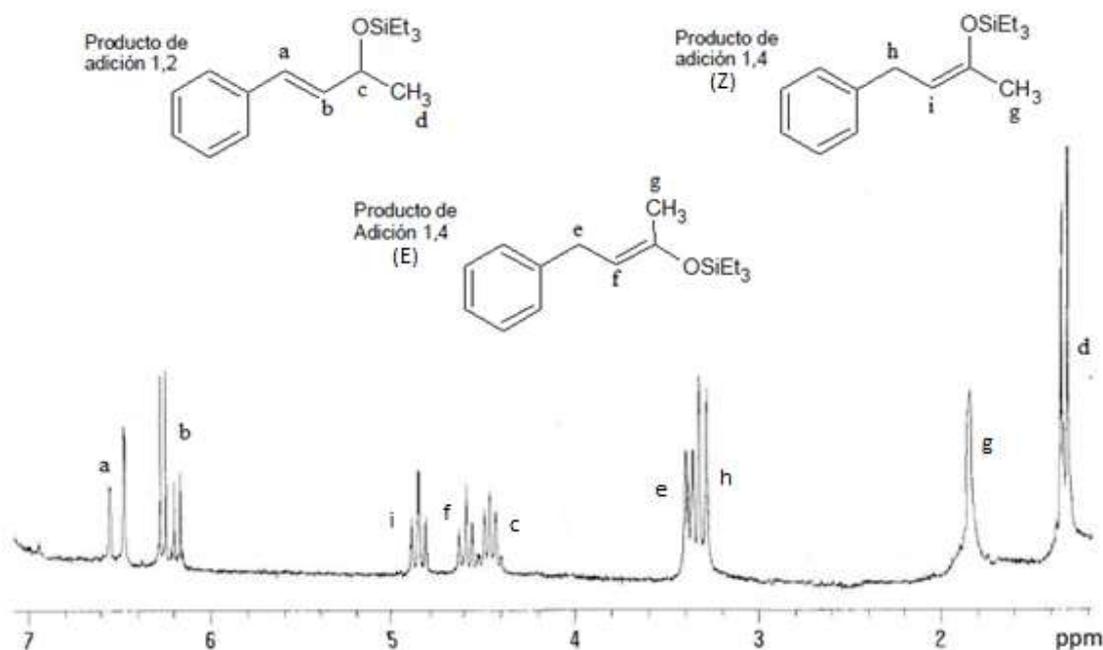


Figura 5.2. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  para los productos de la hidrosililación de la cetona 4-fenil-3E-buten-2-ona en THF como disolvente.

De la **tabla 5.1** a la **tabla 5.5** se muestran los resultados obtenidos empleando los diferentes disolventes a partir del análisis de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  de 24h en los diferentes disolventes utilizados en este trabajo. Los datos reportados son el promedio de lo obtenido en tres experimentos repetidos para cada caso y la última columna corresponde a la desviación estándar ( $\sigma$ ) del porcentaje de eficiencia obtenido.

### 5.1.1. Disolvente metanol

**Tabla 5.1.** Resultados de la hidrosililación catalítica de la cetona 4-fenil-3E-buten-2-ona en metanol.

Disolvente	Catalizador	Relación molar de los productos*			% Rendimiento	Desviación Estándar( $\sigma$ ) <sup>b</sup>
		Z	E	[1,2]		
Metanol	1	1.00	0.81	0.65	47.79%	$\pm 5.79\%$
	2	1.00	0.23	1.20	49.03%	$\pm 5.42\%$

\*24h de reacción. <sup>b</sup>Con relación al % de eficiencia.



De acuerdo con la **tabla 5.1**, ambos catalizadores organometálicos presentan un rendimiento alrededor de 50%. El catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea), tiende a formar principalmente el producto de adición [1,2] y el isómero Z producto de adición [1,4] en proporción de cuatro y cinco veces mayor al del isómero E, respectivamente; el catalizador **1** (CNH no funcionalizado) forma sin selectividad los tres productos esperados.

### 5.1.2. Disolvente 2-propanol

**Tabla 5.2.** Resultados de la hidrosililación catalítica de la cetona 4-fenil-3E-buten-2-ona en 2-propanol.

Disolvente	Catalizador	Relación molar de los productos*			% Rendimiento	Desviación Estándar ( $\sigma$ ) <sup>b</sup>
		Z	E	[1,2]		
2-propanol	1	1.00	1.42	0.00	100.00% <sup>a</sup>	$\pm 0.00$
	2	1.00	0.87	0.22	100.00% <sup>a</sup>	$\pm 0.00$

\*24h de reacción. <sup>a</sup>2h de reacción. <sup>b</sup>Con relación al % de eficiencia.

Destaca la reacción de catálisis con 2-propanol como disolvente (**tabla 5.2**) ya que para ambos catalizadores se forma principalmente los isómeros E y Z, productos de adición [1,4]. Para el catalizador **1** (CNH no funcionalizado) se forma únicamente los productos de adición [1,4] en un tiempo de 2h; mientras que el catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) forma cuatro y cinco veces más los isómeros E y Z productos de adición [1,4], respectivamente, que el producto de adición [1,2] a las 24h.

