

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Ciencias Químicas/Kimika Zientzien Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO FIN DE GRADO

Síntesis y caracterización de nuevos complejos con ligandos silyl-quinolina.
Isomerización-hidrosililación de alquenos remotos

Autor: Aitor Martínez de Morentin Belamendia

Dirigido por: Miguel Ángel Huertos Mansilla

San Sebastián, julio de 2022

**GIPUZKOAKO
KANPUSA
CAMPUS DE
GUIPÚZCOA**
Pº Manuel Lardizabal, 3
20018 DONOSTIA-SAN
SEBASTIÁN
GIPUZKOA

Índice

1. Resumen	3
1. Abstract	4
2. Introducción	5
2.1 Ligandos silicio-nitrógeno bidentados	5
2.2 Hidrosililación de alquenos remotos	10
3. Objetivos	13
4. Resultados y discusión	14
4.1. Síntesis y caracterización de pro-ligandos y complejos neutros y catiónicos.	14
4.1.1. Síntesis y caracterización de pro-ligandos Si, N derivados de la quinolina.	14
4.1.2. Síntesis y caracterización de los complejos neutros $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L})\text{PPh}_3]$ (1).	19
4.1.3. Síntesis y caracterización de los complejos catiónicos $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ (2).	23
4.2. Isomerización-hidrosililación tándem catalizada por los complejos 1 y 2.	27
4.2.1. Estudio catalítico de los diferentes complejos.	27
5. Conclusiones	29
5. Conclusions	30
6. Parte experimental	31
6.1. Condiciones generales de trabajo y técnicas empleadas	31
6.2. Síntesis y caracterización de compuestos	31
6.3. Catálisis	56
6.4. Tablas cristalográficas	57
7. Bibliografía	58

1. Resumen

Con el fin de estudiar los cambios que pueda haber en la reacción tándem isomerización-hidrosililación, que sirve para obtener silanos terminales partiendo de alquenos internos, utilizando nuevos catalizadores neutros, $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L})\text{PPh}_3]$ (**1**), y catiónicos, $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**2**), de rodio (III), se han sintetizado nuevos pro-ligandos (**L1** = 8-(dimetilsilil)quinolina, **L2** = 8-(dimetilsilil)-2-metilquinolina y **L3** = 4-(dimetilsilil)-9-fenilacridina) de forma satisfactoria.

Con los pro-ligandos obtenidos se han conseguido sintetizar y caracterizar tanto los complejos neutros como los catiónicos anteriormente mencionados, **1_L1**, **1_L2**, **1_L3**, **2_L1**, **2_L2** y **2_L3**, con los que se ha procedido a estudiar la reacción de catálisis. Los complejos neutros son inactivos como catalizadores en la reacción tándem isomerización-hidrosililación, mientras que los catiónicos han resultado ser buenos catalizadores.

Entre los complejos catiónicos, **2_L2** es el más reactivo, siendo ligeramente superior a **2_L3** y cerca del doble de **2_L1**. Se piensa que esto se debe a que el pro-ligando **L2** es el más voluminoso, por lo que presenta mayor impedimento que el resto, y podría favorecer la formación del alqueno terminal en el equilibrio de isomerización.

1. Abstract

Herein, we have studied the differences in the tandem isomerization-hydrosilylation reaction using new neutral rhodium (III), $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L})\text{PPh}_3]$ (**1**), and cationic $\text{Rh}(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**2**) complexes as catalysts to obtain terminal alkylsilanes from remote alkenes. In order to synthesize these new neutral and cationic complexes, pro-ligands (**L1** = 8-dimethylsilylquinoline, **L2** = 2-methyl-8-dimethylsilylquinoline and **L3** = 4-(dimethylsilyl)-9-phenylacridine) have been satisfactorily synthesized and characterized.

Previously mentioned complexes, **1_L1**, **1_L2**, **1_L3**, **2_L1**, **2_L2** and **2_L3**, have been synthesized using the aforementioned pro-ligands. In the tandem isomerization-hydrosilylation reaction neutral complexes result inactive, whereas the cationic rhodium(III) complexes catalysed the reaction satisfactorily.

The cationic complex **2_L2** results the most active in the selective synthesis of terminal alkylsilanes. In other ways, **2_L3** is slightly less reactive than **2_L2** and the activity as catalysts of **2_L1** is the lowest of the cationic catalysts studied. We propose that this fact can be due to the steric hindrance of **L2**, which would favour the formation of the terminal alkene in the isomerization equilibrium.

2. Introducción

2.1 Ligandos silicio-nitrógeno bidentados

Se denomina catálisis al proceso por el cual la velocidad de una reacción incrementa, puesto que la barrera de energía de activación de esta disminuye. Esto se debe a la presencia de una sustancia química llamada catalizador, el cual comprende un amplio rango de compuestos y está dividido en dos grupos principales, los catalizadores heterogéneos y los homogéneos. La catálisis heterogénea ocurre cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes, como puede ser el paso de un fluido sobre una superficie sólida catalítica, mientras que, en el caso de la catálisis homogénea, tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en la misma fase.^[1, 2]

La importancia de estos últimos ha ido aumentando en la industria farmacéutica y en la industria de polímeros,^[3] y presentan grandes ventajas como una gran actividad catalítica en condiciones suaves de reacción y necesidad de una pequeña cantidad de catalizador, logrando así sistemas excelentes en términos de actividad, selectividad y condiciones de reacción. Sin embargo, la desactivación o degradación del catalizador es una de las mayores desventajas de este grupo respecto a los catalizadores heterogéneos, los cuales son más robustos, obteniendo así una mayor estabilidad de reacción, a pesar de necesitar temperaturas más altas para que la reacción tenga lugar.^[4]

Una de las estrategias para dar a estos catalizadores homogéneos una mayor estabilidad química y térmica es utilizar ligandos polidentados, que aportan dicha robustez al compuesto, debido a la formación de metalaciclos. Un ligando multidentado forma más de un enlace simultáneo con el núcleo de coordinación (Figura 2.1), y existen muchos tipos: dependiendo de su carga iónica, pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros; mientras que, si se tiene en cuenta la denticidad, los más comunes son los tetradentados, tridentados y bidentados. Aunque como se muestra en la figura 2.1, también existen ligandos polidentados con más átomos que se unen al centro metálico.^[4]

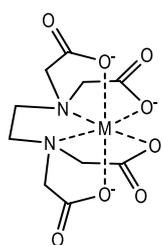


Figura 2.1: Coordinación de EDTA, ligando hexadentado, con un metal central (M).

La naturaleza de los ligandos varía las características del complejo. Por ejemplo, en la figura 2.2, el átomo Z afecta a la densidad electrónica; Y controla el tamaño del metalaciclo, que será más estable si está formado por 5 o 6 átomos, y puede aportar quiralidad al compuesto; X ejerce control electrónico e influencia trans; y L aporta estabilidad y control electrónico y estérico.^[5]

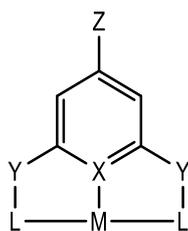


Figura 2.2: Influencia de las diferentes partes de un ligando en un complejo.

Los ligandos tetradentados, como su propio nombre indica, se unen al átomo central mediante cuatro enlaces, como lo hacen los ligandos de la figura 2.3. Estos ligandos se unen al metal utilizando los pares electrónicos libres del oxígeno y nitrógeno, y su alta especificidad permite la separación de lantánidos y actínidos cuando están unidos a CMPO (óxido de carbamoilmetilfosfina). Por ello, estas moléculas se utilizan para formar largos sistemas con ligandos orgánicos en los que es necesario organizar el centro de unión para su posterior uso, logrando así controlar su afinidad con el metal.^[6]

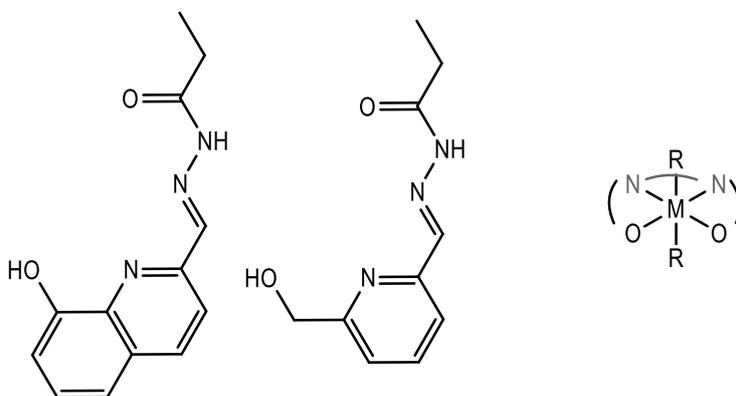


Figura 2.3: Ligandos tetradentados y su coordinación formando complejos.

Los ligandos tridentados pueden unirse al núcleo de diferentes maneras, por ejemplo, si lo que tenemos es un complejo octaédrico, estos ligandos pueden colocarse en disposición fac- (facial), puesto que se colocan en la misma cara del octaedro, o mer- (meridional), también llamados pincer debido a su posición alrededor del núcleo (Figura 2.4).

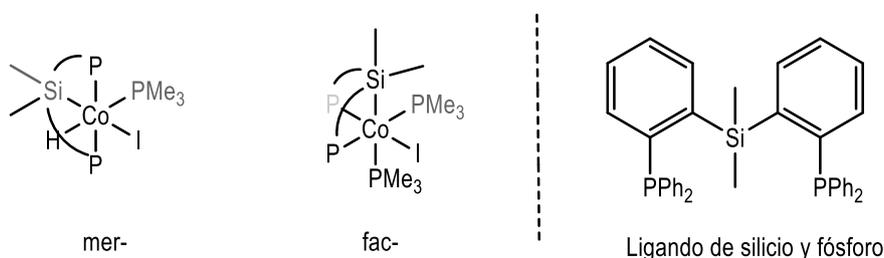


Figura 2.4: Isomería de ligandos tridentados.

La capacidad de formar metalaciclos de los ligandos polidentados provoca que la estabilidad del complejo aumente, y sus propiedades pueden ser modificadas con el fin de controlar el ambiente estérico y electrónico del centro metálico, tal y como ocurre con los siguientes compuestos (Figura 2.5). Estos complejos planocuadrados, cuyo átomo central es el paladio, son activos en la polimerización de etileno. Según el estudio realizado por J. Hurtado y colaboradores, III es el catalizador más activo, por delante de I y II, debido a la presencia del oxígeno, que interacciona con la enzima MAO, reduciendo la densidad electrónica en el centro de coordinación y aumentando así su actividad.^[7]

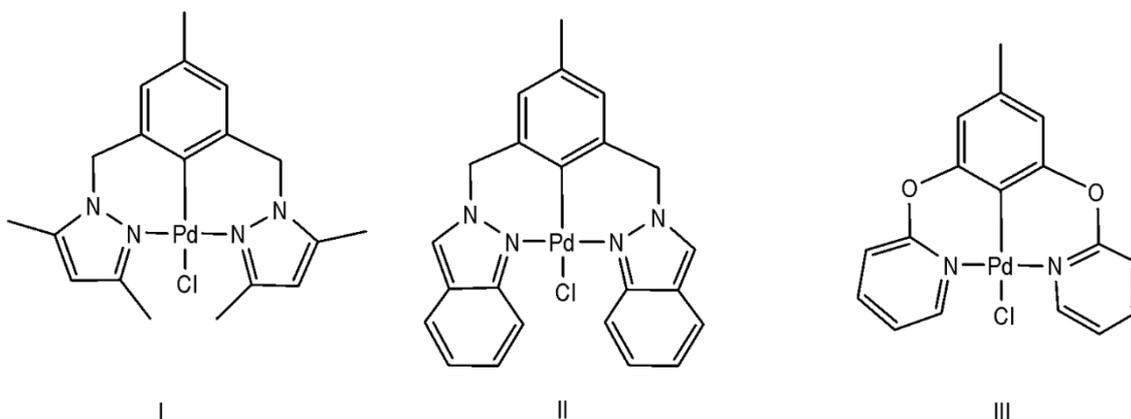


Figura 2.5: Complejos pincer de paladio (II) activos en polimerización de etileno.

Por último, los ligandos bidentados se unen al centro metálico mediante dos enlaces, lo cual permite la unión de más de un ligando simultáneamente a un mismo centro metálico. La disposición de estos puede ser cis- o trans-, si se trata de dos ligandos, o fac- o mer-, si son tres, tal y como se aprecia en la figura 2.6.

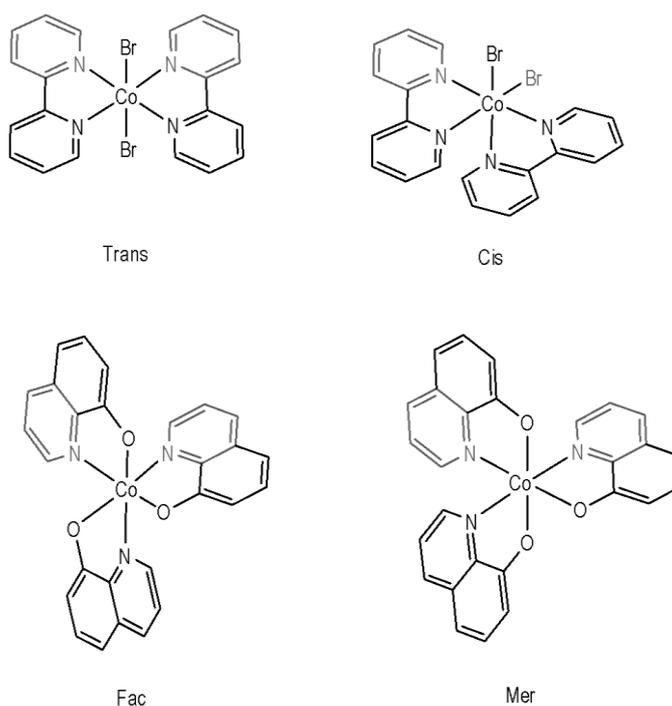
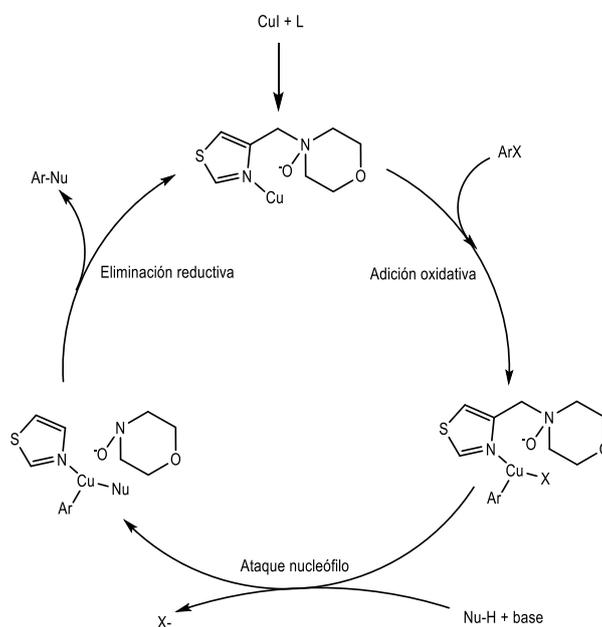


Figura 2.6: isomería de ligandos bidentados.

En lo que se refiere a sus aplicaciones, los ligandos bidentados son compuestos orgánicos importantes y los complejos que forman son utilizados en química médica, catálisis homogénea y química de materiales principalmente.^[8] Por ejemplo, el esquema 2.1 muestra el uso de un complejo de cobre, formado por al menos un ligando bidentado, para la formación de un compuesto arílico.^[9]



Esquema 2.1: Síntesis de un compuesto arílico.

Si nos centramos más en este trabajo de fin de grado, ahora pondremos el foco en los ligandos cuya unión al metal central se da mediante, al menos, un átomo de silicio. Este elemento se encuentra bajo el carbono en la tabla periódica, y sus características se asemejan. No obstante, el silicio, a diferencia del carbono, contiene orbitales d vacíos, por lo que las interacciones con el metal central varían. Además, los ligandos de silicio provocan una gran influencia *trans*, lo cual induce a metales más ricos en electrones que pueden actuar como agentes activantes.^[10] Por otro lado, la síntesis de nuevos organosilanos a partir de la activación del enlace C-Si ha ganado relevancia en los últimos tiempos, puesto que estos compuestos forman intermedios en transformaciones catalíticas como la hidrosililación, además de ser utilizados para productos comerciales como pintura (Figura 2.7).^[11-13]

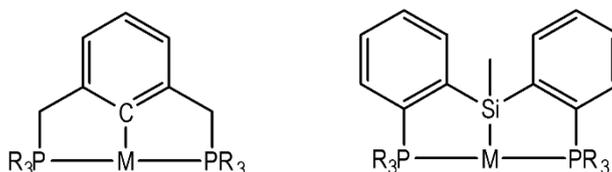


Figura 2.7: Ligandos de carbono y silicio.

Entre los subgrupos de los complejos formados por organosilanos, se encuentran los ligandos bidentados de silicio. El compuesto del esquema 2.2 es un catalizador capaz de realizar la isomerización e hidrosililación en tándem desde alquenos internos hasta silanos terminales, tal y como se indica en la imagen.^[14, 15]

2.2 Hidrosililación de alquenos remotos

Las reacciones catalíticas constan de diferentes procesos clave, que dan lugar a los ciclos catalíticos. Entre ellos, algunos de los más importantes son: la creación de una vacante coordinativa, la inserción o migración, la β -eliminación, la α -eliminación, la adición oxidante y la eliminación reductora. Estos procesos clave se han propuesto en varios tipos de reacciones catalíticas, como, por ejemplo, la hidrogenación, la hidroformilación o la hidrosililación. En términos generales, estos procesos tienen en común la inserción de una olefina en un enlace metal-hidruro (Esquema 2.3).^[1]



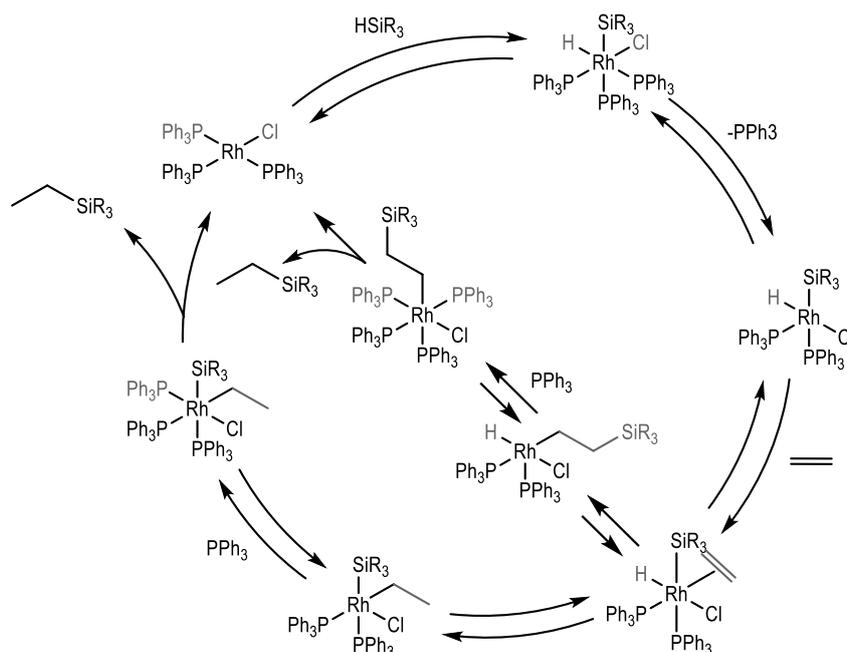
Esquema 2.3: inserción de una olefina en el enlace metal-hidruro.

La reacción catalítica estudiada en este trabajo es la hidrosililación de alquenos. Con esta se consigue la introducción de átomos de silicio en cadenas carbonadas, generando así sustratos orgánicos funcionalizados con los que se puedan obtener diferentes productos de gran importancia en la industria de materiales, como, por ejemplo: polímeros basados en siliconas, lubricantes o recubrimientos repelentes de agua. Además, esta reacción se utiliza industrialmente para la síntesis de organosiliconas.^[11, 13]

Por otra parte, la adición de silanos a otros enlaces insaturados como son los grupos carbonilo se utiliza en la industria farmacéutica para la obtención de alcoholes. Además, la hidrosililación de carbonilos también tienen un rol importante en la síntesis orgánica, ya que uno de los productos formados, los silanoles, son buenos intermediarios en diferentes reacciones, como por ejemplo reacciones de *cross-coupling* (acoplamiento cruzado), ya que pueden ayudar en la activación del enlace C-H. Estas reacciones de hidrosililación de enlaces insaturados necesitan normalmente de un catalizador para que tengan lugar, y es en este punto donde la química organometálica juega un papel importante.^[17]

Si estudiamos uno de los mecanismos propuestos para la reacción de hidrosililación catalizada por el catalizador de Wilkinson (Esquema 2.4), este está basado en una adición oxidativa del enlace Si-H sobre el centro metálico. Posteriormente, se coordina una olefina para que se dé su inserción en el enlace metal-hidruro, obteniendo un compuesto metálico que tiene en su esfera de coordinación un grupo alquilo y un grupo sililo. Finalmente, tiene lugar una eliminación reductiva del silicio con la cadena alifática resultante de la inserción de la olefina, dando lugar al producto de hidrosililación.^[17]

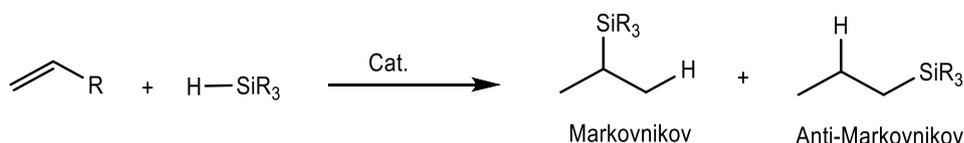
Este se denomina mecanismo Chalk-Harrod (ciclo exterior del esquema 2.4), aunque hay varios estudios que dicen que el mecanismo de esta reacción puede transcurrir también a través de lo que se denomina mecanismo Chalk-Harrod modificado (ciclo interior del esquema 2.4), en el cual una vez la olefina está coordinada, lo que se produce es la inserción de esta en el enlace metal-silicio. La posterior eliminación reductora del grupo alquilo y el hidruro daría lugar al mismo producto de hidrosililación.^[17]



Esquema 2.4: Mecanismo Chalk-Harrod y Chalk-Harrod modificado para la reacción de hidrosililación.

Uno de los metales de transición que más se ha estudiado en reacciones de hidrosililación es el rodio. Como se ha mostrado en el esquema 2.4, uno de los primeros en utilizar el rodio en reacciones de hidrosililación de olefinas fue, en los años sesenta, A. J. Chalk. En su primer trabajo en este campo, Chalk y colaboradores consiguieron realizar la reacción de hidrosililación de olefinas con el catalizador de Wilkinson ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$) y otros compuestos de rodio.^[18] Chalk y colaboradores descubrieron que el uso de compuestos de rodio (I) como catalizadores en la hidrosililación de alquenos puede dar una serie de problemas, como que las olefinas internas no reaccionen, o que la catálisis de las olefinas terminales de lugar a diferentes productos no deseados como los productos de isomerización, de hidrogenación o de sililación deshidrogenativa.^[19-21]

Cuando se habla de hidrosililación de olefinas hay que tener en cuenta la selectividad de la reacción. Estas reacciones pueden ser Markovnikov, cuando el átomo de silicio se coloca en el carbono más sustituido, obteniendo alquil-silanos internos, o, por el contrario, puede tener una selectividad anti-Markovnikov, cuando el silicio se enlaza al carbono menos sustituido y se obtienen alquil-silanos terminales (Esquema 2.5).

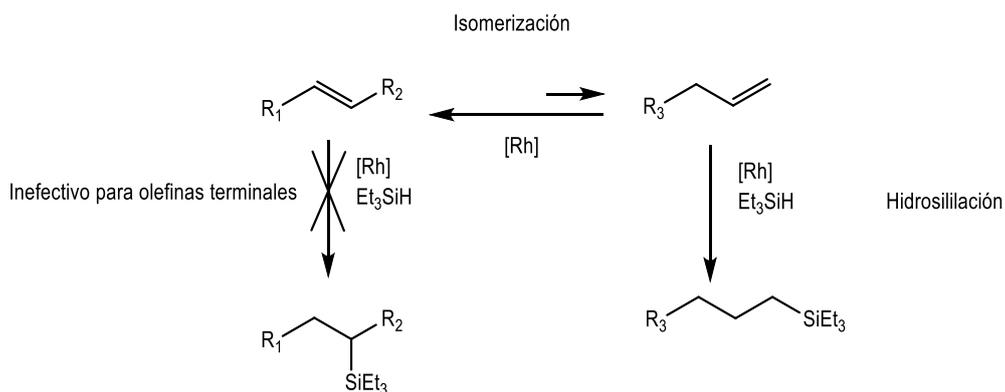


Esquema 2.5: posibles sililaciones del alqueno.

Uno de los objetivos de este trabajo de fin de grado será la formación catalítica de alquil-silanos terminales. Por este motivo, se necesitará un catalizador que sea selectivo anti-Markovnikov, como son por ejemplo los catalizadores de rodio. La única limitación para conseguir alquil-silanos terminales es la necesidad de usar olefinas terminales. Decimos que esto es una limitación porque las olefinas terminales son

mucho más caras y más inaccesibles que las olefinas internas. Para intentar solventar esta limitación, en el grupo de investigación donde he realizado el trabajo de fin de grado, se ha estudiado durante los últimos años una estrategia, con la cual, conseguir alquil-silanos terminales partiendo de olefinas internas.^[14, 15]

Esta estrategia, representada en el esquema 2.6, está basada, en conseguir complejos de rodio capaces de catalizar la reacción tándem isomerización-hidrosililación de alquenos internos. Se necesita un catalizador capaz de isomerizar olefinas, que el mismo catalizador sea inactivo en la hidrosililación de alquenos internos pero eficiente en la hidrosililación de alquenos terminales y con selectividad anti-Markovnikov. Así, siguiendo esta estrategia, se podrán obtener alquil-silanos terminales partiendo de olefinas internas.



Esquema 2.6: reacción tándem isomerización-hidrosililación.

3. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de fin de grado es sintetizar diferentes pro-ligandos y, con ellos, diferentes catalizadores neutros y catiónicos de rodio (III). Con los nuevos catalizadores sintetizados, se llevará a cabo la reacción catalítica de isomerización-hidrosililación de diferentes alquenos internos y terminales y se estudiará el efecto de los pequeños cambios en la estructura del catalizador en la eficiencia del sistema catalítico.

Para cumplir este objetivo general se han marcado una serie de objetivos específicos:

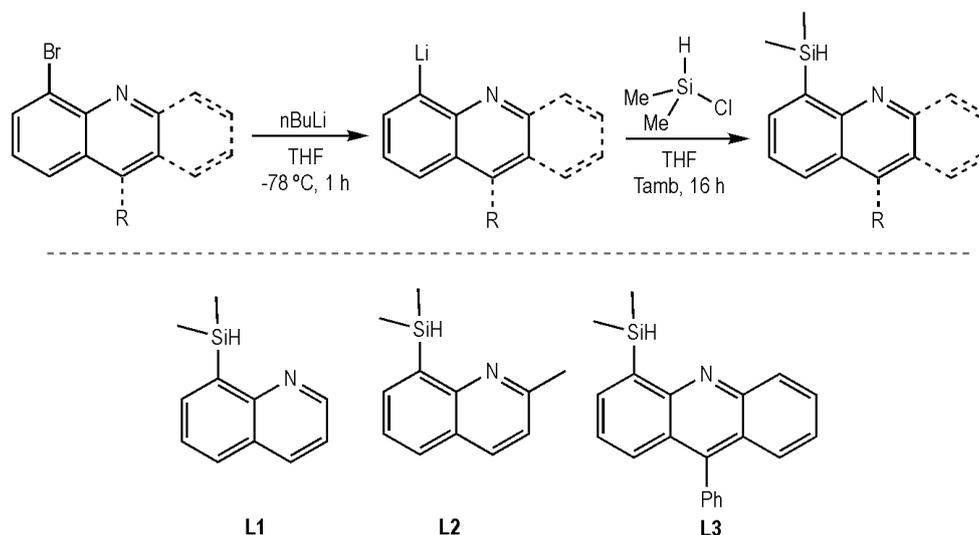
- Diseño, síntesis y caracterización de 3 pro-ligandos Si, N con diferentes impedimentos estéricos.
- Síntesis de los complejos de rodio(III) neutros de fórmula $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L})\text{PPh}_3]$, donde L es el ligando Si, N
- Síntesis y caracterización de los complejos catiónicos, $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$.
- Comprobar la actividad catalítica tanto de los complejos neutros como de los catiónicos en la hidrosililación de *trans*-4-octeno usando trietilsilano.

4. Resultados y discusión

4.1. Síntesis y caracterización de pro-ligandos y complejos neutros y catiónicos.

4.1.1. Síntesis y caracterización de pro-ligandos Si, N derivados de la quinolina.

Como ya se ha comentado tanto en la introducción como en los objetivos de este trabajo, el objetivo principal de este trabajo de fin de grado es realizar la síntesis y el estudio catalítico en reacciones tándem isomerización-hidrosililación de diferentes compuestos de Rh(III) que contienen un ligando silil-quinolina. De esta manera se podrá comparar cómo afectan pequeñas variaciones en la estructura del catalizador en la eficiencia de la reacción catalítica. Para obtener los complejos deseados, primero se deben sintetizar los pro-ligandos usados en este trabajo. El esquema 4.1 muestra la ruta sintética para obtener los pro-ligandos **L1**, **L2** y **L3**. La caracterización de estos compuestos se realiza mediante resonancia magnética nuclear (RMN) homonuclear y heteronuclear en disolución.



Esquema 4.1. Síntesis de los ligandos **L1**, **L2** y **L3**.

Como se puede observar en el esquema 4.1, los tres pro-ligandos empleados en este trabajo tienen un mismo esqueleto silano-quinolina con diferentes sustituyentes. La síntesis y caracterización de la 8-(dimetilsilil)quinolina (**L1**) la realizó el estudiante de máster Iñigo Villanueva. Tal y como se aprecia en la figura 4.1, la aparición de un septuplete alrededor de 4.8 ppm, perteneciente al hidrógeno enlazado al silicio, el cual se acopla al doblete situado a 0.5 ppm, que integra por 6 hidrógenos indica la presencia de ambos grupos metilos enlazados al silicio, confirmando la formación del ligando **L1**. Además, en este espectro se observan claramente las señales aromáticas correspondientes al esqueleto quinolina.

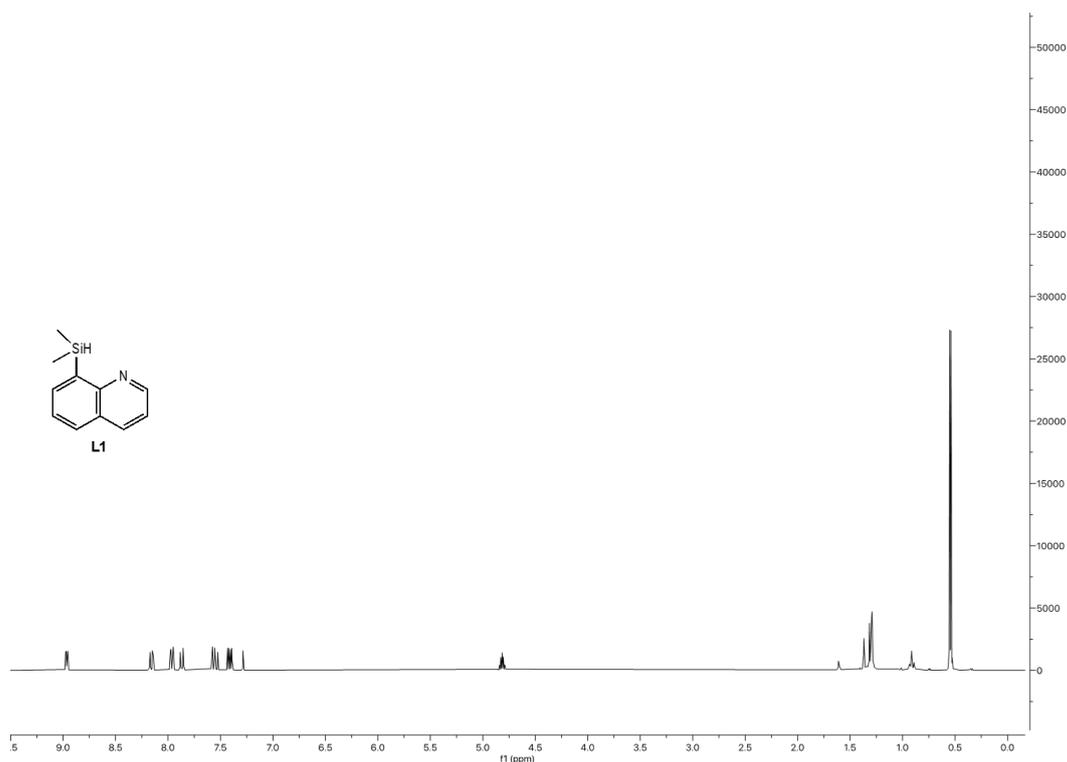


Figura 4.1: ^1H RMN de **L1** en CDCl_3 .

La síntesis de 8-(dimetilsilil)-2-metilquinolina (**L2**) se realiza añadiendo $n\text{BuLi}$ a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) sobre una disolución de 8-bromo-2-metilquinolina con el fin de sustituir el átomo de bromo por uno de litio y cambiar la polaridad del carbono, tal y como se indica en el esquema 4.1. La posterior adición de SiMe_2ClH da lugar a la formación de **L2**.

En el espectro de ^1H RMN de **L2** (figura 4.2) se observa un septuplete a 4.75 ppm con una constante de acoplamiento de 3.8 Hz que integra por un hidrógeno y que asignamos al hidrógeno enlazado al silicio. También se observa un doblete a 0.55 ppm ($J = 3.8\text{ Hz}$), cuya integral de 6 hidrógenos indica la presencia de ambos grupos metilos enlazados al silicio. Además, la presencia del silicio queda constatada por la constante de acoplamiento de 120.30 Hz entre los dobletes satélites que aparecen a ambos lados del doblete anteriormente comentado.

Por último, para asegurarnos de la presencia de un átomo de silicio en el compuesto, se realizó un espectro bidimensional donde se correlaciona ^{29}Si con ^1H (HMBC $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$). En este espectro (Figura 4.3) se observa una señal para el silicio a -18 ppm.

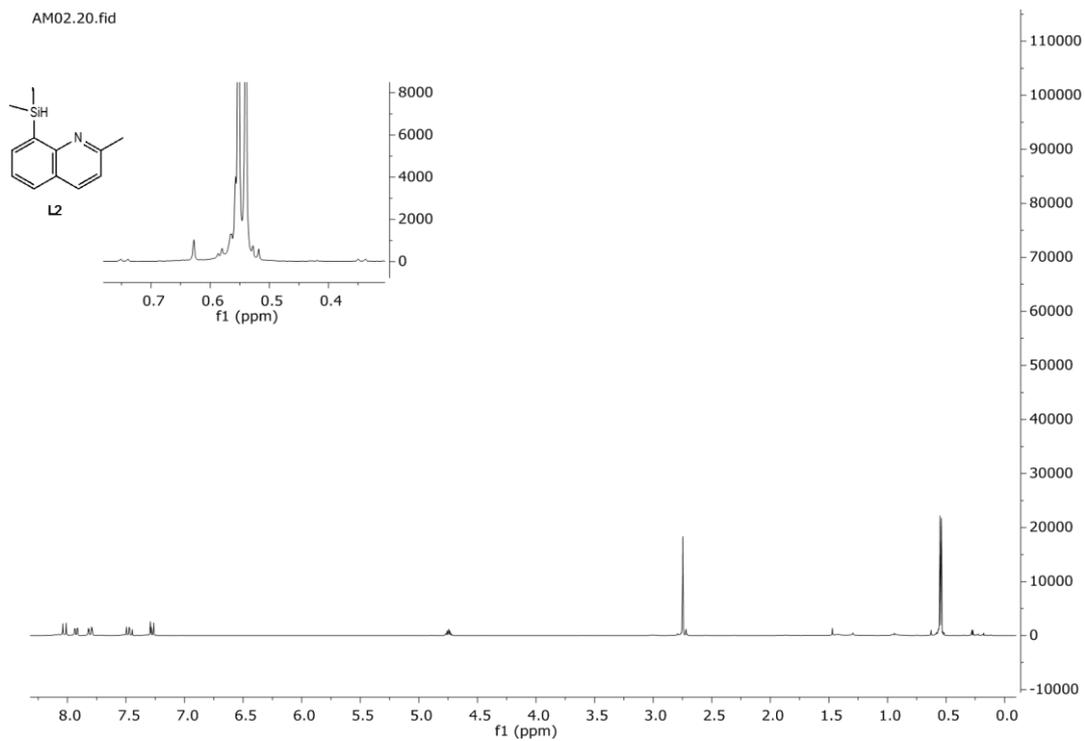


Figura 4.2: ^1H RMN de L2 en CDCl_3 .

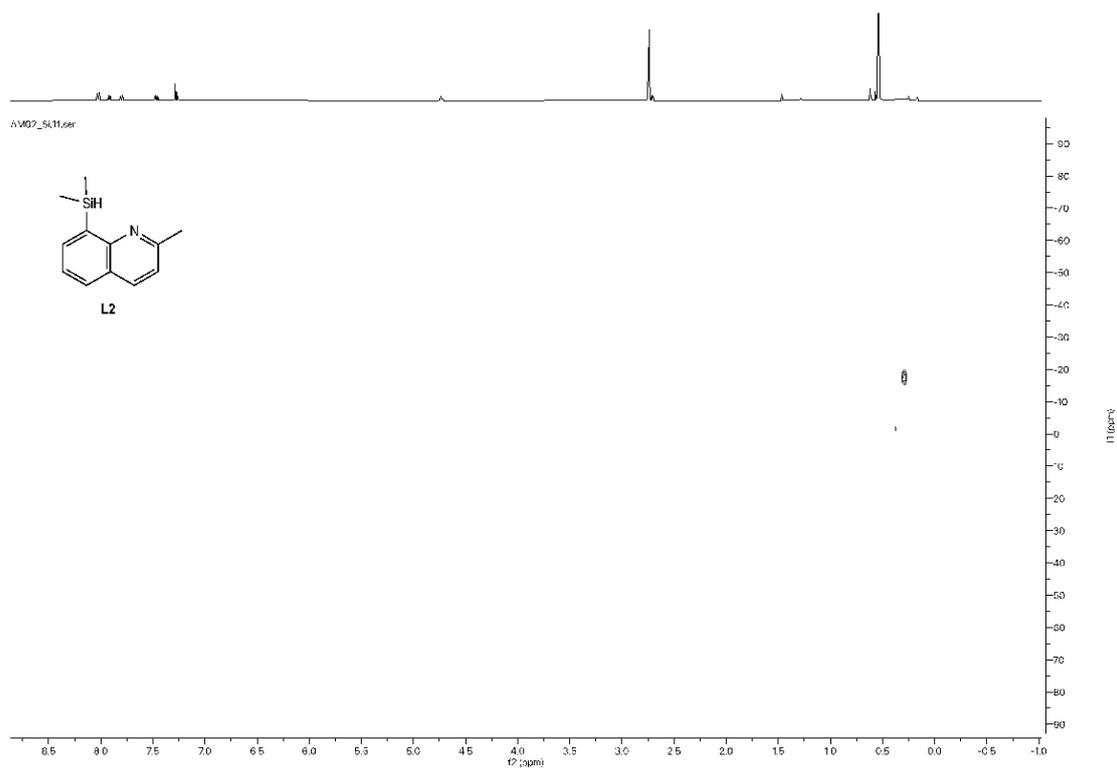
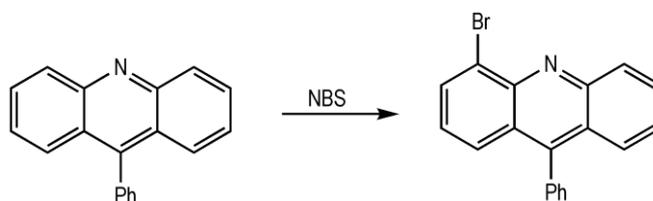


Figura 4.3: HMBC ^1H - ^{29}Si de L2 en CDCl_3 .

Los precursores bromados utilizados en la síntesis de **L1** y **L2** son productos comerciales. Por el contrario, la 4-bromo-9-fenilacridina empleada en la síntesis de 4-(dimetilsilil)-9-fenilacridina (**L3**) se tuvo que sintetizar en el laboratorio (esquema 4.2).



Esquema 4.2. Síntesis del precursor 4-bromo-9-fenilacridina.

La reacción de N-bromosuccinimida (NBS) con acridina da lugar a la formación de 4-bromo-9-fenilacridina en buen rendimiento.^[22] Este compuesto se caracterizó en disolución mediante RMN. El espectro de ¹H RMN (figura 4.4) muestra la pérdida de simetría del compuesto obtenido, lo cual es indicativo de que la 9-fenilacridina se ha bromado.

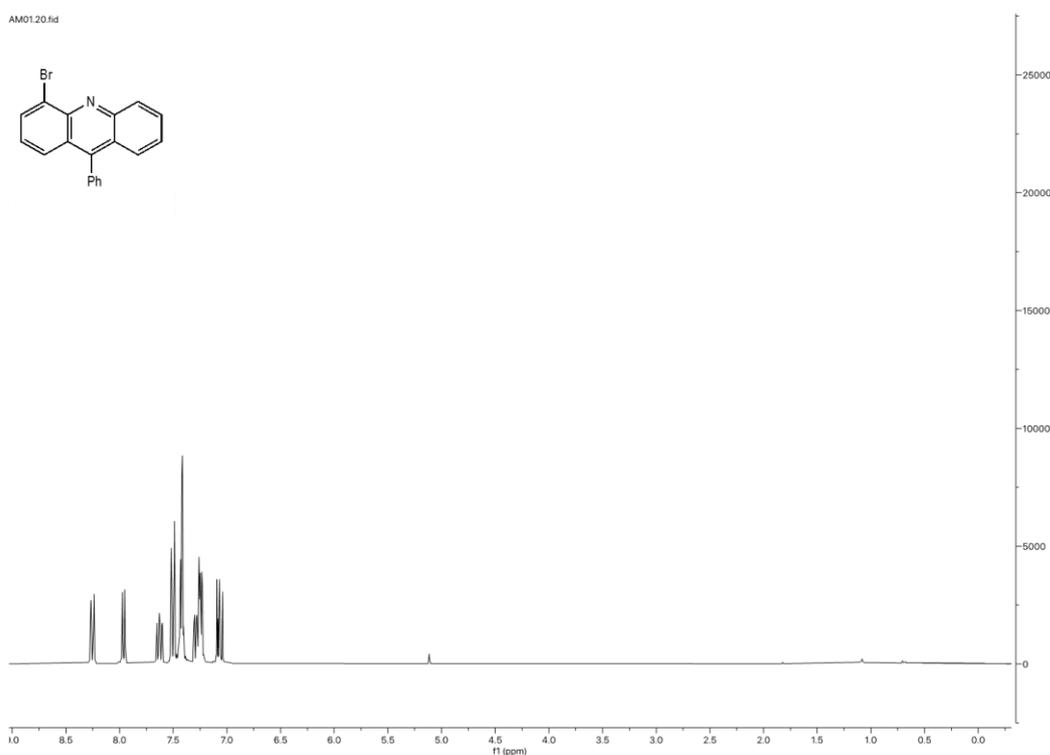


Figura 4.4: ¹H RMN del 4-bromo-9-fenilacridina en CDCl₃.