### 5.1.3. Disolvente n-butanol

En el disolvente n-butanol se observó un cambio de color distinto, en lugar de cambiar de amarillo a café (**figura 5.1**), pasó de amarillo a gris turbio en todas las repeticiones. Además, en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de la muestra de seguimiento de 24h y la correspondiente a la mezcla de productos separados del medio de reacción, no presentan las señales características de los productos esperados, indicando que la reacción catalítica planteada no se lleva a cabo en las condiciones de trabajo realizadas.



#### 5.1.4. Disolvente acetonitrilo

**Tabla 5.3.** Resultados de la hidrosililación catalítica de la cetona 4-fenil-3E-buten-2-ona en acetonitrilo.

Disolvente	Catalizador	Relación molar de los productos*			% Rendimiento	Desviación Estándar ( $\sigma$ ) <sup>b</sup>
		Z	E	[1,2]		
Acetonitrilo	1	1.00	0.24	0.15	16.35%	±9.44%
	2	Trazas	-	-	-	-

\*24h de reacción. <sup>b</sup>Con relación al % de eficiencia.

Por su parte, en la reacción de catálisis en acetonitrilo como disolvente (**tabla 5.3**) no se observa un cambio de coloración con ambos catalizadores (**figura 5.1**), sino que se mantiene el color amarillo inicial durante las 24h. En el caso del catalizador **2**, funcionalizado con urea, no se lleva a cabo la reacción, solo se observan trazas del isómero Z producto de adición [1,4] y se observa la materia prima de la reacción; con el catalizador **1** (CNH no funcionalizado) el principal producto es el isómero Z producto de adición [1,4], en proporción cuatro y cinco veces más que el isómero E y el producto de adición [1,2], respectivamente, el experimento presenta una baja eficiencia (16.35%) y una baja reproducibilidad ya que la desviación estándar ( $\sigma$ ) es la más grande (±9.44%) entre los diferentes disolventes estudiados.

#### 5.1.5. Disolvente THF

**Tabla 5.4.** Resultados de la hidrosililación catalítica de la cetona 4-fenil-3E-buten-2-ona en THF.

Disolvente	Catalizador	Relación molar de los productos*			% Rendimiento	Desviación Estándar ( $\sigma$ ) <sup>b</sup>
		Z	E	[1,2]		
THF	1	0.48	0.85	1.00	70.96%	±7.42%
	2	0.96	0.96	1.00	82.16%	-

\*24h de reacción. <sup>b</sup>Con relación al % de eficiencia.

La reacción en este disolvente (**tabla 5.4**) con ambos catalizadores tiene sus diferencias. En el catalizador **1**, no funcionalizado con un grupo donador de hidrógeno, se forman los isómeros producto de adición [1,2] y E producto de adición [1,4] en proporción dos veces más que el isómero Z producto de adición [1,4], y un grado de conversión por encima de 70%; mientras el catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) tiene un rendimiento de 82.16%, sin selectividad alguna. Aunque los experimentos con el catalizador **2** no se



realizaron por triplicado, estos se llevaron a cabo por nuestro grupo de investigación anteriormente,<sup>[70]</sup> con el catalizador **2** que preparado *in situ* se reportaron resultados similares al mostrado en la **tabla 5.4**, con una proporción de 0.82:0.91:1 de los isómeros *Z* y *E* producto de adición [1,4] y el isómero producto de adición [1,2], respectivamente, pero un rendimiento del 70% ( $\pm 6.19\%$ ), en ambos trabajos los resultados muestran que los tres isómeros se forman en casi igual proporción sin observarse alguna tendencia en la selectividad.

#### 5.1.6. Disolvente tolueno

**Tabla 5.5.** Resultados de la hidrosililación catalítica de la cetona 4-fenil-3E-buten-2-ona en tolueno.

Disolvente	Catalizador	Relación molar de los productos*			% Rendimiento	Desviación Estándar ( $\sigma$ ) <sup>b</sup>
		Z	E	[1,2]		
Tolueno	1	0.19	0.20	1.00	67.27%	$\pm 4.61\%$
	2	0.25	0.44	1.00	85.69%	$\pm 4.70\%$

\*24h de reacción. <sup>b</sup>Con relación al % de eficiencia.

En tolueno como disolvente (**tabla 5.5**) se observa una selectividad de ambos catalizadores por el isómero del producto de adición [1,2] como mayoritario y un rendimiento mayor al 60%. Con la diferencia que el catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) presenta un rendimiento más alto (85.69%) que el catalizador **1** (CNH no funcionalizado); pero una selectividad menor con relación a los isómeros *E* y *Z*, productos de adición [1,4].



## 5.2. Análisis Global

Las diferentes propiedades físicas de los disolventes elegidos tienen un papel muy importante en la reacción de hidrosililación catalítica homogénea, por lo que antes de iniciar con la discusión de los resultados, es necesario considerarlas (**tabla 5.6**).

**Tabla 5.6.** Constantes físicas importantes de los disolventes empleados.

Disolvente	$\epsilon$ <sup>[3]</sup>	$\mu$ ( $10^{-30}/\text{Cm}$ ) <sup>[3]</sup>	$P_{\text{eb}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>[3]</sup>
Metanol	32.66	5.9	64.5
2-propanol	19.92	5.5	82.2
n-butanol	17.51	5.8	117.7
Acetonitrilo	35.94	13.0	81.6
THF	7.58	5.8	66.0
Tolueno	2.38	1.0	110.6
Agua	78.36	6.2	100.0

$\epsilon$ : Constante dieléctrica;  $\mu$ : Momento dipolar;  $t_{\text{eb}}$ : Punto de ebullición.