La síntesis de **L3** se realiza de manera análoga a la síntesis de **L2** (esquema 4.1) y se caracteriza por RMN. En el espectro de ¹H NMR (figura 4.5) se observa la presencia de un septuplete que integra por un hidrógeno (4.87 ppm, $J_{H-H} = 3.8$ Hz, $J_{Si-H}(\text{satélites}) = 187$ Hz). También se observa el doblete perteneciente a los metilos unidos al silicio (0.66 ppm, $J_{H-H} = 3.8$ Hz). Por último, en el espectro bidimensional HMBC ¹H-²⁹Si (figura 4.6) podemos ratificar la presencia de un átomo de silicio que aparece a -16.8 ppm.

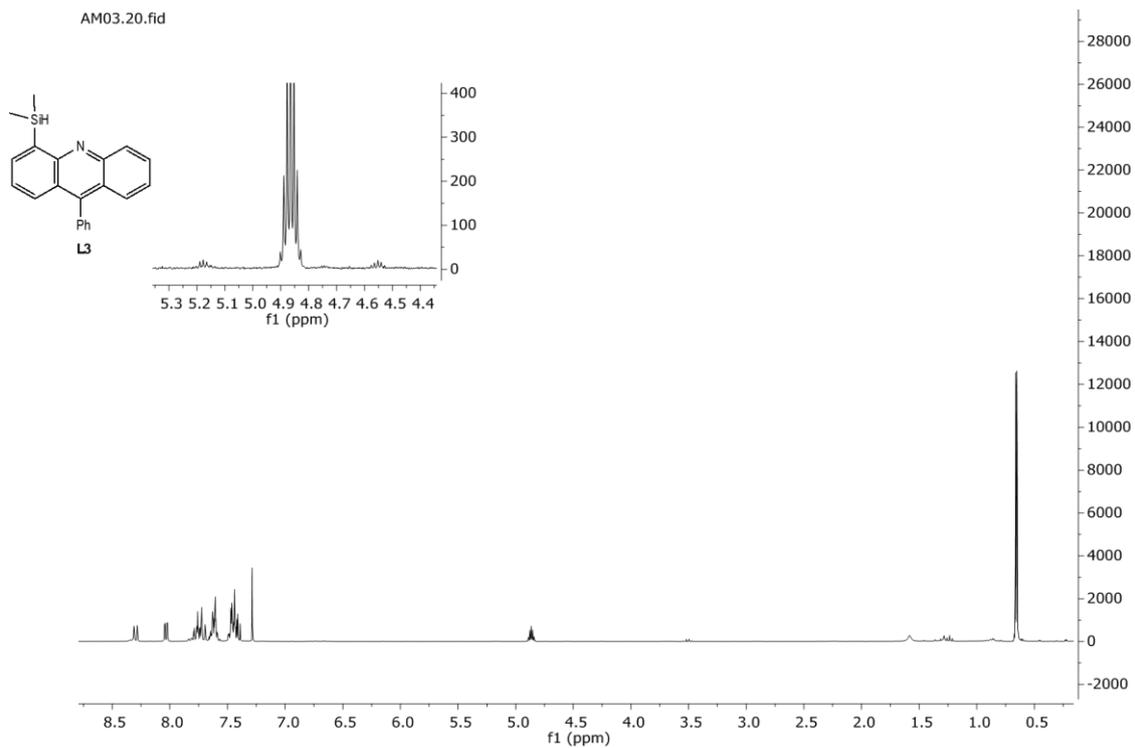


Figura 4.5: ^1H RMN de L3 en CDCl_3 .

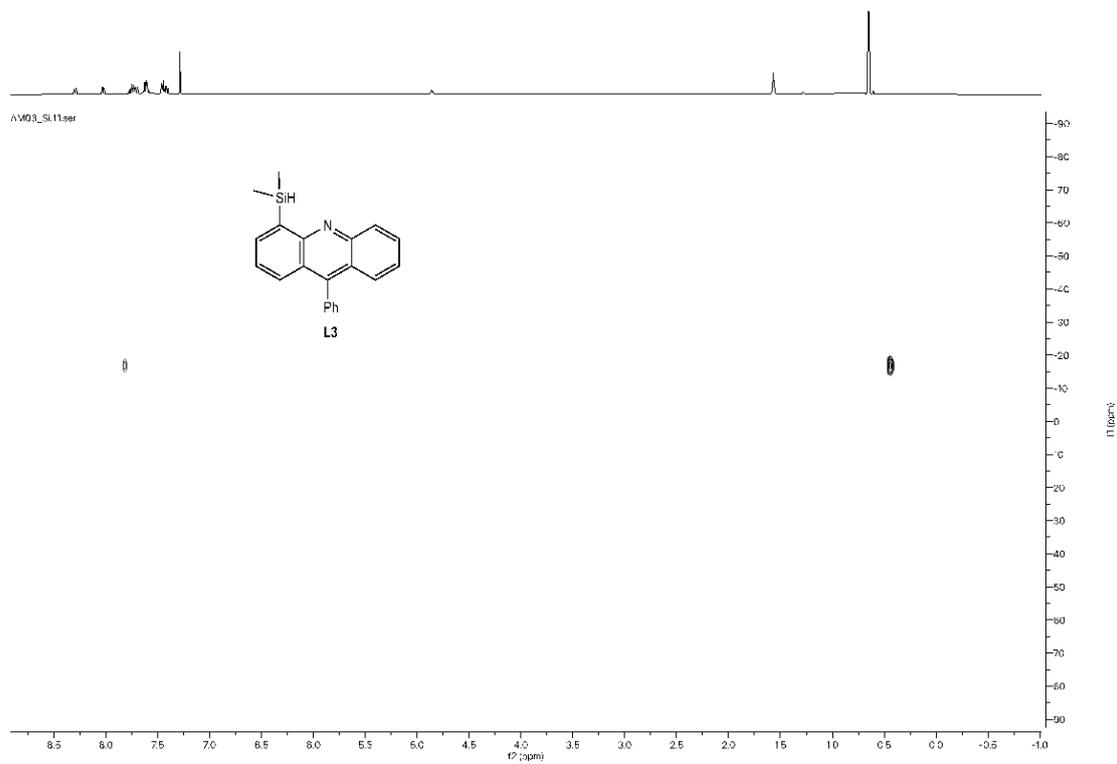
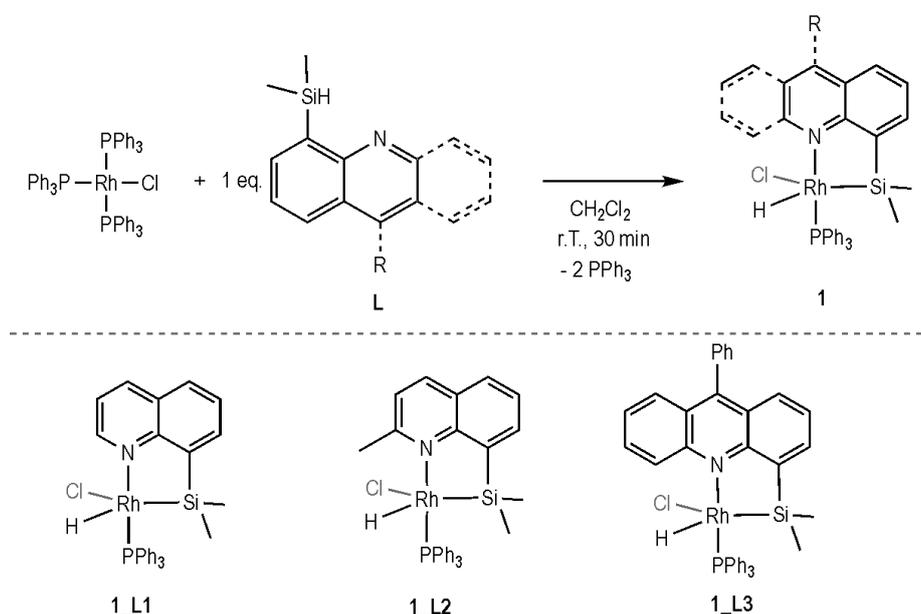


Figura 4.6: HMBC ^1H - ^{29}Si de L3 en CDCl_3 .

4.1.2. Síntesis y caracterización de los complejos neutros [RhCl(H)(L)PPh₃] (**1**).

Una vez sintetizados y caracterizados los pro-ligandos (**L1**, **L2** y **L3**), se procede a preparar los compuestos de rodio (III), los cuales van a ser utilizados como catalizadores en la reacción tándem de isomerización-hidrosililación de alquenos remotos. Vamos a sintetizar complejos de rodio(III) neutros y catiónicos.

Los complejos neutros han sido sintetizados mediante la reacción de los pro-ligandos con el catalizador de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] en diclorometano. De esta manera se produce la adición oxidativa del enlace Si-H del ligando al centro metálico con la oxidación del átomo metálico que pasa de Rh(I) a Rh(III) y la liberación de dos ligandos trifenilfosfina, dando lugar a los complejos neutros [RhCl(H)(L)PPh₃] (L= **L1**, **1_L1**; L= **L2**, **1_L2**, L= **L3**, **1_L3**) (Esquema 4.3).



Esquema 4.3. Síntesis de los complejos neutros **1_L1**, **1_L2** y **1_L3**.

La caracterización de los complejos **1_L1**, **1_L2** y **1_L3** en disolución mediante técnicas de resonancia magnética nuclear confirma la obtención de los compuestos propuestos en el esquema 4.3.

En el espectro de ¹H RMN del complejo **1_L1** mostrado en la figura 4.7, se pueden observar, además de las señales de los protones aromáticos, dos señales que integran por 3 hidrógenos equivalentes cada una a 0.64 ppm y -0.2 ppm y que asignamos a los hidrógenos de los dos metilos enlazados al silicio que no son equivalentes, confirmando así la coordinación al metal central del ligando **L1**. Además, a -17.23 ppm aparece un doblete de dobletes (J_{Rh-H} = 29.0 Hz, J_{P-H} = 21.3 Hz) representativo de un hidruro de rodio (Rh-H), lo cual indica que el metal tiene en la esfera de coordinación un único fósforo, el cual está en posición cis con respecto al hidruro.

En espectro de RMN de fósforo (ver figura 6.20 de la parte experimental) se observa un doblete (δ 50.68, J_{P-Rh} = 149.1 Hz). Por último, en el espectro HMBC ¹H-²⁹Si (ver parte experimental) podemos encontrar una señal asignada al átomo de silicio a 40 ppm que es representativa de un silicio unido a rodio. Cabe destacar la diferencia en desplazamiento químico entre el silicio del pro-ligando **L1** (-16 ppm) y el complejo neutro **1_L1** (-40 ppm).

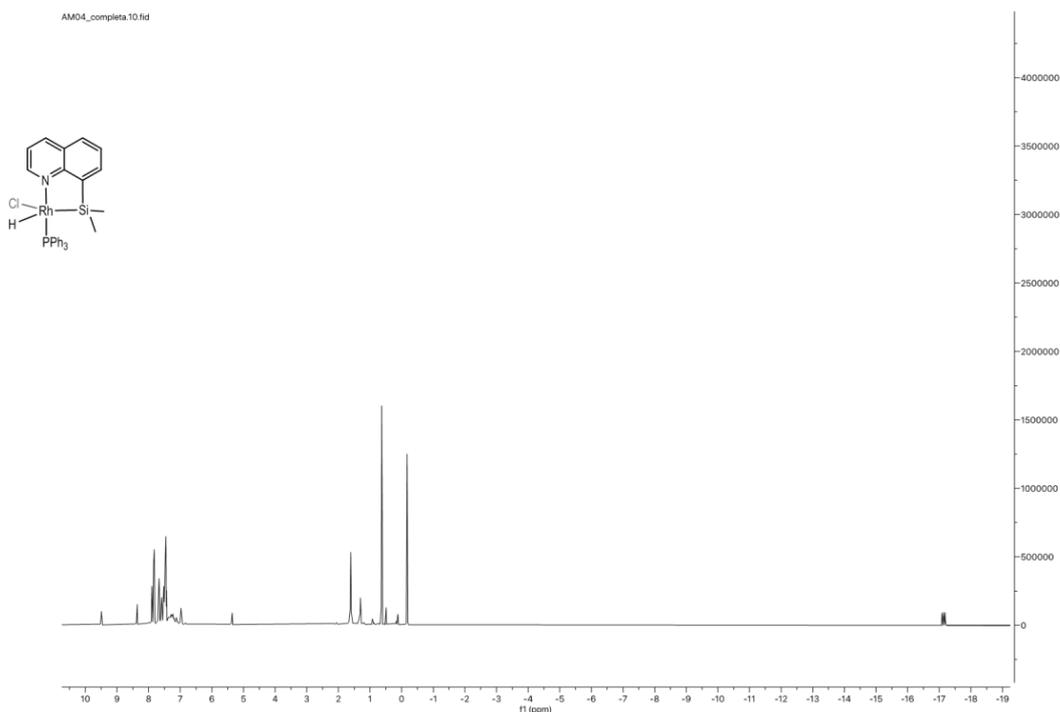


Figura 4.7: ^1H RMN del complejo **1_L1** en CD_2Cl_2 .

La caracterización en disolución de los complejos neutros **1_L2** y **1_L3** mediante RMN nos confirmó que estos dos son estructuralmente análogos a **1_L1**. En las figuras 4.8 y 4.9 se muestran los espectros de ^1H RMN de **1_L2** y **1_L3** respectivamente. En los dos casos, la señal más característica es la señal del hidruro metálico (Rh-H). En el caso de **1_L2** esta señal, un doblete de dobletes, aparece a -16.77 ppm y tiene dos constantes de acoplamiento $J_{\text{Rh-H}} = 27.7\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 21.8\text{Hz}$. Como ocurría con **1_L1** esto nos confirma la presencia de solo una trifenilfosfina coordinada al rodio en posición cis al hidruro. Para **1_L3**, se observa una señal análoga (δ -16.31, dd, $J_{\text{Rh-H}} = 27.3\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 21.4\text{Hz}$, 1H, Rh-H) que demuestra que tienen geometrías similares.

Los espectros de ^{31}P RMN (ver figuras 6.25 y 6.27 de la parte experimental) también son análogos al de **1_L1**. En ambos casos se observa un doblete (**1_L2**, δ 48.35, d, $J_{\text{P-Rh}} = 147.15\text{Hz}$; **1_L3**, δ 48.43, d, $J_{\text{P-Rh}} = 146.44\text{Hz}$).

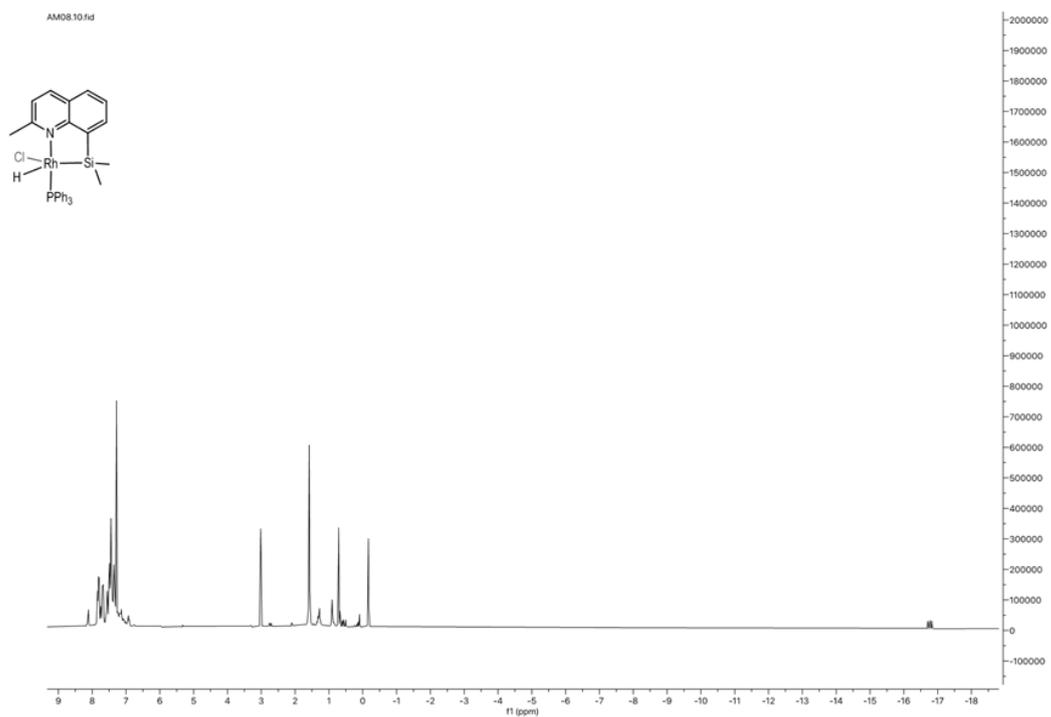


Figura 4.8: ^1H RMN del complejo 1_L2 en CDCl_3 .

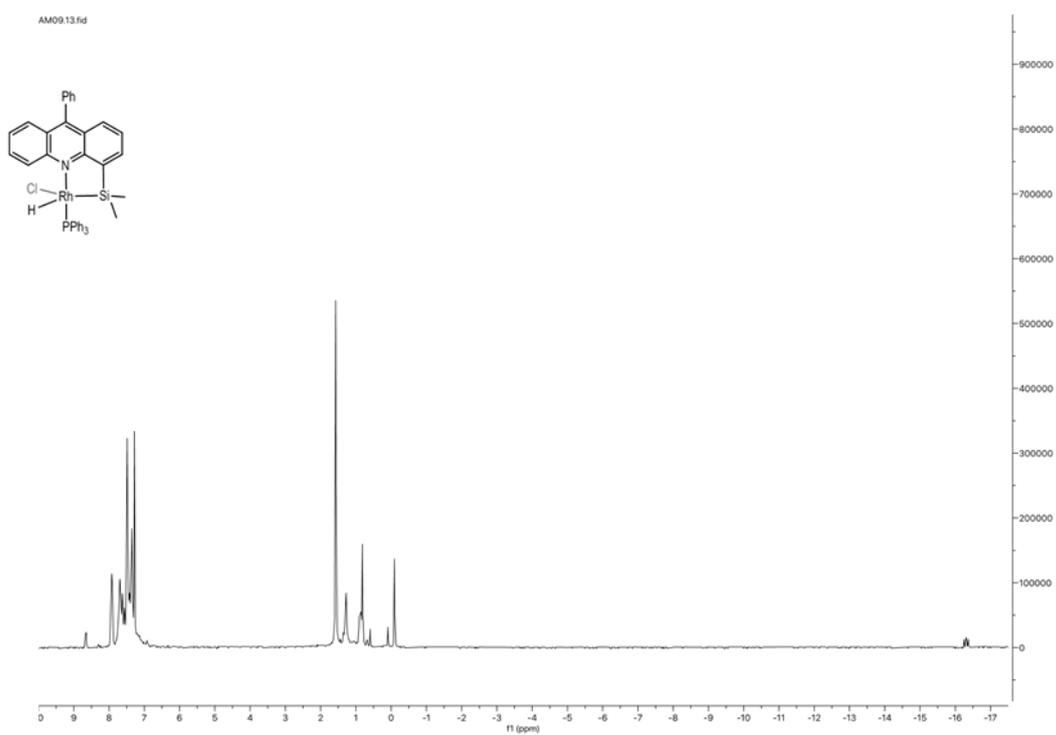


Figura 4.9: ^1H RMN del complejo 1_L3 en CDCl_3 .

En el caso de **1_L2** se consiguieron monocristales por difusión lenta de pentano sobre una disolución de **1_L2** en diclorometano. Estos cristales resultaron válidos para determinar la estructura en estado sólido de **1_L2** mediante difracción de rayos-X de monocristal.