Los alcoholes empleados, además de presentar interacciones intermoleculares de *Van der Waals* tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno fuertes, por el grupo funcional -OH. Además, estas moléculas tienen un momento dipolar ( $\mu$ ) relativamente alto, cercano al valor del agua ( $6.2 \times 10^{-30}/\text{Cm}$ )<sup>[3]</sup> y constantes dieléctricas ( $\epsilon$ ) altas, destacando el metanol por ser el de menor tamaño y en consecuencia tiene menor resistencia a la formación de una red de puentes de hidrógeno y disociar iones; se clasifican como disolventes *próticos*.

El acetonitrilo, a pesar de no presentar la capacidad de donar un protón para generar puentes de hidrógeno es un buen aceptor de hidrógeno y forma puentes más débiles de tipo N-H...N en la reacción de hidrosililación. Tiene un  $\mu$  (momento dipolar) y una  $\epsilon$  (constante dieléctrica) más grande que todos los disolventes empleados, debido al tamaño pequeño de la molécula, a la densidad electrónica que retira el nitrógeno del triple enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  y a la presencia del par de electrones libres del átomo de nitrógeno de la molécula que le permite solvatar iones, por lo que es clasificado como un disolvente *aprótico*, de características muy polares.

Otro disolvente *aprótico* ocupado es el THF, el cual es un buen aceptor de hidrógeno (N-H...O), con una  $\epsilon$  (constante dieléctrica) mucho más pequeña y un  $\mu$  (momento dipolar) cercano al de los alcoholes; esto se debe a que el THF, a pesar de tener dos pares de electrones libres en el oxígeno, que le confieren un dipolo permanente, la molécula es



más simétrica que las moléculas anteriores y más voluminosa, predominando así, las fuerzas de *Van der Waals*, sin presentar puentes de hidrógeno.

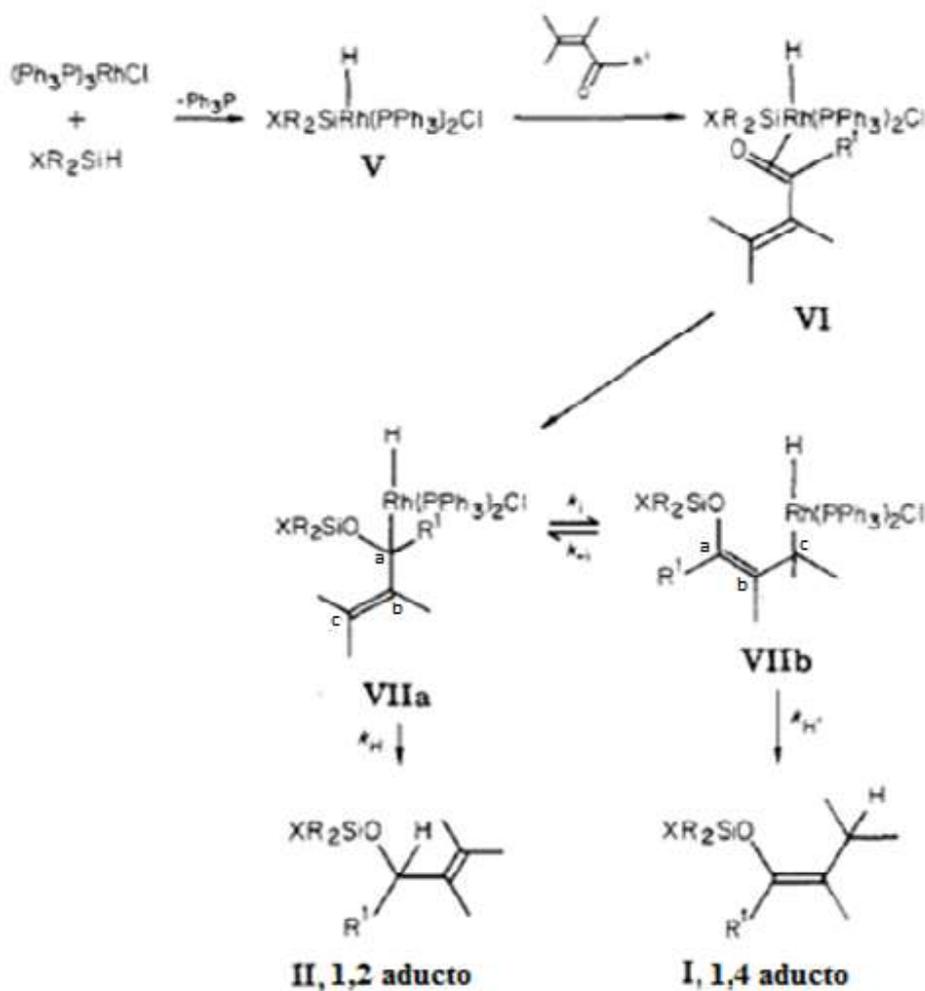
En cambio el tolueno es un disolvente *apolar aprótico*, por lo que su  $\mu$  (momento dipolar) y  $\epsilon$  (constante dieléctrica) son los más bajos (**tabla 5.6**) de esta lista, ya que el hidrocarburo es el disolvente más pesado tiene un punto de ebullición alto, pero no cuenta con hidrógenos ácidos para formar puentes y no tiene átomos electronegativos con pares de electrones libres; a pesar de eso, su sistema aromático puede incluso actuar como un aceptor muy débil de hidrógeno, además logra disolver los reactivos y los catalizadores debido a la parte hidrófoba de las moléculas, que son el anillo aromático de la cetona y los grandes ligantes CNH, COD y PPh<sub>3</sub> de los catalizadores.

### 5.2.1. Reacción de hidrosililación

A continuación, se reescribe el mecanismo de Ojima<sup>[64]</sup> para mayor claridad de la discusión (**esquema 5.1**).

La clave en la formación de los isómeros [1,2] y [1,4] depende del equilibrio formado entre los complejos hidro( $\alpha$ -siloxialil)rodio (**esquema 5.1** (VIIa)) e hidro( $\alpha$ -siloxivinil)rodio (**esquema 5.1** (VIIb)), en ambos casos la cetona se une al complejo de rodio (**esquema 5.1** (v)) a través de un carbono que se encuentra en una posición alílica y, por consecuencia, la inserción del hidruro se realiza en esa posición; que es la más estable en comparación a una posible posición vinílica o un carbono terciario simple.

Este ciclo catalítico inicia con la adición oxidativa del trietilsilano al complejo organometálico de rodio(I) y la pérdida de una molécula de PPh<sub>3</sub>, después una segunda adición, de la 4-fenil-3E-buten-2-ona al complejo de rodio para posteriormente formar un intermediario hidro- $\alpha$ -(siloxialquil)rodio. En este paso del ciclo existe un equilibrio entre los dos posibles intermediarios, el desplazamiento de un hidrógeno hacia la posición  $\alpha$  de la cetona desde el complejo hidro- $\alpha$ -(siloxialil)rodio (**esquema 5.1**(VIIa)) produce el aducto [1,2] (**esquema 5.1**(II)), mientras que al existir una isomerización de este intermediario (VIIa), el desplazamiento de hidrógeno se realiza hacia la posición  $c$  de la cetona, provocado por el intermediario (VIIa), formando complejo hidro- $c$ -(siloxivinil)rodio (**esquema 5.1**(VIIb)), para generar el producto de adición [1,4] (**esquema 5.1**(I)), el cual, da lugar a los isómeros *E* y *Z*.



**Esquema 5.1.** Hidrosililación de una cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada catalizada por clorotris(trifenilfosfin)rodio(I).<sup>[64]</sup>

En el caso de la 4-fenil-3E-buten-2-ona la única diferencia entre los carbonos alílicos por el cual se une la cetona al complejo de rodio en este ciclo catalítico es que la estabilización del doble enlace  $\text{C}=\text{C}$  por el grupo siloxivinilo en el complejo **VIIb** promueve a que este complejo sea de mayor estabilidad, termodinámicamente hablando, que la estructura **VIIa**, además de que esta conformación (**VIIa**) tiene un impedimento estérico mayor.

Tomando en cuenta estas propiedades y los resultados mostrados en los distintos disolventes empleados se puede analizar el comportamiento en la hidrosililación catalítica homogénea:



El metanol es el alcohol con  $\mu$  (momento dipolar) y  $\epsilon$  (constante dieléctrica) más altos (**tabla 5.1**), a excepción del acetonitrilo; el catalizador **1** (CNH no funcionalizado) no presenta ninguna tendencia en la selectividad porque se forman los tres productos en una relación 1:0.81:0.65. En este medio predomina la solvatación específica por puentes de hidrógeno, el disolvente es un fuerte donador de hidrógeno, por lo que forma y rompe puentes de hidrógeno consigo mismo y con el reactivo 4-fenil-3E-buten-2-ona (O-H---O) constantemente, formando redes tridimensionales, ayudado por su tamaño pequeño, favoreciendo que la formación del intermediario del isómero [1,2] y la de su isomerización a [1,4] coexistan en equilibrio, **esquema 5.1** (VIIa y VIIb), evitando una selectividad entre los productos posibles; este disolvente con el más alto valor de  $\epsilon$  muestra ser una limitante para que termine la reacción por completo ya que separa a los iones muy efectivamente, por eso el rendimiento está por debajo del 50%.

En cambio, con el catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) existe cierta selectividad, genera en proporción cuatro y cinco veces más el isómero Z producto de adición [1,4] y el isómero producto de adición [1,2], respectivamente, con relación al isómero E producto de adición [1,4] (**tabla 5.1**). Como ya se mencionó en el metanol predomina la solvatación específica por puentes de hidrógeno y tiende a producir redes de puentes de hidrógeno consigo mismo, forma también puentes de hidrógeno con la cetona y con el grupo amida el catalizador **2** (O-H---O, O-H---N), por lo que los puentes de hidrógeno serían los responsables de esta diferencia de selectividad en comparación con el catalizador no funcionalizado (**1**); debido a la constante dieléctrica tan alta del disolvente se podría limitar la reacción y que sea relativamente lenta, no se completa a las 24h y el rendimiento de la reacción sea de alrededor de 50%. En este medio existe una competencia entre el intermediario (**VIIa**) del isómero producto de adición [1,2] y el intermediario (**VIIb**) del isómero Z producto de adición [1,4], lo que provoca la relación 1:1.2 de los productos Z y [1,2].