La estructura del complejo **1_L2** que se muestra en la figura 4.10, confirma la geometría propuesta mediante el análisis de RMN. El átomo de rodio se encuentra en una geometría de pseudo-bipirámide trigonal con el átomo de nitrógeno del ligando **L2** y el átomo de fósforo de la trifenilfosfina en posición apical ($N1-Rh1-P1 = 173.4(2)^\circ$). Las últimas 3 posiciones de la bipirámide trigonal, las ecuatoriales, están ocupadas por el átomo de cloro, el de silicio proveniente del ligando **L2** y el hidruro H1, como demuestra la suma de los ángulos entre sí, cercana a 360° ($Cl1-Rh1-H1 + H1-Rh-Si1 + Si1-Rh1-C11 = 359.5$)

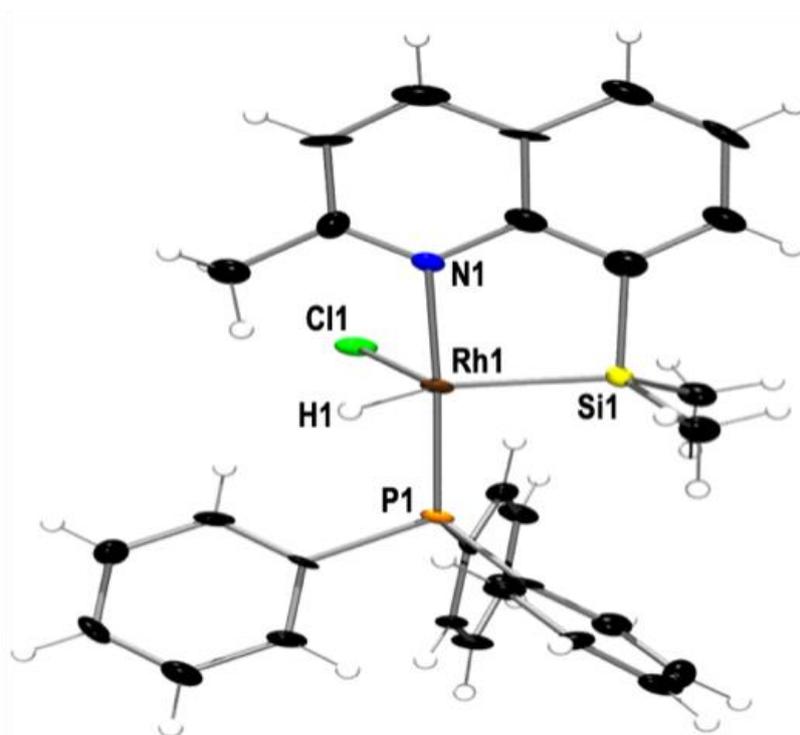
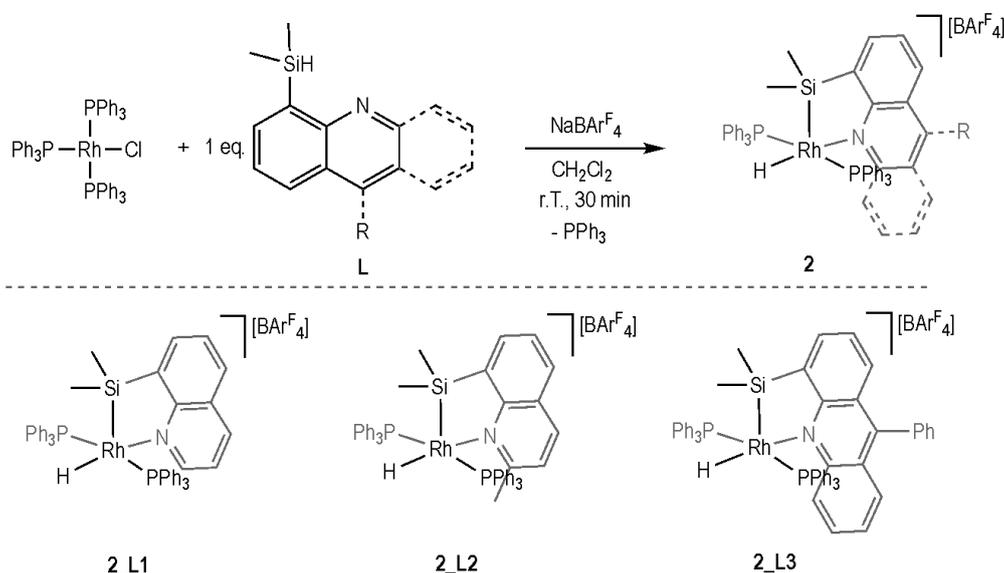


Figura 4.10: Estructura molecular del complejo **1_L2**. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: Rh1-P1 2.244(3), Rh1-Si1 2.269(3), Rh1-N1 2.149(8), Rh1-Cl1 2.421(3), Rh1-H1 1.6200(11), Si1-C2 1.864(11), Si1-C3 1.883(11), Si1-C11 1.897(11); P1-Rh1-Si1 95.90(10), P1-Rh1-Cl1 95.05(9), P1-Rh1-H1 85.2(2), Si1-Rh1-Cl1 123.00(10), Si1-Rh1-H1 122.33(19), N1-Rh1-P1 173.4(2), N1-Rh1-Si1 86.1(2), N1-Rh1-Cl1 89.1(2), N1-Rh1-H1 88.4(2), Cl1-Rh1-H1 114.24(19).

4.1.3. Síntesis y caracterización de los complejos catiónicos $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ (**2**).

Además de los complejos neutros, también se ha procedido a preparar los compuestos catiónicos de rodio (III), los cuales van a ser también utilizados como catalizadores en la reacción de isomerización-hidrosililación de alquenos remotos. Estos complejos catiónicos han sido sintetizados mediante la reacción de los ligandos con el catalizador de Wilkinson y $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ en diclorometano. El $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$ es considerado un extractor de halógenos, así que el átomo de cloro es desacomplejado del metal. Simultáneamente a la descoordinación del cloruro por acción de la sal, $\text{NaBAR}^{\text{F}_4}$, se produce la adición oxidativa del enlace Si-H del ligando al centro metálico con la oxidación del átomo metálico que pasa de Rh(I) a Rh(III) y la liberación, en este caso, de un ligando trifenilfosfina, formándose los complejos catiónicos los complejos neutros $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L})\text{PPh}_3][\text{BAR}^{\text{F}_4}]$ ($\text{L} = \text{L1}$, **2_L1**; $\text{L} = \text{L2}$, **2_L2**, $\text{L} = \text{L3}$, **2_L3**) (Esquema 4.4).



Esquema 4.4. Síntesis de los complejos neutros **2_L1**, **2_L2** y **2_L3**.

Al igual que los complejos neutros, la caracterización en disolución de los complejos catiónicos **2_L1**, **2_L2** y **2_L3** se ha realizado mediante técnicas de resonancia magnética nuclear que confirman la obtención de los compuestos propuestos en el esquema 4.4.

El espectro de ^1H RMN del compuesto **2_L1** (figura 4.11) muestra, además de las señales de los anillos aromáticos y del contra-anión, una señal que integra por 6 hidrógenos a 0.23 ppm y que corresponde a los dos metilos enlazados al silicio, los cuales son equivalentes. Este hecho, es diferente al observado para los complejos neutros, en los que estos metilos no eran equivalentes. Además, en la zona de los hidruros, a -12.41 ppm se observa un doblete de tripletes ($J_{\text{Rh-H}} = 17.9\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 13.2\text{Hz}$) que asignamos al Rh-H y nos indica la presencia de dos fósforos unidos al rodio y en posición cis con respecto al hidruro. Esto nos dice también que las dos trifenilfosfinas son equivalentes entre sí.

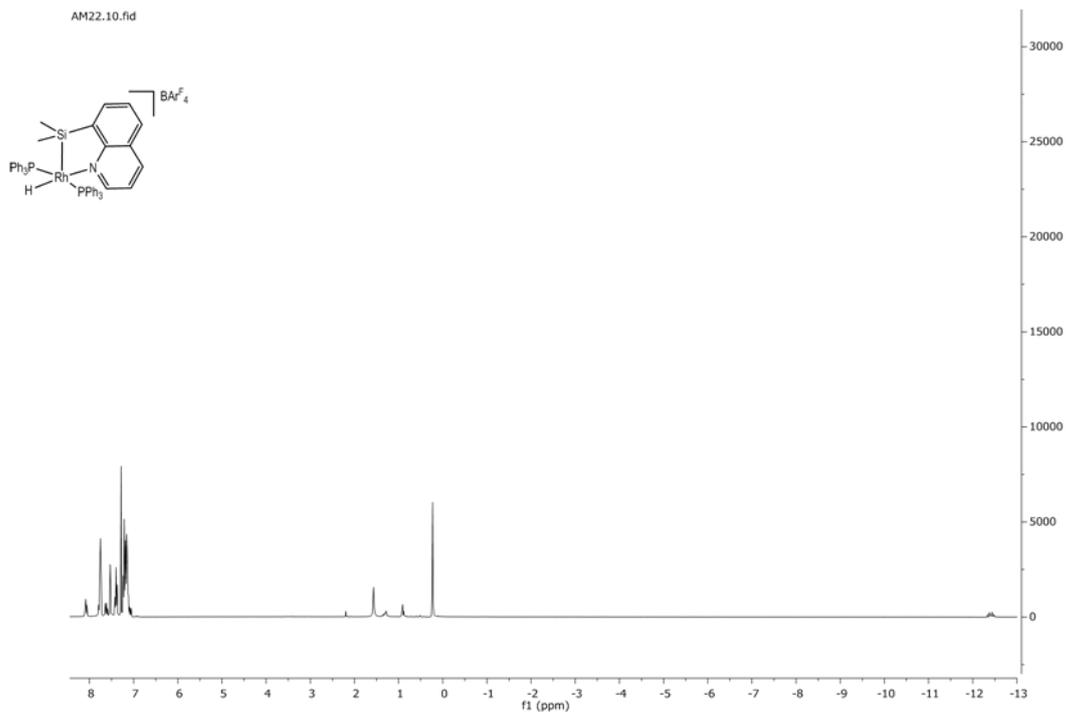


Figura 4.11: ^1H RMN del complejo **2_L1** en CDCl_3 .

La caracterización en disolución mediante RMN de los compuestos **2_L2** y **2_L3** nos confirma la formación de dos complejos análogos a **2_L1**. Lo más característico de los espectros de RMN de ^1H para ambos compuestos es la señal del hidruro (Rh-H) en el caso de **2_L2**, aparece un doblete de tripletes a -12.48 ppm ($J_{\text{Rh-H}} = 16.6\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 13.4\text{Hz}$) mientras que en el caso de **2_L3**, la señal del hidruro es observada a -12.07 ppm (dt, $J_{\text{Rh-H}} = 17.5\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 12.6\text{Hz}$) (Figuras 4.12 y 4.13).

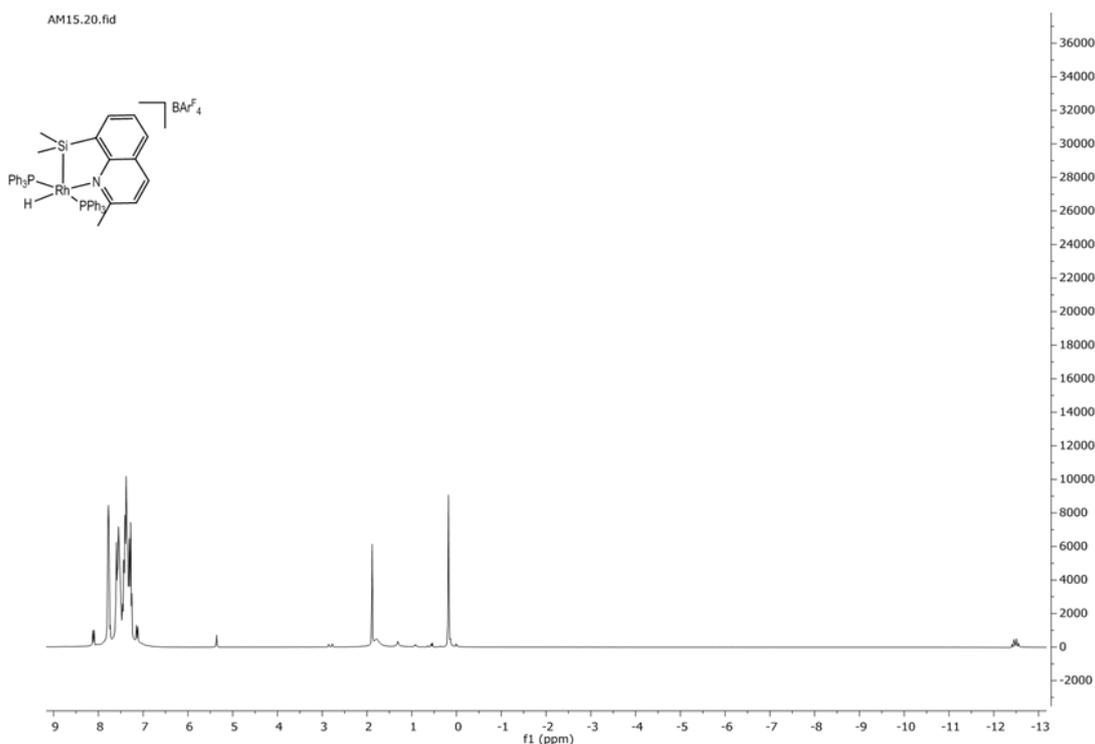


Figura 4.12: ^1H RMN del complejo **2_L2** en CDCl_3 .

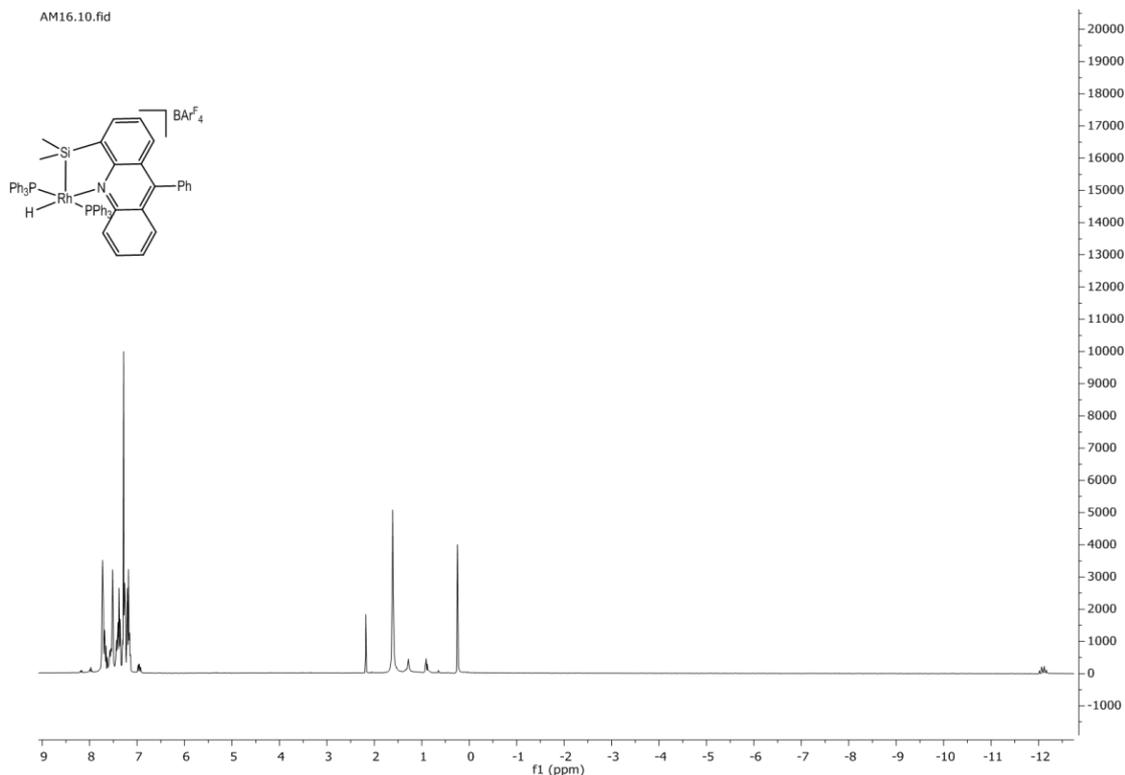


Figura 4.13: ¹H RMN del complejo **2_L3** en CDCl₃.

Del complejo catiónico **2_L2** se consiguieron monocristales por difusión lenta de pentano sobre una disolución de **2_L2** en diclorometano. Estos cristales resultaron válidos para determinar la estructura en estado sólido de **2_L2** mediante difracción de rayos-X de monocristal.

En la figura 4.14, se muestra la representación gráfica del catión del compuesto **2_L2** (el contra-anión BArF₄ ha sido omitido por claridad). Esta estructura confirma la geometría propuesta mediante el análisis de RMN. El átomo de rodio se encuentra en una geometría de pirámide de base cuadrada con el átomo de silicio situado en posición apical. La base de la pirámide está ocupada por las 2 trifenilfosfinas, trans entre ellas y equivalentes, el hidruro H1 y el nitrógeno de la acridina, como demuestra la suma de los ángulos entre sí cercana a 360° (P1-Rh1-H1 + H1-Rh1-P2 + P21-Rh1-N1 + N1-Rh1-P1 = 359.9).

En posición trans al átomo de silicio, se encuentra una vacante coordinativa, lo que se puede deber a la gran influencia trans que tiene el silicio. Esta vacante puede ayudar a la coordinación de los alquenos, unos de los pasos claves en la reacción catalítica que probaremos a continuación: la reacción tándem isomerización-hidrosililación de alquenos remotos.

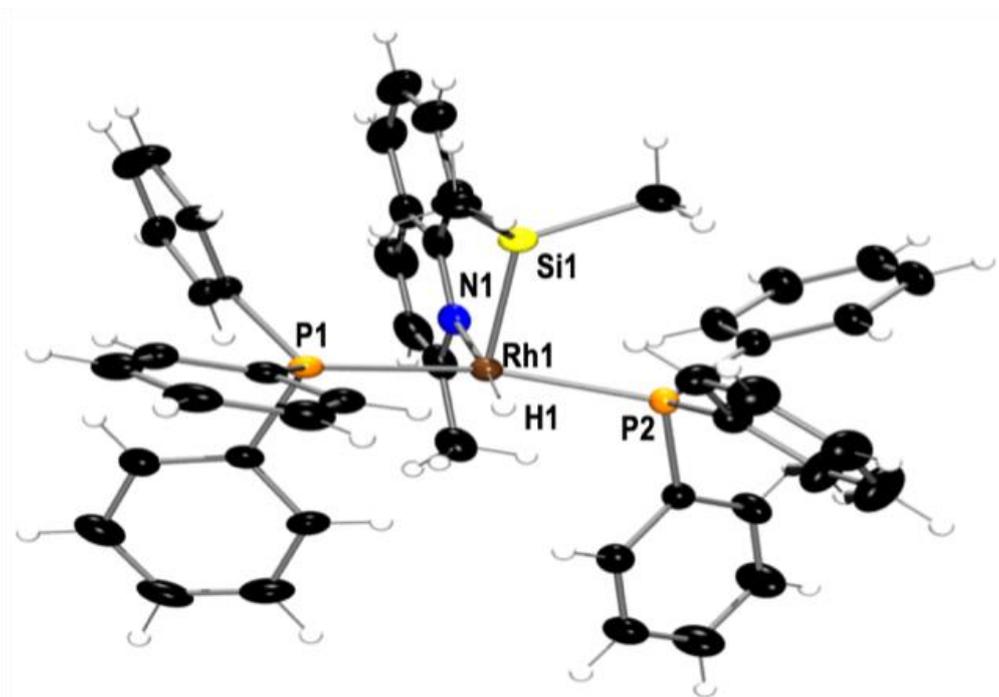


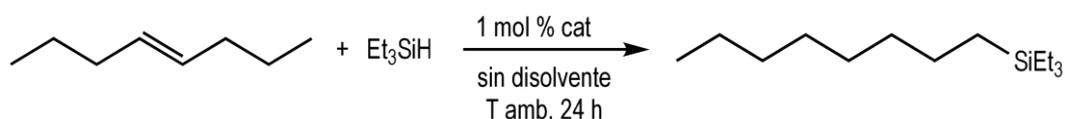
Figura 4.14: Estructura molecular del complejo **2_L2**. Algunos de los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh1-P1 2.3285(11), Rh1-P2 2.3025(10), Rh1-Si1 2.3009(11), Rh1-N1 2.172(4), Rh1-H1 1.63(6), Si1-C11 1.890(5), Si1-C3 1.875(5), Si1-C2 1.873(4); P2-Rh1-P1 160.86(4), P2-Rh1-H1 79(2), Si1-Rh1-P2 93.57(4), Si1-Rh1-P1 93.96(4), Si1-Rh1-H1 94.3(19), P1-Rh1-H1 83(2), N1-Rh1-P2 104.87(9), N1-Rh1-Si1 84.65(10), N1-Rh1-P1 93.34(9), N1-Rh1-H1 176(2).

4.2. Isomerización-hidrosililación tándem catalizada por los complejos 1 y 2.

En el grupo donde se ha realizado este trabajo de fin de grado han utilizado complejos catiónicos análogos a **2_L1**, **2_L2** y **2_L3** como catalizadores en la reacción tándem isomerización-hidrosililación, con los que es posible obtener silanos terminales partiendo de alquenos internos.^[12, 13, 15] Uno de los objetivos de este trabajo, como ya se ha manifestado tanto en la introducción como en los objetivos, es probar los complejos sintetizados neutros y catiónicos en esta reacción.

4.2.1. Estudio catalítico de los diferentes complejos.

La reacción a estudiar, ha sido la hidrosililación usando trietilsilano de *trans*-4-octeno. Las condiciones usadas han sido las que muestra el esquema 4.5, 1 mol% de catalizador, a temperatura ambiente y sin disolvente.



Esquema 4.5: reacción tándem de isomerización-hidrosililación.

Lo primero que se ha estudiado es la posible diferencia entre los compuestos neutros y catiónicos. Para ello se realizaron dos reacciones catalíticas utilizando como catalizadores el complejo neutro **1_L1** y el catiónico **2_L1**. Ambas reacciones se dejaron durante 24 horas, y se calculó la conversión y la selectividad (formación del octil(trietil)silano) mediante ^1H RMN utilizando un patrón interno. Los resultados mostrados en la tabla 4.1 (entradas 1 y 2) nos dicen que el complejo neutro es inactivo en esta reacción, mientras que el complejo catiónico **2_L1** cataliza la reacción tándem isomerización-hidrosililación del *trans*-4-octeno en un 35% en 24h.