Con lo que se refiere al disolvente 2-propanol (**tabla 5.2**) de poco menor polaridad que el metanol, de acuerdo con su  $\mu$  (momento dipolar); el catalizador **1** completa la reacción en 2h, posiblemente al ser un medio con una  $\epsilon$  más pequeña que el metanol, no tendrá a los reactivos e intermediarios tan separados entre ellos. Con una proporción entre los isómeros E y Z productos de adición [1,4] de 1.5:1 este disolvente favorece el equilibrio del intermediario de isomerización hacia la posición c (**esquema 5.1**(VIIb)) en lugar de formar el intermediario unido en la posición a de la cetona (**esquema 5.1**(VIIa)). Probablemente en este medio, el catalizador **1** al no tener el ligante CNH funcionalizado no tiene la posibilidad de formar puentes de hidrógeno con el oxígeno de la cetona (O-H---O) y quedarse anclado, a través de estas fuerzas intermoleculares, a la posición a de la



cetona, en consecuencia, el catalizador **1** en este medio favorece la unión por la posición *c* y se producen principalmente los isómeros termodinámicamente más estables, *E* y *Z*.

El catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) demuestra una velocidad de reacción menor, posiblemente aquí no solo existe la influencia de la constante dieléctrica, sino que también depende de la solvatación específica de los puentes de hidrógeno que se generan entre este disolvente con la cetona y el catalizador (O-H---O y O-H---N), por lo que disminuye la velocidad de reacción provocando que la reacción se complete después de las 2h; a pesar de formar principalmente los intermediarios de los isómeros *E* y *Z* productos de adición [1,4] (**esquema 5.1(VIIb)**), que en este medio polar son termodinámicamente más estables, se forma también el intermediario del isómero [1,2] (**esquema 5.1(VIIa)**), aunque cuatro y cinco veces en menor proporción que los intermediarios de *E* y *Z*, respectivamente; la influencia de los puentes de hidrogeno del catalizador probablemente ayude a la formación de este intermediario a pesar de la tendencia del medio.

Con una tendencia muy diferente a los otros dos alcoholes, con ambos catalizadores en *n*-butanol no se lleva a cabo la reacción de hidrosililación, en la mezcla de reacción se lleva a cabo un cambio de coloración no esperado y no se observa un reflujo constante en la misma como con los otros disolventes, debido a que el *n*-butanol es el disolvente con el punto de ebullición (**tabla 5.6**) más alto, superior a la temperatura establecida para llevar a cabo los experimentos [**ANEXO**]. El *n*-butanol tiene la cadena alifática más larga de los tres alcoholes empleados y el grupo hidroxilo, es una molécula mucho más polarizable que los demás disolventes; de acuerdo al seguimiento mediante RMN de <sup>1</sup>H de la reacción no se observa señal alguna de los productos con ambos catalizadores después de las 24h. Dado que el sistema presenta una polaridad similar al isopropanol pero con una constante dieléctrica más baja, ésta no es suficiente para permitir el movimiento de los puentes de hidrógeno y se detiene la reacción.

Por su parte, el acetonitrilo (**tabla 5.3**), un disolvente *aprótico*, pero de mayor polaridad, por tener un  $\mu$  (momento dipolar) muy por encima de los alcoholes, es un excelente aceptor de hidrógeno. En el caso del catalizador **1** (CNH no funcionalizado) que no cuenta con grupos donadores de hidrógeno para formar puentes, se forma como producto mayoritario el isómero *Z* del producto de adición [1,4], por lo que se favorece que el intermediario **VIIa** isomericice y la cetona se coordine al catalizador por la posición *c* formando el intermediario termodinámicamente más estable, el hidro-*c*-(siloxivinil)rodio (**esquema 5.1(VIIb)**), para después formar el isómero *Z* del producto de adición [1,4].

En este disolvente la eficiencia de la hidrosililación es de solo 16.35%, posiblemente debido a que, además de tener el  $\mu$  y la  $\epsilon$  más alta, lo cual favorecería a la separación de



los reactivos e intermediarios por el efecto de solvatación tan grande, es un disolvente coordinante. Se encuentra después del agua en la *serie espectroquímica* como ligante, por lo que puede formar enlaces fuertes tipo *sigma* como ligante donador por el par de electrones libre del nitrógeno en la molécula,<sup>[71]</sup> parámetro que indica que tiende a formar complejos de campo fuerte. Este disolvente, acetonitrilo, puede presentar una interacción muy grande frente a los metales de transición y aún más fuerte al encontrarse con un metal del segundo periodo como el rodio, por lo que puede formar complejos en solución, desactivando a los catalizadores. Esto explicaría porque la reacción no presenta un cambio de color, indicativo de que no hay reacción. Algo similar sucede con el catalizador **2** (funcionalizado con urea), como se observa en la **tabla 5.3** la reacción no se lleva a cabo en este medio y catalizador.