Una vez comprobado que el complejo neutro **1_L1** no cataliza esta reacción, no se ha probado con los complejos **1_L2** y **1_L3**.

Por último, se ha estudiado la diferencia en actividad de los tres complejos catiónicos sintetizados, **2_L1**, **2_L2** y **2_L3**. Los resultados enseñados en la tabla 4.1 (entradas 2, 3 y 4) nos muestran como el más activo a iguales condiciones es el complejo **2_L2**.

Entrada	Catalizador	Conversión	Selectividad
1	1_L1	0	-
2	2_L1	35	99
3	2_L2	68	99
4	2_L3	63	99

Tabla 4.1: eficacia de los diferentes catalizadores para llevar a cabo la reacción tándem a temperatura ambiente en 24h.

Aunque a priori puede parecer sorprendente este resultado, esto concuerda con un trabajo previo del grupo, donde catalizadores análogos mostraban mayor actividad cuanto más impedimento estérico tenían.^[14] La explicación a esto es que, en la reacción de isomerización, con catalizadores impedidos estéricamente en una posición determinada, los complejos con un alqueno terminal coordinado serían más estables que con un alqueno interno.

Por este motivo se propone que, en este caso, la mayor actividad del complejo **2_L2** viene dada por la mayor estabilidad de este complejo con el 1-octeno coordinado **B** en figura 4.15. Esto haría que la reacción de isomerización fuera más rápida y por consiguiente la conversión total también.

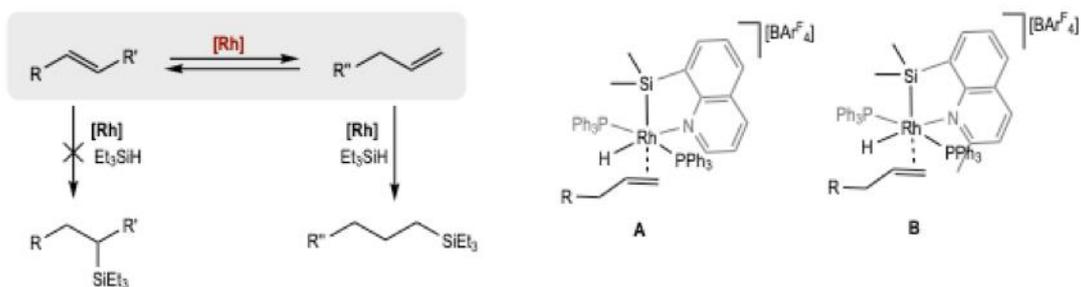


Figura 4.15: Estrategia de síntesis de alquilsilanos terminales partiendo de alquenos internos. Compuesto **2_L1** con un alqueno terminal coordinado (A) y Compuesto **2_L2** con un alqueno terminal coordinado (B).

5. Conclusiones

Las reacciones realizadas para la síntesis de nuevos pro-ligandos (**L1**, 8-(dimetilsilil)quinolina; **L2**, 8-(dimetilsilil)-2-metilquinolina; **L3**, 4-(dimetilsilil)-9-fenilacridina) han sido óptimas, lo cual ha permitido su posterior uso en la síntesis de nuevos catalizadores.

Por un lado, la reacción de los pro-ligandos (**L1-L3**) con el catalizador de Wilkinson ha dado lugar a la síntesis de 3 nuevos catalizadores neutros de Rh (III): $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L1})\text{PPh}_3]$ (**1_L1**), $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L2})\text{PPh}_3]$ (**1_L2**) y $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L3})\text{PPh}_3]$ (**1_L3**), los cuales han sido caracterizados en disolución mediante técnicas de resonancia magnética nuclear y en el caso de **1_L2** también en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Estos complejos neutros resultaron inactivos como catalizadores en la reacción *tándem* isomerización-hidrosililación de *trans*-4-octeno.

Por otro lado, la reacción de los pro-ligandos (**L1-L3**) con el catalizador de Wilkinson y un extractor de halógenos como es $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$ ha dado lugar a la síntesis de 3 nuevos catalizadores catiónicos de Rh(III): $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (**2_L1**), $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (**2_L2**) y $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (**2_L3**). Al igual que los complejos neutros, estos complejos catiónicos han sido caracterizados por RMN en disolución y **2_L2** también por rayos-X. Además, estos compuestos han resultado ser activos como catalizadores en la reacción *tándem* de isomerización-hidrosililación de *trans*-4-octeno.

El compuesto **2_L2**, que es el que tiene un mayor impedimento estérico, ha resultado ser el más activo. Esto concuerda con un trabajo previo del grupo de investigación.

5. Conclusions

The reactions carried out for the synthesis of the new pro-ligands (**L1**, 8-(dimethylsilyl)quinoline; **L2**, 8-(dimethylsilyl)-2-methylquinoline; **L3**, 4-(dimethylsilyl)-9-phenylacridine) have been optimal, so we have been able to use them in the production of new catalysts.

On the one hand, the reaction between the pro-ligands (**L1-L3**) and the Wilkinson catalyst has led to the synthesis of 3 new Rh (III) neutral catalysts: $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L1})\text{PPh}_3]$ (**1_L1**), $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L2})\text{PPh}_3]$ (**1_L2**) and $[\text{RhCl}(\text{H})(\text{L3})\text{PPh}_3]$ (**1_L3**), which have been characterized in a solution by nuclear magnetic resonance. **1_L2** has also been characterized in solid state by monocystal X-rays diffraction. These neutral catalysts are inactive in the *trans*-4-octene isomerization-hydrosilylation tandem reaction.

On the other hand, the reaction of the pro-ligands (**L1-L3**) with the Wilkinson catalyst and an halogens extractor like $\text{NaBAr}^{\text{F}_4}$ has led to the synthesis of 3 new Rh (III) cationic catalysts: $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L1})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (**2_L1**), $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L2})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (**2_L2**) and $[\text{Rh}(\text{H})(\text{L3})(\text{PPh}_3)_2][\text{BAr}^{\text{F}_4}]$ (**2_L3**). These cationic complexes have been characterized in a solution by nuclear magnetic resonance. **2_L2** has also been characterized in solid state by monocystal X-rays diffraction. Moreover, these compounds are active in the isomerization-hydrosilylation tandem reaction of *trans*-4-octene.

2_L2, which is the most impeded compound, is also the most active, as other experiments of the research group have shown.

6. Parte experimental

6.1. Condiciones generales de trabajo y técnicas empleadas

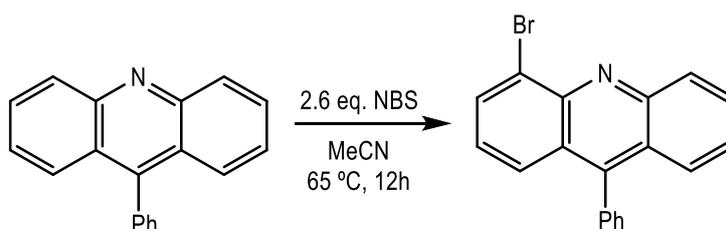
Para la síntesis de los diferentes complejos se ha utilizado la técnica estándar de Schlenk en una línea de vacío/nitrógeno bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Los disolventes con los que se ha trabajado han sido destilados y desoxigenados previamente.

Los espectros de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, 2D COSY (^1H - ^1H) y 2D-HSQC ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - ^1H), se han adquirido en aparatos Bruker DPX 300, Bruker Advance DPX 400 y Bruker Advance DPX 500. Los disolventes utilizados han sido CD_2Cl_2 y CDCl_3 . Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ han sido referenciados mediante las señales residuales de los disolventes.

Las estructuras mostradas en esta memoria se han obtenido en la Universidad de Granada en un difractor automático con detector de área Bruker Smart Apex.

6.2. Síntesis y caracterización de compuestos

Síntesis del preligando 4-bromo-9-fenilacridina:



Esquema 6.1: Síntesis del preligando 4-bromo-9-fenilacridina.

En un matraz de dos bocas se añade 9-fenilacridina (1.3 g, 5.0 mmol) bajo atmósfera inerte. Se añade acetonitrilo (25 mL) y se calienta a 65°C. Se adiciona N-bromosuccinimida (1.160 g, 6.5 mmol) en cuatro tandas (0.29 g, 1.375 mmol; 0 h, 1 h, 6 h, 7 h) y se deja en agitación durante 24 h, fuera del alcance de la luz. Transcurrido ese tiempo, se vuelve a añadir N-bromosuccinimida repitiendo el procedimiento anterior y se deja en agitación 24 h más. Finalmente, se realiza una columna cromatográfica (n-hexano/diclorometano = 1/1) para separar el compuesto deseado de los diferentes subproductos obtenidos.

^1H RMN (300MHz, CDCl_3): δ 8.25 (dt, $J_{\text{H-H}} = 8.7\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 0.8\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.96 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.0\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 1.4\text{ Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.63 (tc, $J_{\text{H-H}} = 7.9\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 1.7\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.52 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.3\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.49 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.3\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.42 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.7\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 2.0\text{Hz}$, 3H, CH, aromático), 7.28 (tc, $J_{\text{H-H}} = 7.5\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 1.6\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.25 (tt, $J_{\text{H-H}} = 6.1\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 1.8\text{Hz}$, 2H, CH, aromático), 7.07 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.7\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 7.1\text{Hz}$, 1H, CH, aromático).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CDCl_3): 150 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 149 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 146 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 137 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 134 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 131.5 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 131.4 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 131.2 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 129.7 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 129.6 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 128.1 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 127.8 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 127.5 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 127.1 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 126.5 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 126.2 ($\text{C}_{\text{aromático}}$).

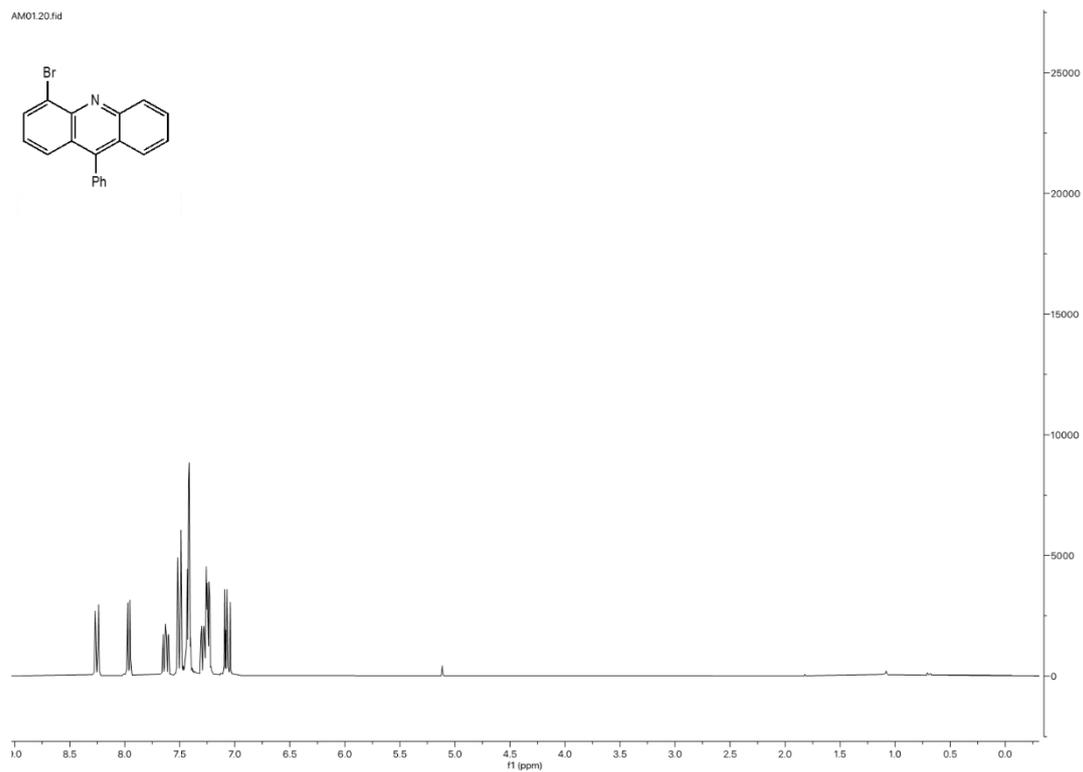


Figura 6.1: ^1H RMN del 4-bromo-9-fenilacridina en CDCl_3 .

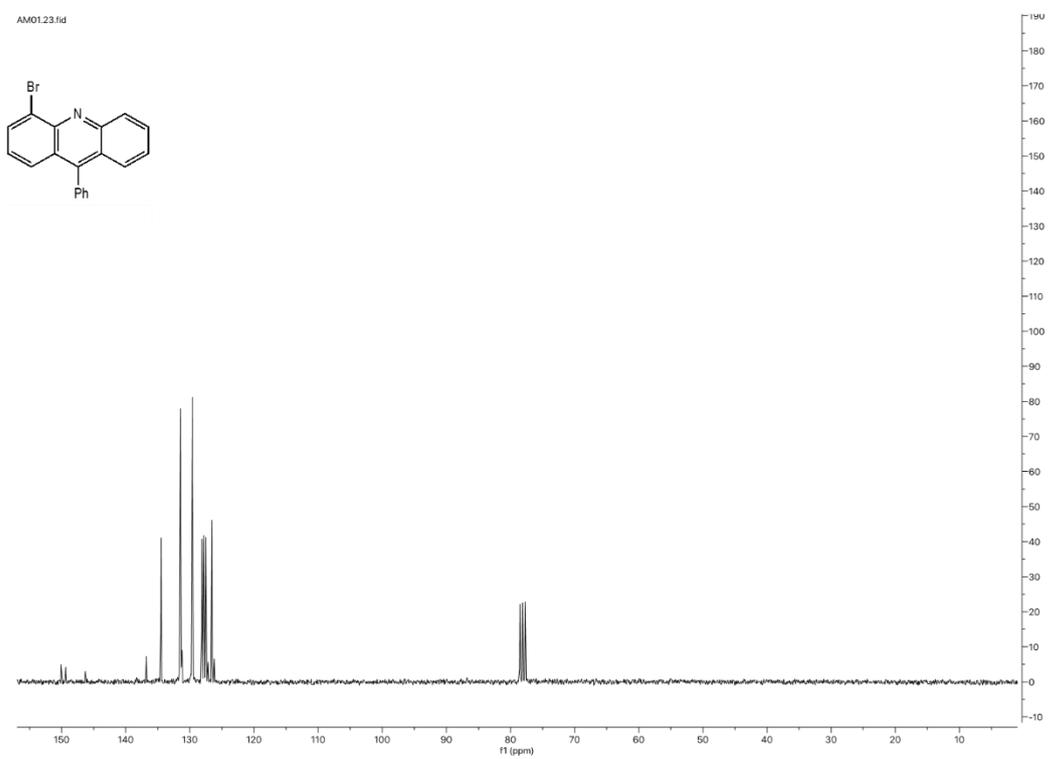


Figura 6.2: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del 4-bromo-9-fenilacridina en CDCl_3 .

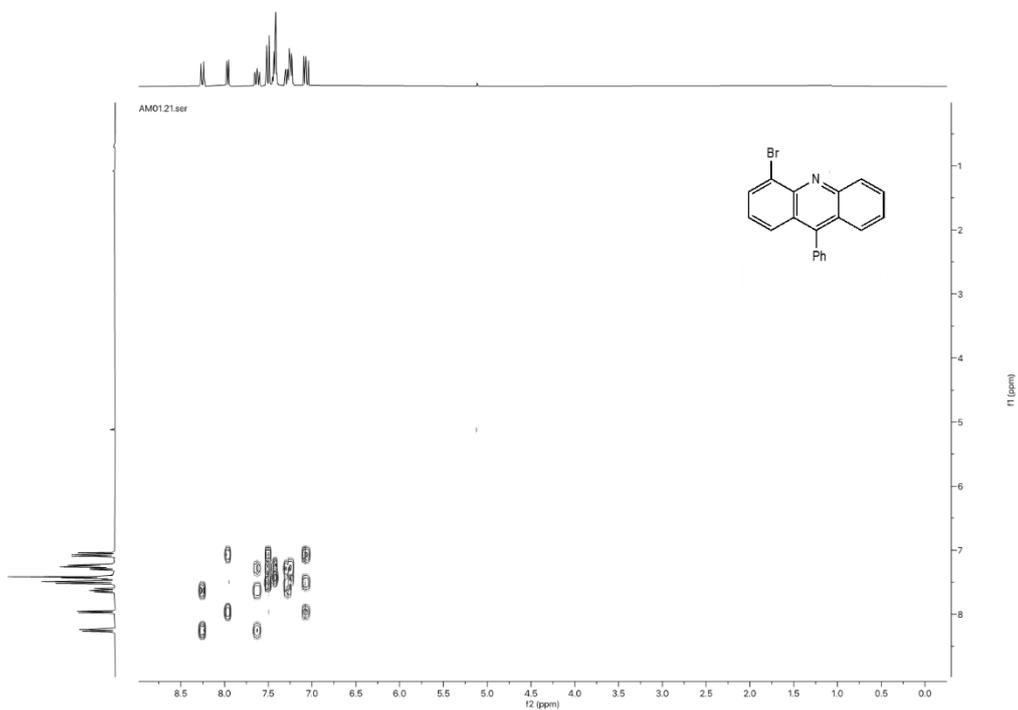


Figura 6.3: COSY ^1H - ^1H del 4-bromo-9-fenilacridina en CDCl_3 .

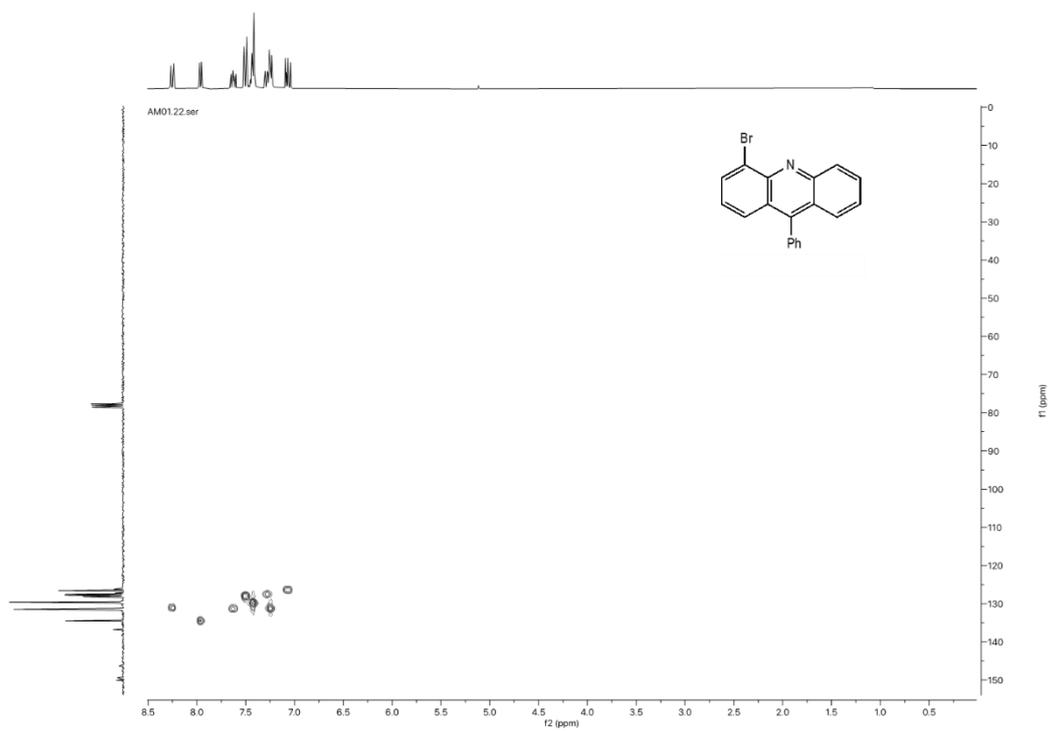
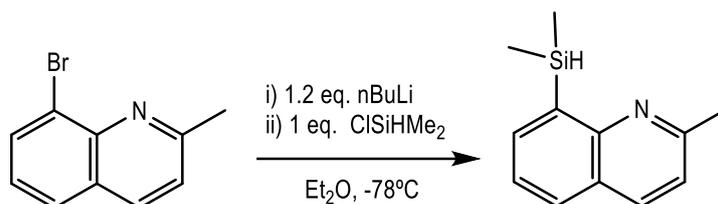


Figura 6.4: HSQC ^1H - ^{13}C del 4-bromo-9-fenilacridina en CDCl_3 .

Síntesis del 8-(dimetilsilil)-2-metilquinolina (L2):



Esquema 6.2: Síntesis del pro-ligando L2.

Se añade 8-bromo-2-metilquinolina (0.2 g, 0.9 mmol) a un Schlenk al que, bajo nitrógeno, se le añade dietil éter (5 mL). Se enfría a -78°C en baño de acetona/ N_2 líquido y se adiciona gota a gota n-butil litio (0.7 mL, 0.9 mmol). Se deja en agitación durante 1 h y se añade clorodimetilsilano (0.1 mL, 0.9 mmol). Se deja la reacción durante 12 h a temperatura ambiente. Se añade agua (3x5 mL) para realizar una extracción líquido-líquido. Se lava la fase acuosa con dietil éter (2x5 mL) y se añade sulfato de magnesio anhidro a la fase orgánica para eliminar los restos de agua. Se filtra y se evapora el dietil éter en el rotavapor. Rendimiento: 65%.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 8.03 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.92 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6.7\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 1.5\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.80 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.2\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 1.3\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.47 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.1\text{Hz}$, $J_{\text{H-H}} = 6.5\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 4.75 (sept, $J_{\text{H-H}} = 3.8\text{Hz}$, 1H, Si-H), 2.75 (s, 3H, CH_3), 0.55 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.7\text{Hz}$, 6H, $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CDCl_3): δ 158 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 153 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 139 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 137 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 136.7 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 131.2 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 129.7 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 128 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 125.8 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 122 ($\text{C}_{\text{aromático}}$), 26 (CH_3), -2 ($\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$).

^{29}Si RMN (Desplazamiento calculado del HMBC ^1H - ^{29}Si) (500 MHz, CDCl_3): δ -17.96.

AM02.20.fid

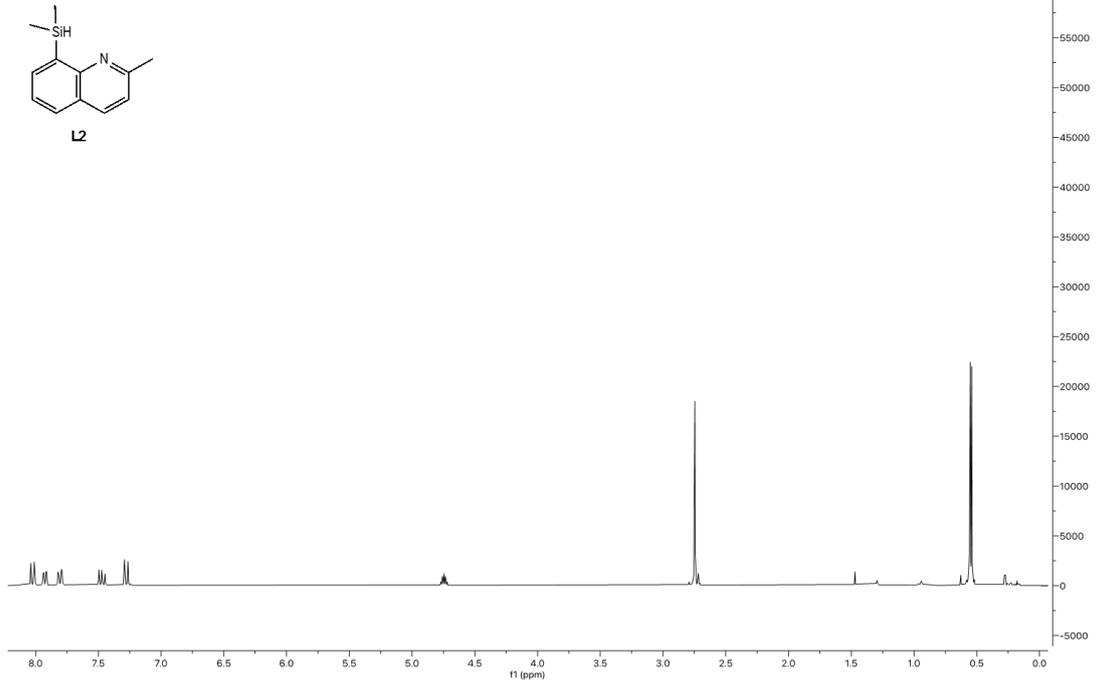


Figura 6.5: ^1H RMN de L2 en CDCl_3 .

AM02.23.fid

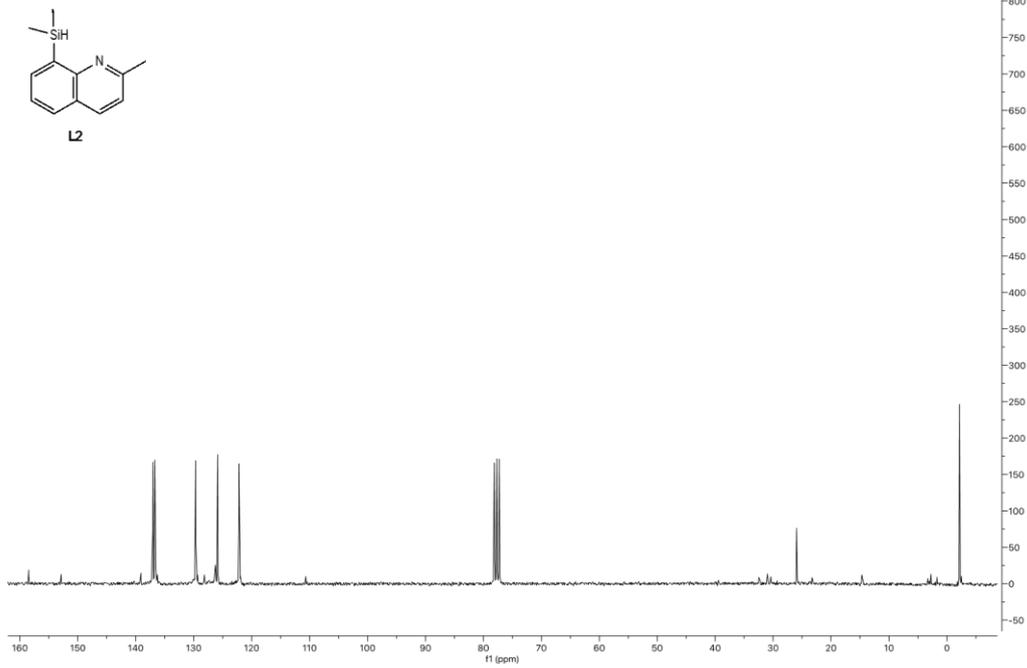


Figura 6.6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del L2 en CDCl_3 .

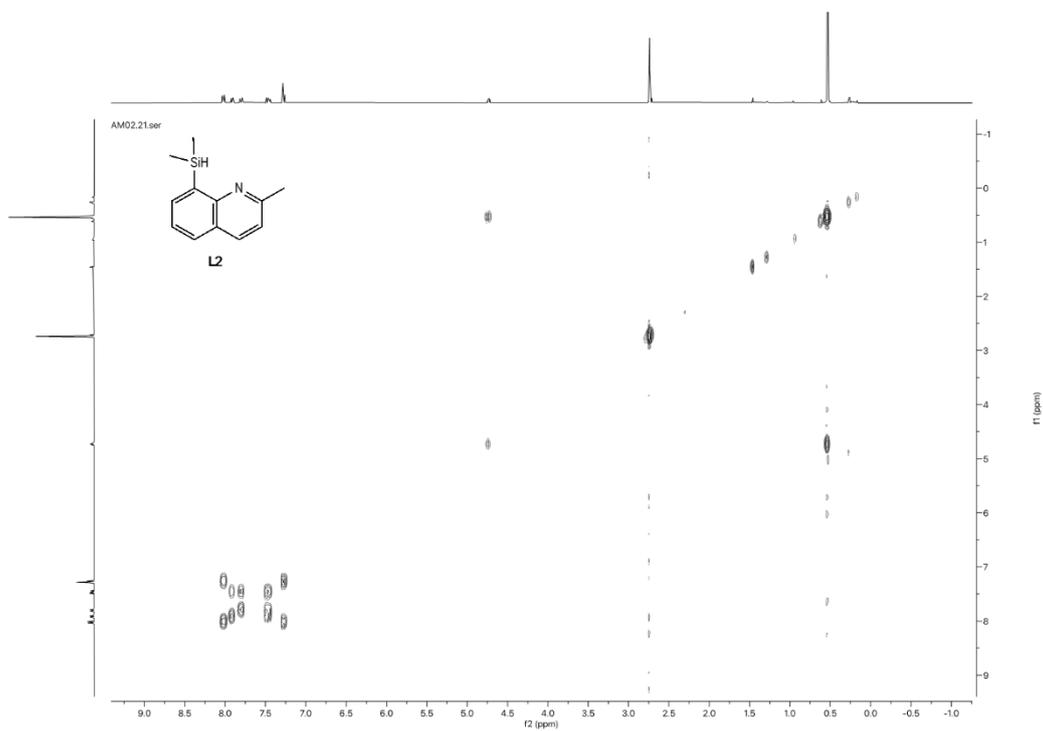


Figura 6.7: COSY ^1H - ^1H del **L2** en CDCl_3 .

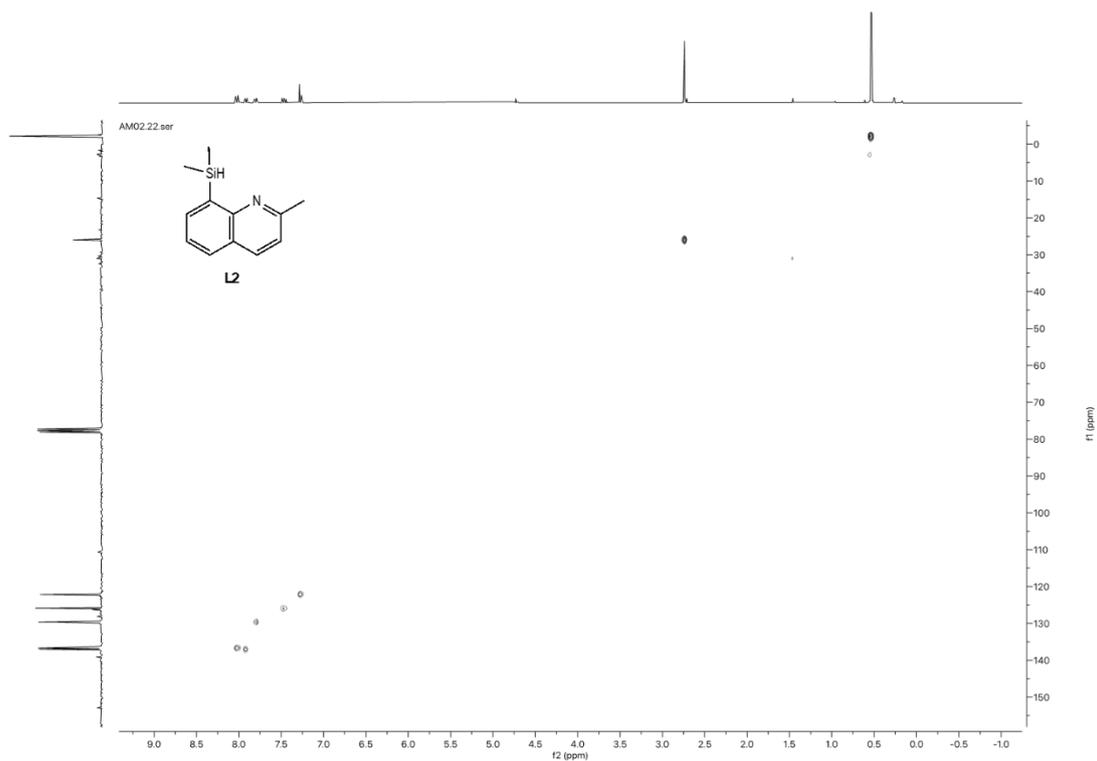


Figura 6.8: HSQC ^1H - ^{13}C de **L2** en CDCl_3 .

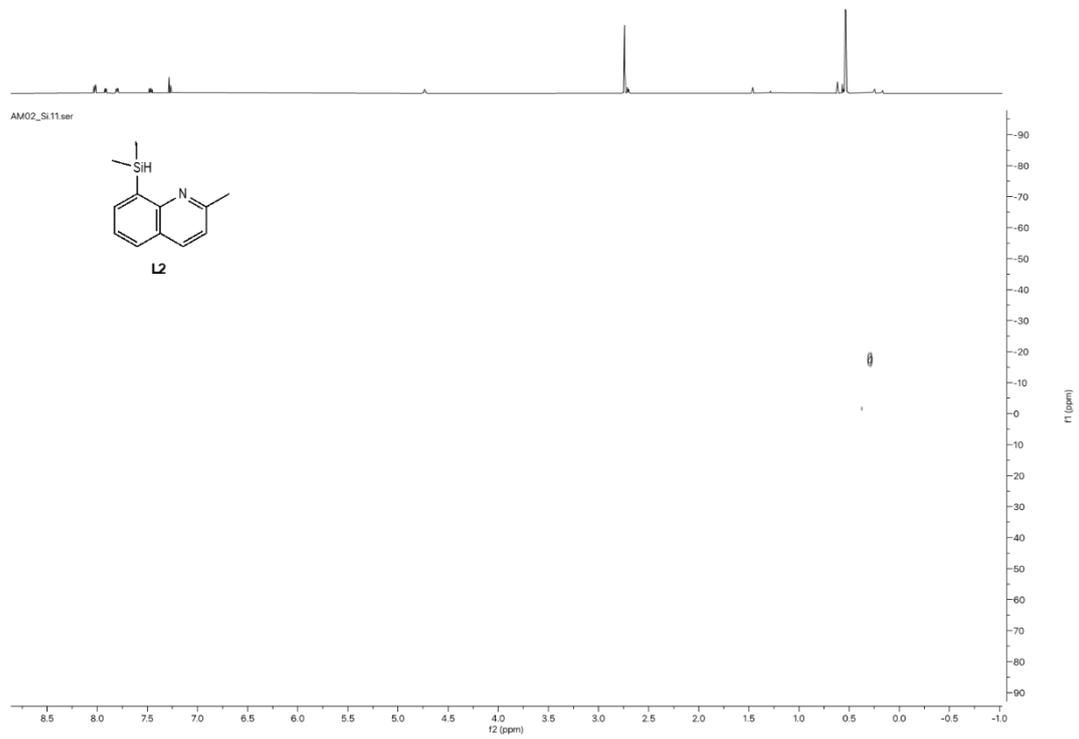
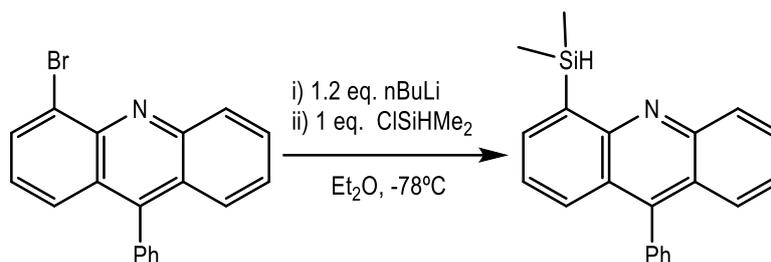


Figura 6.9: HMBC ^1H - ^{29}Si de **L2** en CDCl_3 .

Síntesis del 4-(dimetilsilil)-9-fenilacridina (L3):



Esquema 6.3: Síntesis del pro-ligando L3.

Se añade el preligando 4-bromo-9-fenilacridina (0.4 g, 1.18 mmol) a un Schlenk al que, bajo nitrógeno, se le añade THF (15 mL). Se enfría a -78°C (baño acetona/N₂ líquido) y se adiciona gota a gota n-butil litio (0.75 mL, 1.18 mmol). Se deja en agitación durante 1 h y se añade clorodimetilsilano (0.12 mL, 1.18 mmol). Se deja la reacción durante 12 h. Se evapora el THF en el rotavapor y se añade diclorometano (5 mL) y agua (3x5 mL) para realizar una extracción líquido-líquido. Se lava la fase acuosa con diclorometano (2x5 mL) y se añade sulfato de magnesio anhidro a la fase orgánica para eliminar los restos de agua. Se filtra y se evapora el diclorometano en el rotavapor. Rendimiento: 72%.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 8.3 (dt, J_{H-H} = 8.9Hz, J_{H-H} = 0.9Hz, 1H, CH, aromático), 8.03 (dd, J_{H-H} = 6.3Hz, J_{H-H} = 1.4Hz, 1H, CH, aromático), 7.8-7.38 (m, H_{aromáticos}), 4.87 (sept, J_{H-H} = 3.7Hz, 1H, Si-H), δ 0.66 (d, J_{H-H} = 3.8Hz, 6H, Si-(CH₃)₂).

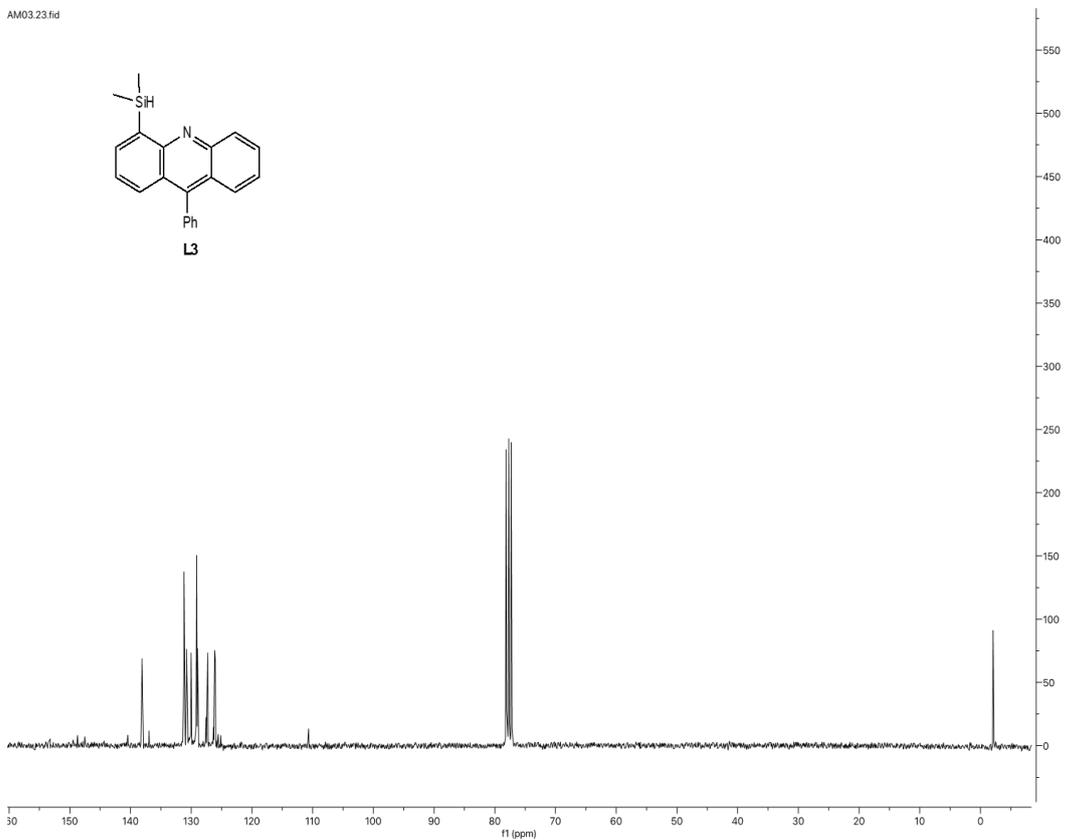
¹³C{¹H} RMN (75 MHz, CDCl₃): 154-124 (19C_{aromático}), δ -2 (Si-(CH₃)₂).

²⁹Si RMN (Desplazamiento calculado del HMBC ¹H-²⁹Si) (500 MHz, CDCl₃): δ -16.8.

AM03.20.fid



AM03.23.fid



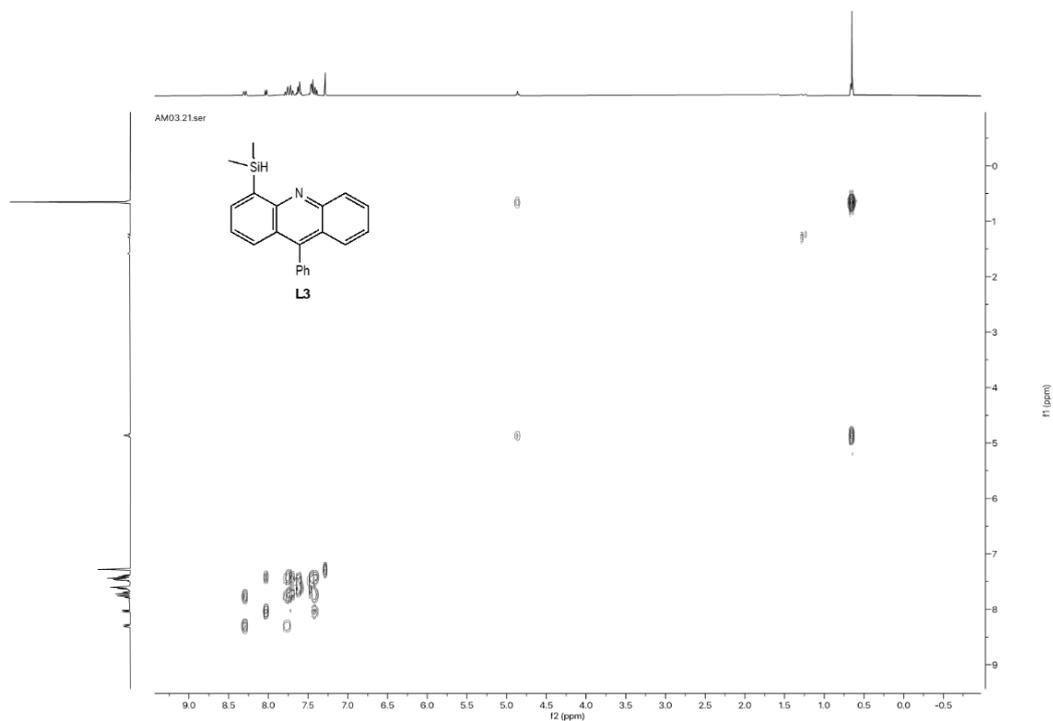


Figura 6.12: COSY ^1H - ^1H de L3 en CDCl_3 .