La reacción de hidrosililación en un disolvente *aprótico* como THF (**tabla 5.4**), con una  $\epsilon$  (constante dieléctrica) mucho más baja que los alcoholes y el acetonitrilo, con el catalizador **1** (CNH no funcionalizado) mostró una eficiencia de 71% y una tendencia a formar el isómero producto de adición [1,2] y el isómero *E* producto de adición [1,4] dos veces más al isómero *Z* producto de adición [1,4], en este medio donde no existen puentes de hidrógeno y es de menor polaridad que los alcoholes y acetonitrilo, los efectos de solvatación predominantes son por las *fuerzas de London*, el intermediario del producto de adición [1,2] (**esquema 5.1** (VIIa)) es igual de estable que el intermediario del isómero producto de adición [1,4] (**esquema 5.1**(VIIb)) y están en equilibrio, la única diferencia con los disolvente polares ocupados que también forman mezclas de los dos isómeros, como el metanol, en este medio se forma el isómero *E* del complejo hidro-*c*-(siloxivinil)rodio (**reacción 4.1** (E)); es posible que el rendimiento se vea afectado por el volumen de la molécula del disolvente aunque presenta valores más altos al metanol debido a que el medio no separa efectivamente a los reactivos e intermediarios, demostrado por su baja constante dieléctrica ( $\epsilon$ ).

En el catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) se observa una eficiencia de 82.16%, mayor en comparación con el catalizador **1**, ya que puede formar puentes de hidrógeno a través del ligante CNH del catalizador **2** y la cetona (N-H---O); pero no presenta ninguna selectividad, en consecuencia existe un equilibrio entre el intermediario del producto de adición [1,2] (**esquema 5.1** (VIIa)) y sus isómeros *E* y *Z* producto de adición [1,4] (**esquema 5.1** (VIIb)), por lo que en este medio, que no es donador de hidrógeno, y este catalizador, los tres posibles intermediarios son igualmente estables.

El disolvente tolueno (**tabla 5.5**) tiene los valores de  $\mu$  (momento dipolar) y  $\epsilon$  (constante dieléctrica) más pequeños de todos los disolventes evaluados, es un medio *apolar aprótico*. En tolueno el catalizador **1** (CNH no funcionalizado) forma como producto



mayoritario el isómero producto de adición [1,2] con un rendimiento de casi 70%, predomina la solvatación no específica mediante *fuerzas de London*, existe la coordinación de la cetona con el complejo de rodio en la posición  $\alpha$  formando el intermediario termodinámicamente menos estable, el hidro- $\alpha$ -(siloxialil)rodio (**esquema 5.1**(VIIa)).

Por otra parte, la reacción con el catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) presenta un rendimiento más alto (mayor a 80%), tiene la posibilidad de realizar un reconocimiento molecular del ligante CNH funcionalizado con la urea sustituida, a través de puentes de hidrógeno con la cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada (N-H---O) sin la intervención de otra entidad química. Con este catalizador y disolvente, el intermediario (**esquema 5.1**(VIIa)) menos favorecido termodinámicamente, es más estable, sin embargo, se observa una menor selectividad en comparación al catalizador **1**, formando en proporción cuatro y dos veces más el isómero producto de adición [1,2] que los isómeros productos de adición [1,4] Z y E, respectivamente.



## 6. CONCLUSIONES

En el presente experimento realizado en los diferentes disolventes, a excepción del acetonitrilo, la desviación estándar ( $\sigma$ ) revela que la reacción hidrosililación homogénea de la 4-fenil-3E-buten-2-ona, a los parámetros establecidos, es reproducible. De igual manera presenta un rendimiento por encima de 50% en la mayoría de los casos.

Aunque la presencia de reconocimiento molecular no es clara, con el catalizador **2** (CNH funcionalizado con urea) se observa un mayor rendimiento de los productos en la mayoría de los disolventes, posiblemente a la capacidad del ligante en el complejo organometálico para formar puentes de hidrogeno en la reacción de hidrosililación.

Además, el disolvente tiene una influencia en la estereoisomería de la reacción de hidrosililación homogénea de la 4-fenil-3E-buten-2-ona, modificando la estabilidad termodinámica de los intermediarios. A pesar de algunas excepciones, como una tendencia los disolventes polares y con  $\epsilon$  elevadas en presencia de ambos catalizadores orientan la reacción hacia la formación de los isómeros *E* y *Z* del producto de adición [1,4], mientras que en disolventes con  $\epsilon$  mucho menores, apolares y sin donadores de hidrógeno, la tendencia es hacia el producto de adición [1,2].

Aún queda mucho por ratificar la importancia de los disolventes en las reacciones y el reconocimiento molecular a través de los puentes de hidrogeno que se forman en un ambiente químico. En específico en la reacción estudiada, existe la posibilidad ampliar el panorama en el comportamiento de la reacción, como examinar más disolventes con un campo más extenso de  $\epsilon$  y  $\mu$ , probar otros silanos y cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas catalizadas por los mismos complejos organometálicos, entre otros, con el fin de buscar las mejores rutas de reacción para la obtención de silanos aplicados a la industria.

Como vista al futuro, la fabricación de nuevas rutas para la obtención de este tipo de silanos nos da la apertura para su uso como grupos protectores en la obtención de alcoholes primarios, secundarios, terciarios y fenoles, ya que permite llevar a cabo protecciones selectivas, inclusive en moléculas de alto peso molecular. Obtención de sililenoléteres que se pueden utilizar como equivalente sintético de enoles y enolatos, con la ventaja de ser compuesto más estables para llevar a cabo una reacción electrofílica. Producción selectiva de olefinas a partir de silanos que no son accesibles por otros métodos alternos como la reacción de Wittig. Lo que distingue a los silanos es el átomo de silicio en estos nuevos materiales que se une típicamente a una combinación de átomos de oxígeno. Al aumentar el contenido de oxígeno y silicio, estos materiales se vuelven más



parecidos al vidrio, lo que contribuye a una alta estabilidad térmica, durabilidad y una apariencia sólida, mientras que al aumentar el contenido de silicio orgánico se vuelven más orgánicos, lo que contribuye a sus características superficiales únicas, la repelencia al agua y un aspecto fluido. Las propiedades y formas de los silanos se definen por el balance de estos aportes. La unión de grupos orgánicos más complejos a estas estructuras básicas permite crear híbridos de silicios y polímeros orgánicos, lo que proporciona una extraordinaria gama de propiedades y beneficios para la sociedad.