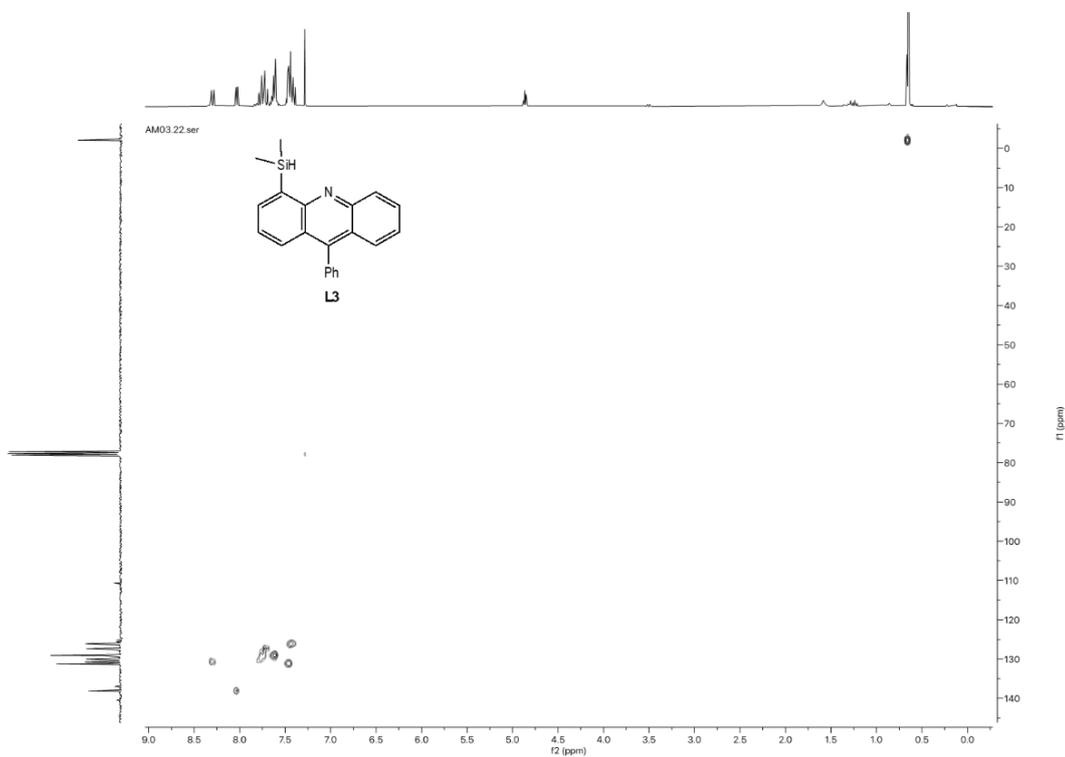


Figura 6.13: HSQC ^1H - ^{13}C de L3 en CDCl_3 .

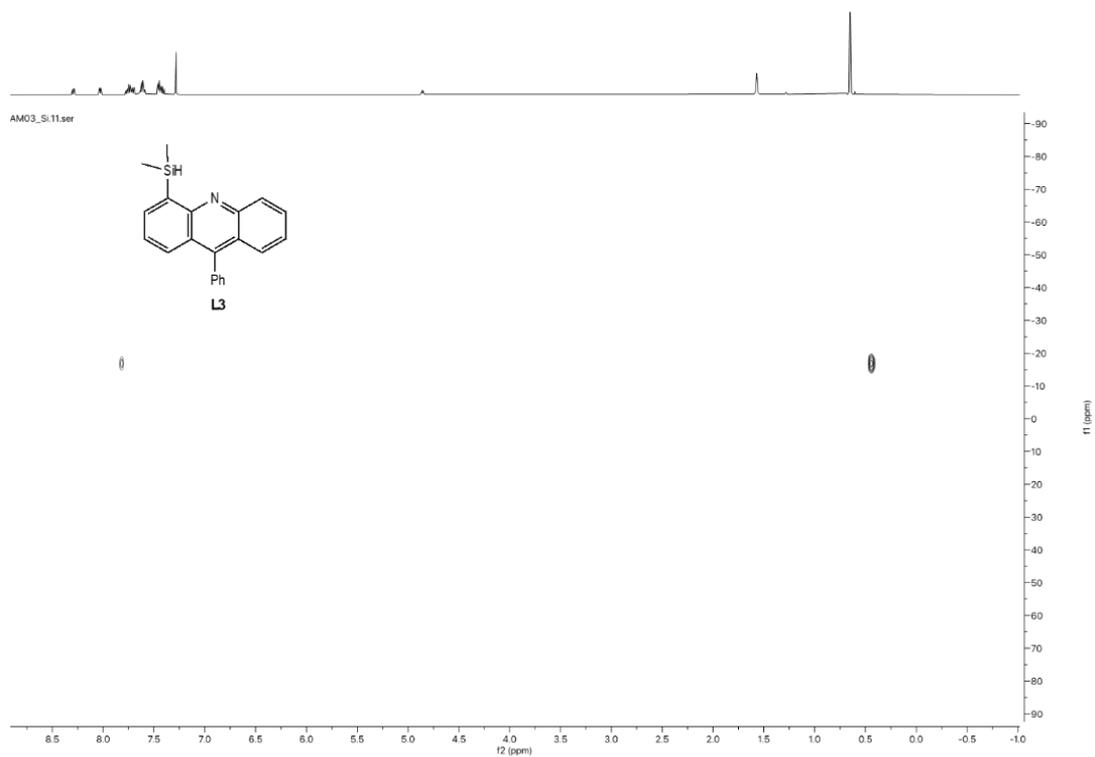
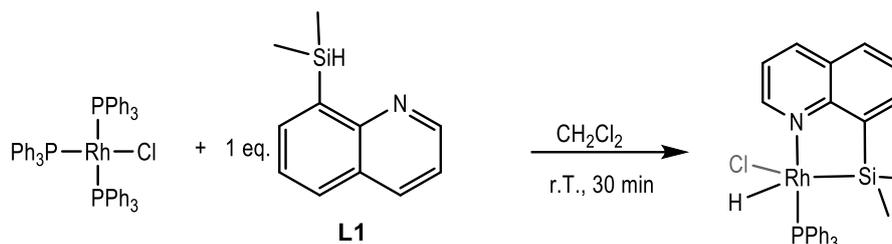


Figura 6.14: HMBC ^1H - ^{29}Si de **L3** en CDCl_3 .

Síntesis del complejo 1_L1:



Esquema 6.4: Síntesis del complejo 1_L1.

Se añaden en un Schlenk catalizador de Wilkinson (20 mg, 0.022 mmol) y **L1** (5.06 mg, 0.022 mmol) y, bajo nitrógeno, se añade CH_2Cl_2 . Se deja en agitación durante 30 minutos, obteniendo una disolución naranja. Se evapora a vacío en la línea y el residuo se lava con pentano (2x4 mL). Se deja a vacío en la línea hasta completa sequedad. Rendimiento: 61%.

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.52 (t, $J_{\text{H-H}} = 4\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), δ 8.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.94-7.26 (m, $H_{\text{aromáticos}}$), 0.64 (s, 3H, Si- CH_3), -0.2 (s, 3H, Si- CH_3), -17.23 (dd, $J_{\text{Rh-H}} = 29.0\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 21.3\text{Hz}$, 1H, Rh-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, CD_2Cl_2): δ 154-121 ($^{13}\text{C}_{\text{aromático}}$), 7.7 (Si- CH_3), 4.1 (Si- CH_3).

^{29}Si RMN (Desplazamiento calculado del HMBC ^1H - ^{29}Si) (500 MHz, CD_2Cl_2): δ 40 ppm

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (160 MHz, CD_2Cl_2): δ 50.68 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 149.1\text{Hz}$).

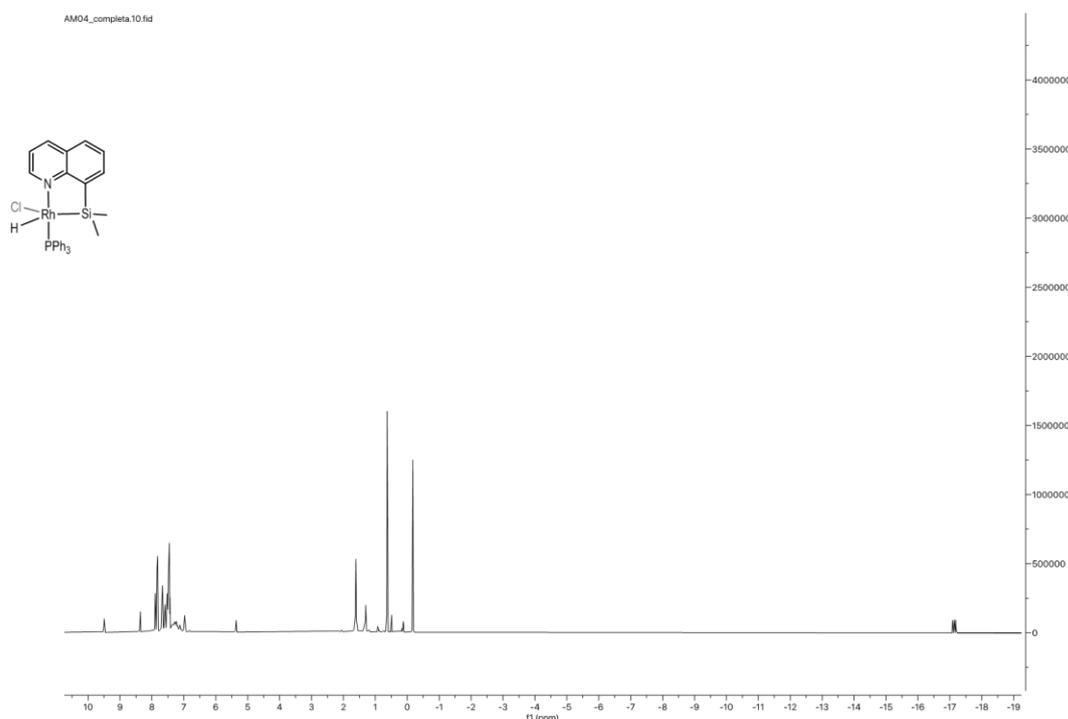


Figura 6.15: ^1H RMN del complejo 1_L1 en CD_2Cl_2 .

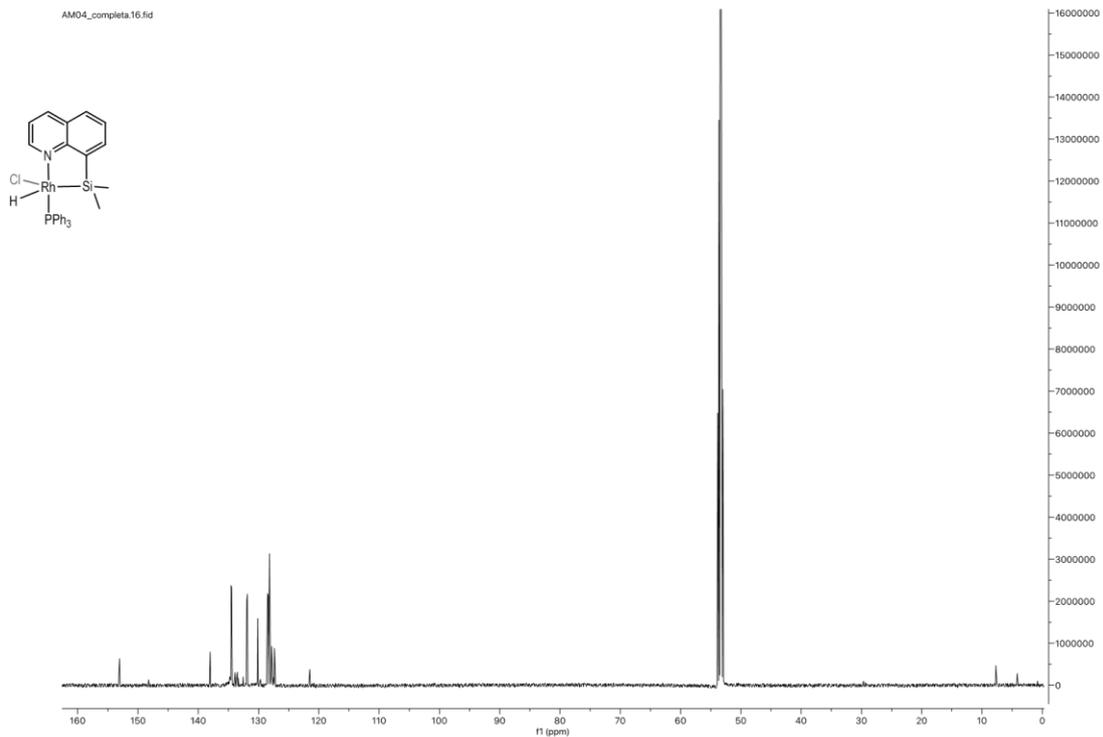


Figura 6.16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo 1_L1 en CD_2Cl_2 .

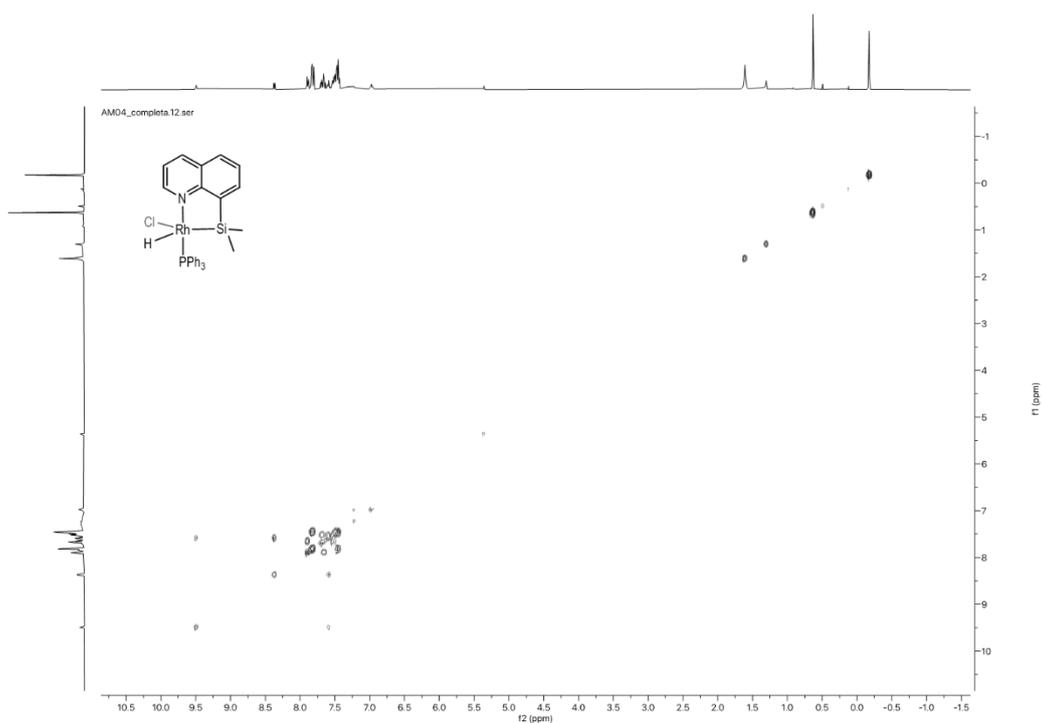


Figura 6.17: COSY ^1H - ^1H del complejo 1_L1 en CD_2Cl_2 .

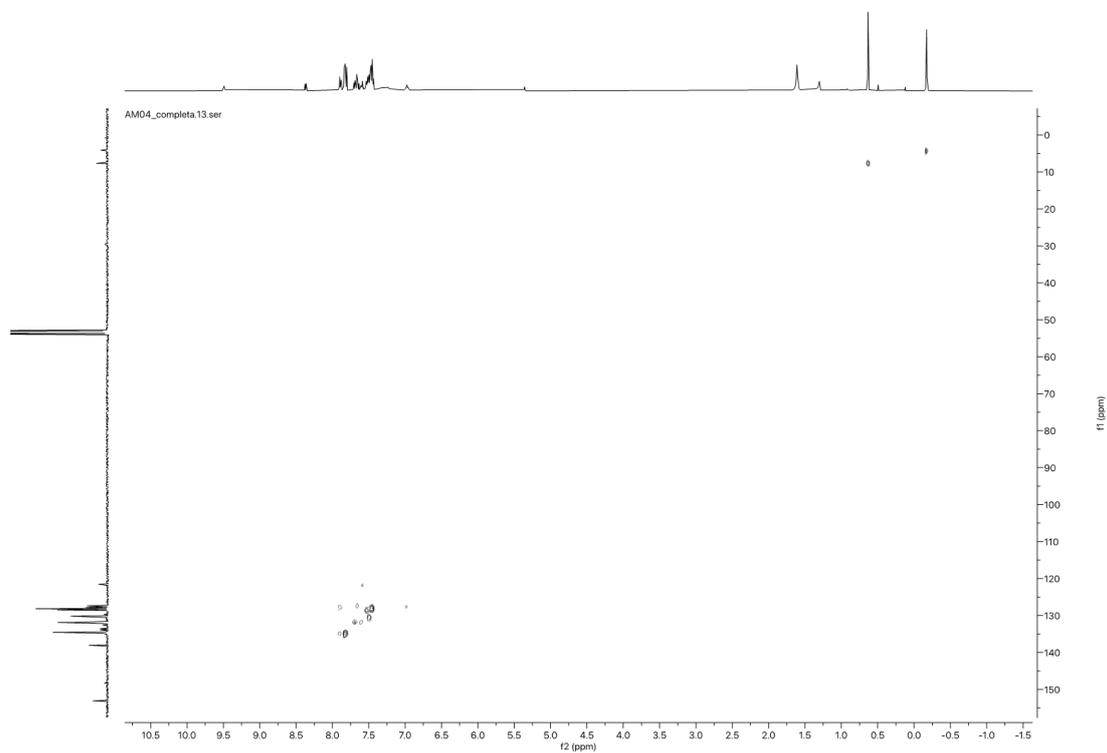


Figura 6.18: HSQC ^1H - ^{13}C del complejo 1_L1 en CD_2Cl_2 .

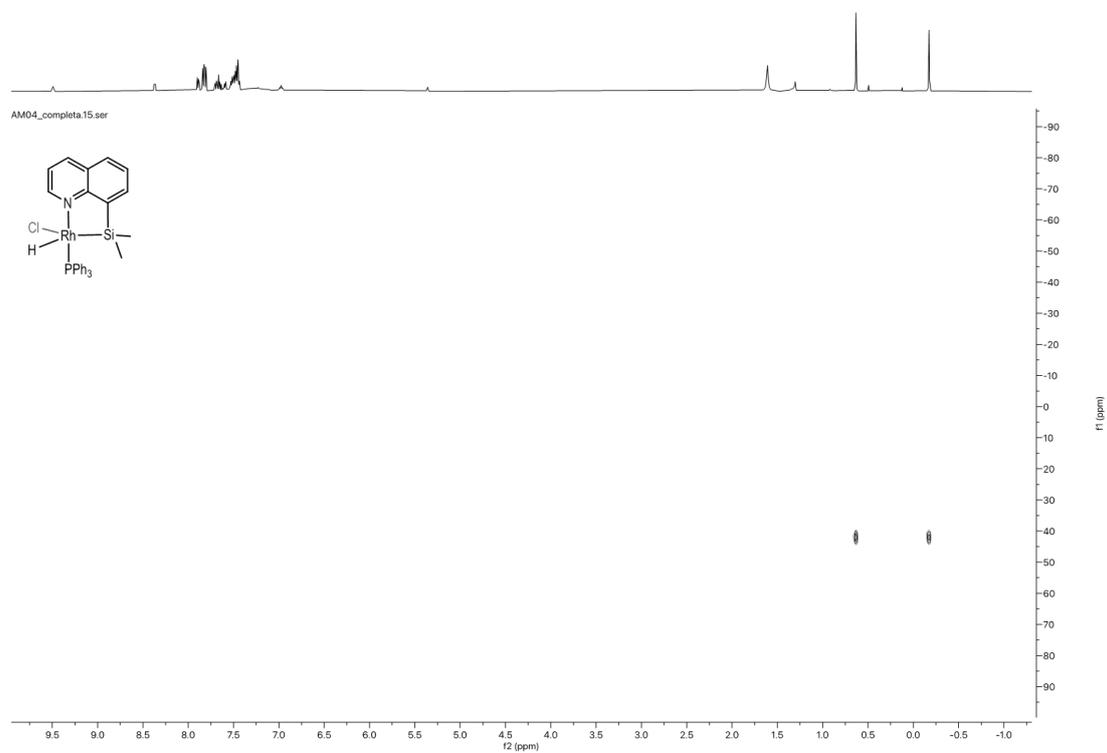


Figura 6.19: HMBC ^1H - ^{29}Si del complejo 1_L1 en CD_2Cl_2 .