## 7. REFERENCIAS

- [1] C. Reichardt, T. Welton. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4° Ed. WILEY-VCH. Weinheim, Germany. **2011**. pp. 3, 7, 17-22, 96-98, 237-291, 550-553.
- [2] J. Arévalo. Informe de Servicio Social. *Síntesis de compuestos inorgánicos y organometálicos para usos catalíticos*. Clave **2010-12/41-928**. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. México. **2010**.
- [3] G. Rivera, R. H. Crabtree, *J. Mol. Cat. A*. 222 (**2004**) 59.
- [4] a) H. Barraeta. Informe de Servicio Social. *Síntesis de compuestos inorgánicos y organometálicos para usos catalíticos*. Clave **2014-12/41-2230**. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM. México. **2015**.  
b) H. M. Barraeta, M. G. Rivera, (**2015**). *Síntesis y Actividad Catalítica de un compuesto de rodio (I) con trifenilfosfina y un carbeno N-heterocíclico funcionalizado con urea como ligantes*. Memoria 7° Encuentro de Química Inorgánica (EQI-2015). Saltillo, Coahuila. pp. 561-566.  
c) H. M. Barraeta, M. G. Rivera, (**2016**). “Efecto del disolvente en la reacción de hidrosililación de una cetona  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturada con catalizadores de rodio (I) con carbenos N-heterocíclicos y trifenilfosfina como ligantes”. 51° Congreso Mexicano de Química, Sociedad Química de México (SQM). Pachuca de Soto, Hidalgo.
- [5] J. Robles. *Reconocimiento molecular: Diseño y síntesis de una nueva familia de módulos estructurales*. Instituto de Productos Naturales y Agrobiología. Tesis de Doctorado, Universidad de la Laguna. España, **1997**.
- [6] A. S. Borovik, *Acc. Chem. Res.* 39 (**2005**) 54.
- [7] L. Brammer, *Dalton Trans.* (**2003**) 3145.
- [8] D. Natale, J. Maraquet-Rivas, *Chem. Commun.* (**2008**) 425.
- [9] F. Acuña. *Química Orgánica*. EUNED. San José, Costa Rica. **2006**. pp. 15, 16.
- [10] E. Gutiérrez. *Química*. Reverté. España. **1985**. pp. 147, 154, 155, 189, 190.
- [11] G. W. Castellan. *Fisicoquímica*. 2° Ed. Addison Wesley Longman. **1998**. pp. 695.
- [12] N. L. Allinger, M. P. Cava. *Química Orgánica*. 2° Ed. Reverté, España. **1991**. pp. 95-98.
- [13] C. Valenzuela. *Química General. Introducción a la Química Teórica*. Ediciones Universidad de Salamanca. España. **1995**. pp. 232, 233.
- [14] J. Casabó. *Estructura atómica y enlace químico*. Ed. Reverté. España. **2007**. pp. 153-156.
- [15] S. J. Weininger, F. R. Stermitz. *Química Orgánica*. Ed. Reverté. España. **1988**. pp. 218.
- [16] A. Geuther, M. Hermann, *Liebigs Ann. Chem.* 95 (**1855**) 211.
- [17] N. Marion, S. P. Nolan, P. de Frémont, *Coor. Chem. Rev.* 253 (**2009**) 862.



- [18] R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1475.
- [19] M. Regitz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 674.
- [20] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, *Chem. Soc.* 90 (1968) 1485.
- [21] K. K. Irikura, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 48.
- [22] D. Bourissou, O. Guerret, F.P. Gabbai, G. Bertrand, *Chem. Rev.* 100 (2000) 39.
- [23] A. Schmidt, T. Habeck, *Lett. Org. Chem.* 2 (2005) 37.
- [24] V. Lavallo, Y. Canac. G. Bertrand, *Science.* 312 (2006) 722.
- [25] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 361.
- [26] P. Bazinet, T. G. Ong, J. S. O'Brien, N. Lavoie, E. Bell, G. P. A. Yap, I. Korobkov, D. S. Richerson, *Organometallics.* 26 (2007) 2885.
- [27] E. Despagnet-Ayoub, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10198.
- [28] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3122.  
b) P. L. Arnold, S. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 596.  
c) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 610.
- [29] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1290.
- [30] a) A. J. Arduengo III, Patent WO 9114678 (1992).  
b) A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* 24 (1994) 1547.
- [31] A. P. Dove, H. Li, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, D. A. Culkin, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Commun.* (2006) 2881.
- [32] M. K. Denk, A. Hezarkhani, F. L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 3527.
- [33] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5530.
- [34] E. O. Fischer, K. Öfele, *Angew. Chem.* 73 (1961) 581.
- [35] E. O. Fischer, K. Öfele, *Angew. Chem.* 74 (1962) 76.
- [36] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 580.
- [37] H. W. Wanzlick, H. J. Schoenherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 141.
- [38] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* 12 (1968) 42.
- [39] D. J. Cardin, M. J. Doyle, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* (1972) 927.
- [40] W. J. Sommer, M. Weck, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 860.
- [41] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Aldrichim. Acta* 39 (4) (2006) 97.
- [42] C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2247.
- [43] S. P. Nolan. *N-heterocyclic Carbenes in Synthesis.* Ed. Wiley-VCH. New York. 2006.
- [44] F. Chen, G. Wang, Y. Li, X. Chen, *J. Organomet. Chem.* 710 (2012) 36.
- [45] D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* 72 (1972) 545.
- [46] M. T. Lee, C. H. Hu, *Organometallics.* 23 (2004) 976.
- [47] B. Cornils, W. A. Herrmann. *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds.* Vol. 2, VCH. New York. 1996. pp. 1197.
- [48] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 1290.



- [49] W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. Böhm, *Adv. Organomet. Chem.* 48 (2001) 1.
- [50] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2485.
- [51] C. Bielawski, R. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 39 (2000) 2903.
- [52] R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* 60 (2004) 7117.
- [53] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, *Organometallics.* 19 (2000) 741.
- [54] M. S. Viciu, R. F. Germaneau, O. Navarro-Fernández, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics.* 21 (2002) 5470.
- [55] G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics.* 21 (2002) 2866.
- [56] J. M. Praetorius, M. W. Kotyk, J. D. Webb, R. Wang, C. M. Crudden, *Organometallics.* 26 (2007) 1057.
- [57] M. Bortenschlanger, J. Schutz, D. von Preysing, O. Nuyken, W. A. Herrmann, R. Weberskirch, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 6233.
- [58] S. Dastgir, K. S. Coleman, A. R. Cowley, M. L. H. Green, *Organometallics.* 25 (2006) 300.
- [59] G. Rivera, O. Elizalde, G. Roa, I. Montiel, *J. Organomet. Chem.* 699 (2012) 82.
- [60] M. Steinbeck, G. Frey, W. Schoeller, W. Herrmann. *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 3945.
- [61] N. Jokic, M. Zhang-Prese, S. Goh, C. Straubinger, W. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 696 (2011) 3900.
- [62] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford. *Química Inorgánica II.* Ed. Reverté. España. 2004. pp. 136, 755-758, 761.
- [63] B. Marciniec, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2004) 2375.
- [64] I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics.* 1 (1982) 1390.
- [65] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 16.
- [66] J. F. Peyronel, H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.* 2 (1978) 211.
- [67] T. H. Chan, G. Z. Zheng, *Organometallics.* 14 (1995) 70.
- [68] D. Tapu, Z. McCarty, L. Hutchinson, C. Ghattas, J. Salerno, *J. Organomet. Chem.* 749 (2014) 134.
- [69] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego. *Purification of Laboratory Chemicals.* 3° Ed. Pergamon Press. Oxford. 1988. pp. 558, 559.
- [70] J. Arévalo. *Estudio catalítico de compuestos catiónicos de Rodio (I) con ligantes carbeno N-heterocíclicos funcionalizados con urea y amida.* Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UIM. Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México. 2014.
- [71] T. C. Waddington. *Non-aqueous Solvent Systems.* 1° Ed. Academic Press. New York. 1971. pp. 243.



## 8. ANEXO

La estandarización de temperatura se realizó con una reacción ya ensayada en blanco con THF (tetrahidrofurano),<sup>[3,4]</sup> se tomó la temperatura en el punto en que se obtuvo un reflujo constante del mismo, se mantuvo en observación por 4h hasta que el baño de arena se estabilizó en temperatura. También se cuidó realizar las mediciones con el termómetro colocado a la misma profundidad (3cm) en todas las repeticiones dentro del baño de arena, previamente calentado a una temperatura constante, debido a que la arena tarda en elevar la temperatura (**tabla 8.1**).

**Tabla 8.1.** Pruebas de calor para THF.

Parrilla Eléctrica	Temperatura termómetro dentro del baño de arena (°C)	Temperatura parrilla eléctrica (°C)	Observaciones
I	97.0	140.0	Reflujo muy lento
II	97.5	150.0	Reflujo muy lento
I	102.0	145.0	Reflujo lento
II	101.5	155.0	Reflujo lento
I	105.0	155.0	Reflujo constante
II	106.0	160.0	Reflujo constante

Una vez estandarizada la temperatura de reflujo, se realizaron pruebas de la reacción de hidrosililación catalítica en THF con tres catalizadores CNH (**tabla 8.2**), dos de ellos utilizados en el presente trabajo **1** y **2** (**figura 2.1**).<sup>[4b]</sup> En las reacciones se observó una agitación y reflujo constantes (105-106°C), el cambio de coloración característico (**figura 5.1**) con una eficiencia medible y dependiente solo de las propiedades del catalizador.

**Tabla 8.2.** Reacciones de hidrosililación catalítica con los tres complejos<sup>[4b]</sup>.

Catalizador	Relación estequiométrica *			M.P.	% Eficiencia.
	Z	E	[1,2]		
1	1.0	2.4	2.6	3.4	63.83%
B	1.0	1.0	1.4	1.3	72.34%
2	1.0	1.0	1.1	0.7	81.58%

M.P.= Materia Prima. \*24h de reacción.