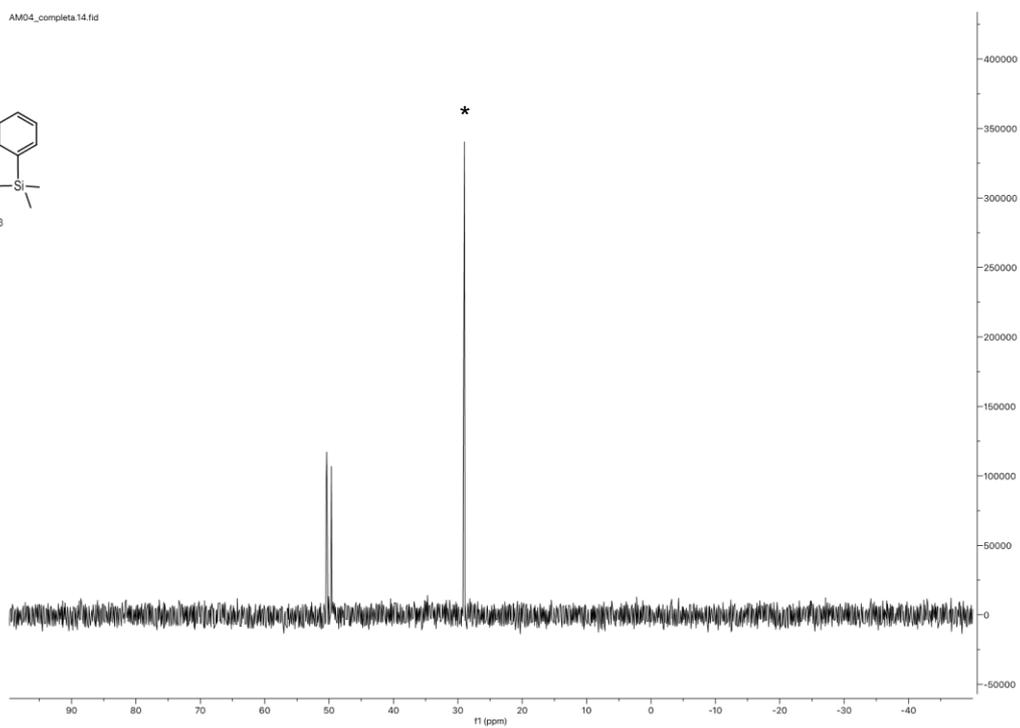
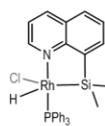
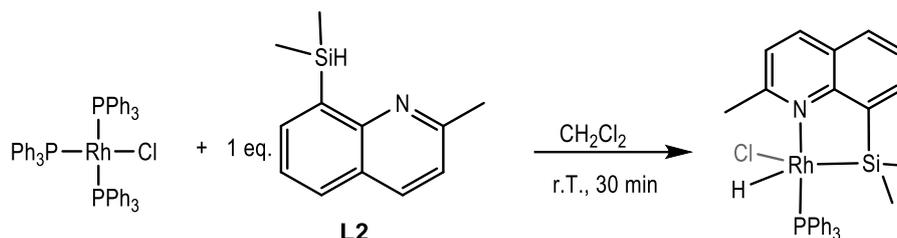


Figura 6.20: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo 1_L1 en CD_2Cl_2 . (*) $\text{O}=\text{PPh}_3$.

Síntesis del complejo 1_L2:



Esquema 6.5: Síntesis del complejo 1_L2.

Se añaden en un Schlenk catalizador de Wilkinson (20 mg, 0.022 mmol) y **L2** (5.75 mg, 0.026 mmol) y, bajo nitrógeno, se añade CH_2Cl_2 . Se deja en agitación durante 30 minutos, obteniendo una disolución naranja. Se evapora a vacío en la línea y el residuo se lava con pentano (2x4 mL). Se deja a vacío en la línea hasta completa sequedad. Rendimiento: 69%.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 8.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 7.9-6.86 (m, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$), 3.02 (s, 3H, CH_3), 0.71 (s, 3H, Si- CH_3), -0.17 (s, 3H, Si- CH_3), -16.77 (dd, $J_{\text{Rh-H}} = 27.7\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 21.8\text{Hz}$, 1H, Rh-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 161-123 ($27\text{C}_{\text{aromático}}$), 26.35 (Si- CH_3), 7.39 (Si- CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (160 MHz, CDCl_3): δ 48.35 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 147.15\text{Hz}$).

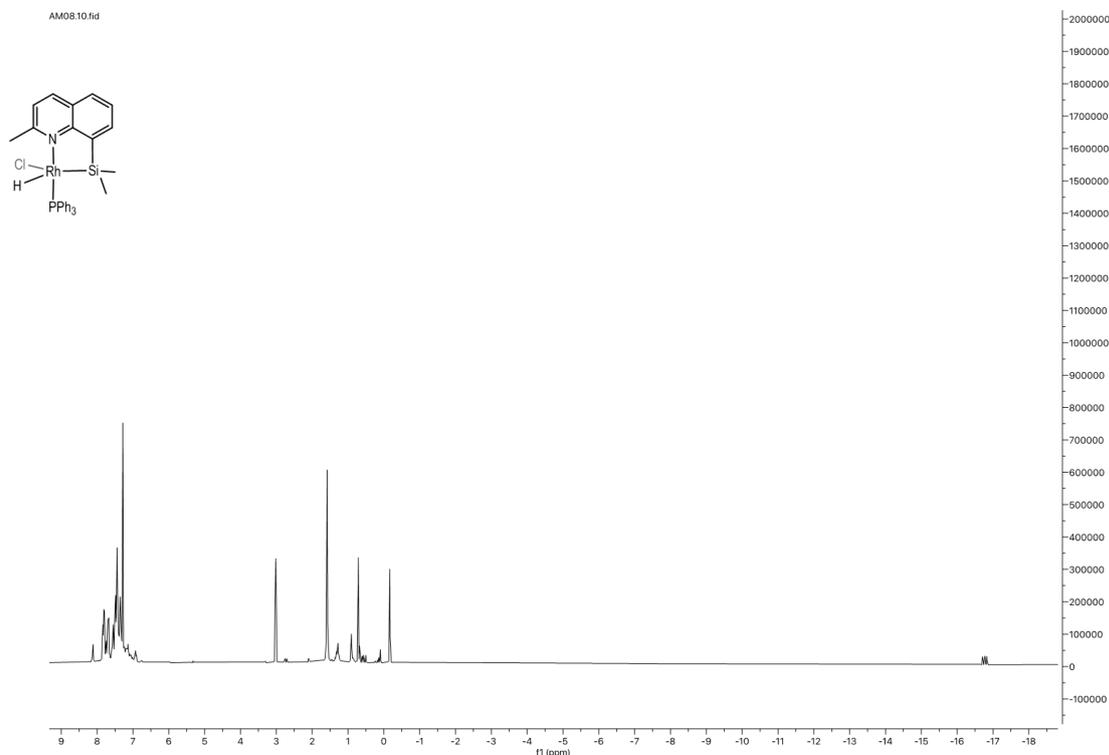
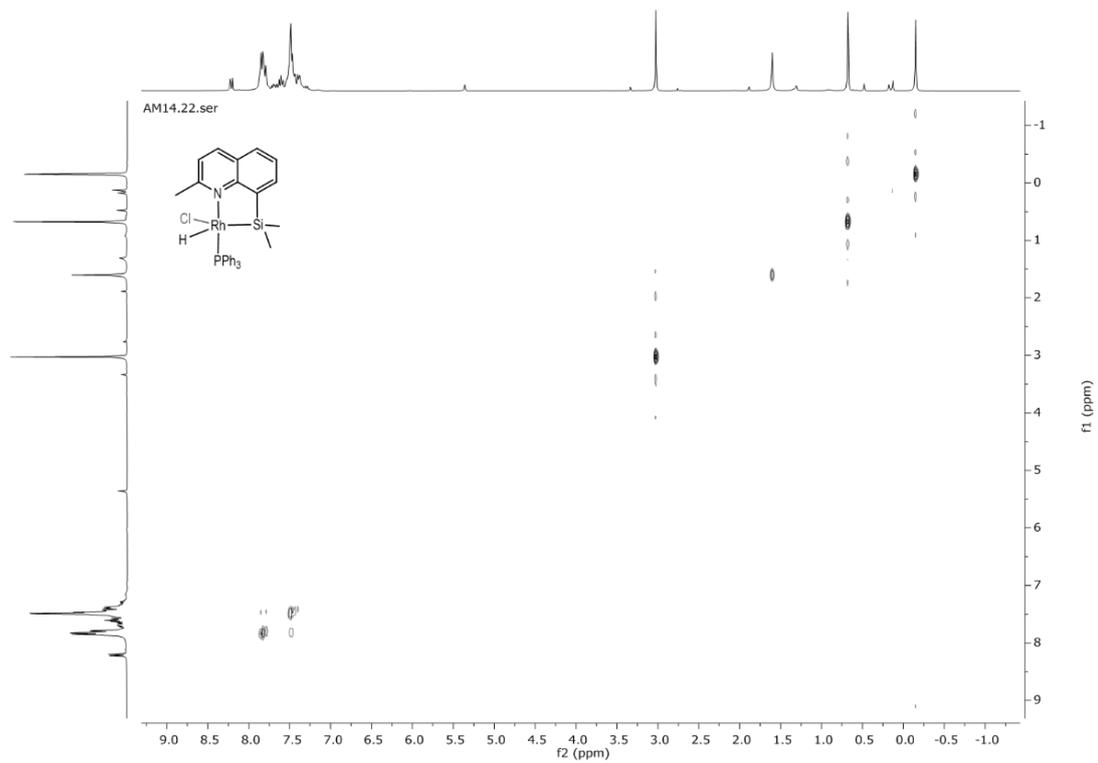
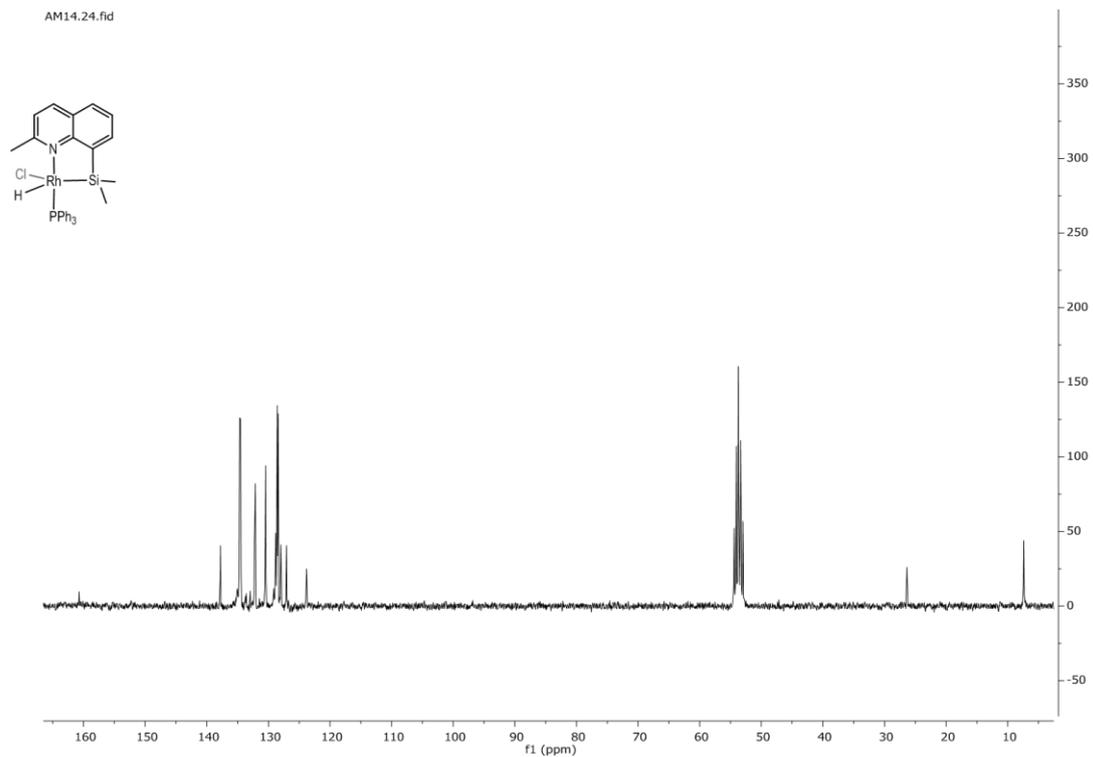


Figura 6.21: ^1H RMN del complejo 1_L2 en CDCl_3 .



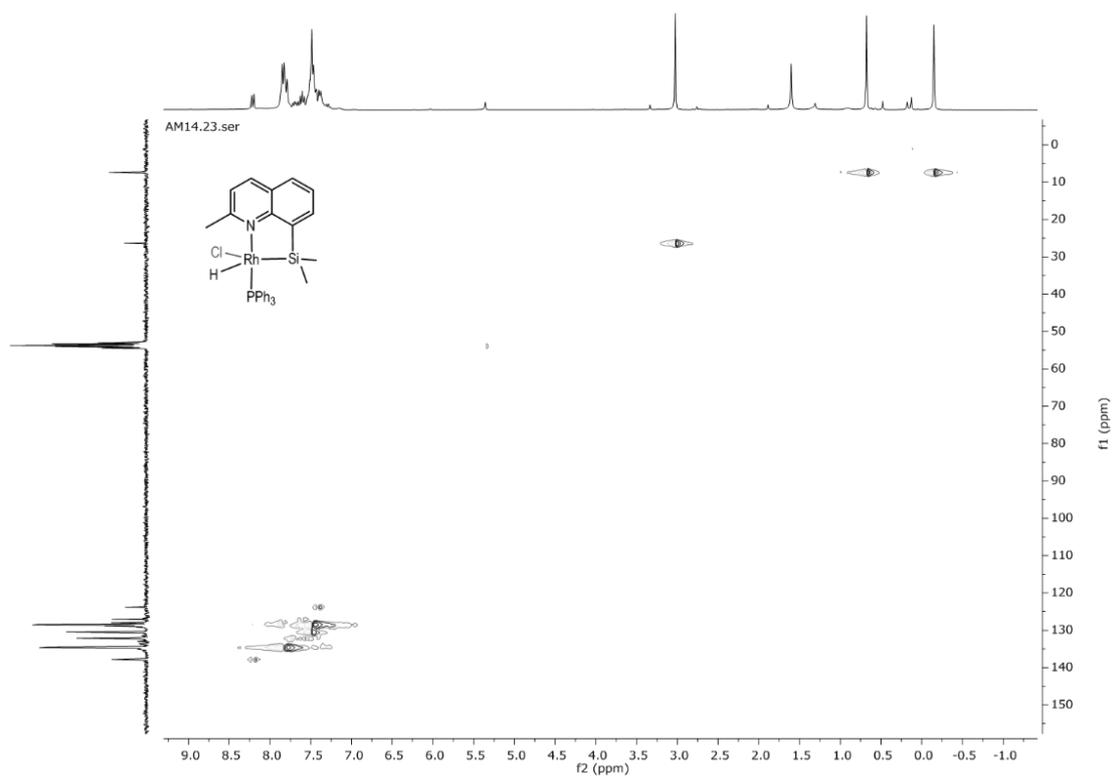


Figura 6.24: HSQC ^1H - ^{13}C del complejo 1_L2 en CDCl_3 .

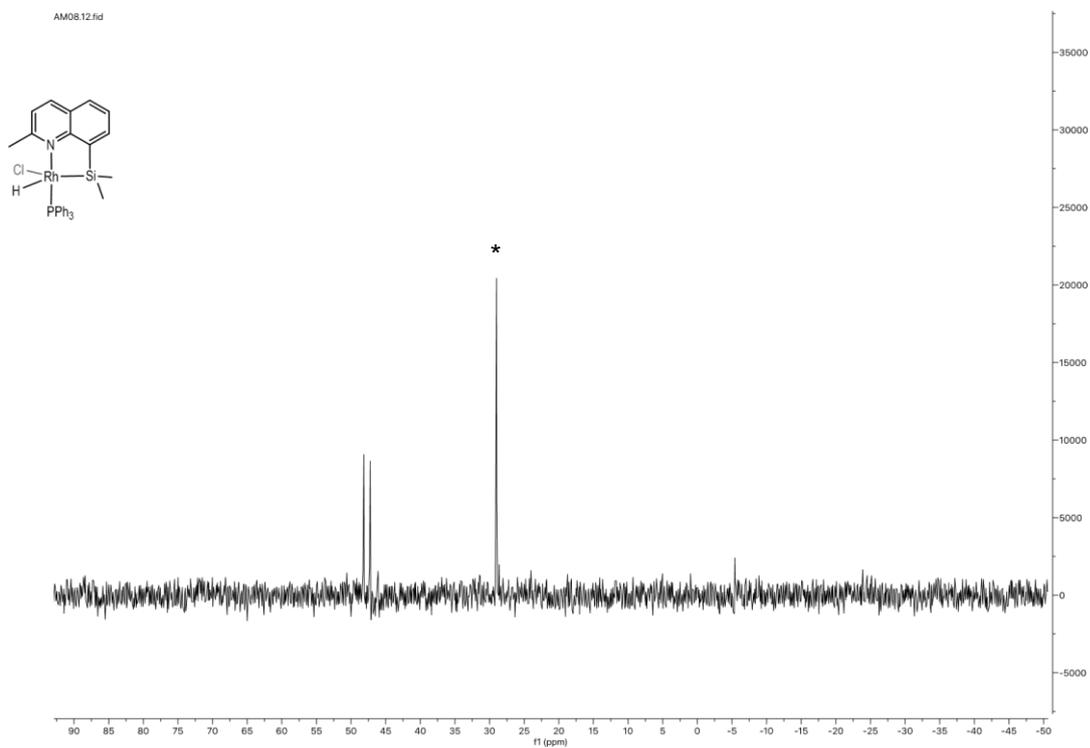
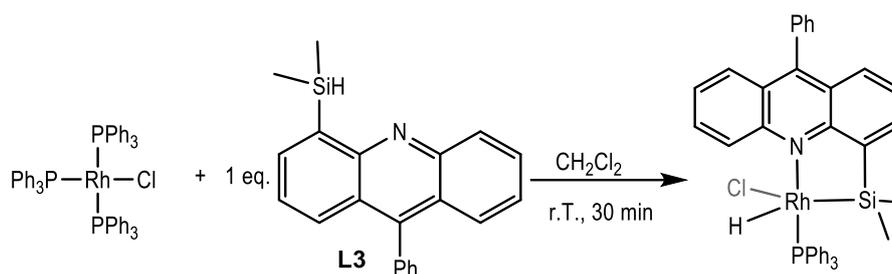


Figura 6.25: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo 1_L2 en CDCl_3 . (*) $\text{O}=\text{PPh}_3$.

Síntesis del complejo 1_L3:



Esquema 6.6: Síntesis del complejo 1_L3.

Se añaden en un Schlenk catalizador de Wilkinson (20 mg, 0.022 mmol) y **L3** (8.79 mg, 0.026 mmol) y, bajo nitrógeno, se añade CH_2Cl_2 . Se deja en agitación durante 30 minutos, obteniendo una disolución rojiza. Se evapora el disolvente a vacío en la línea y el residuo se lava con pentano (2x4 mL). Se deja a vacío en la línea hasta completa sequedad. Rendimiento: 66%.

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 8.66 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.13\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), 8.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0\text{Hz}$, 1H, CH, aromático), δ 7.98-7.22 (m, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$), 0.81 (s, 3H, Si- CH_3), -0.09 (s, 3H, Si- CH_3), -16.31 (dd, $J_{\text{Rh-H}} = 27.3\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 21.4\text{Hz}$, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (160 MHz, CDCl_3): δ 48.43 (d, $J_{\text{P-Rh}} = 146.44\text{Hz}$).

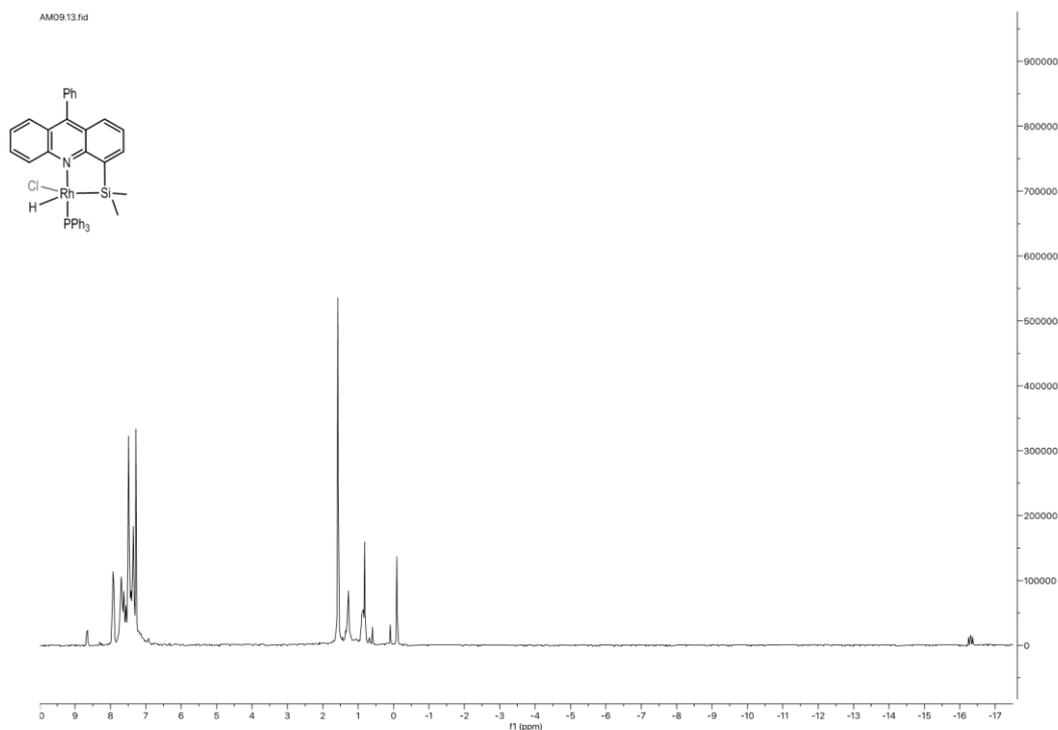


Figura 6.26: ^1H RMN del complejo 1_L3 en CDCl_3 .

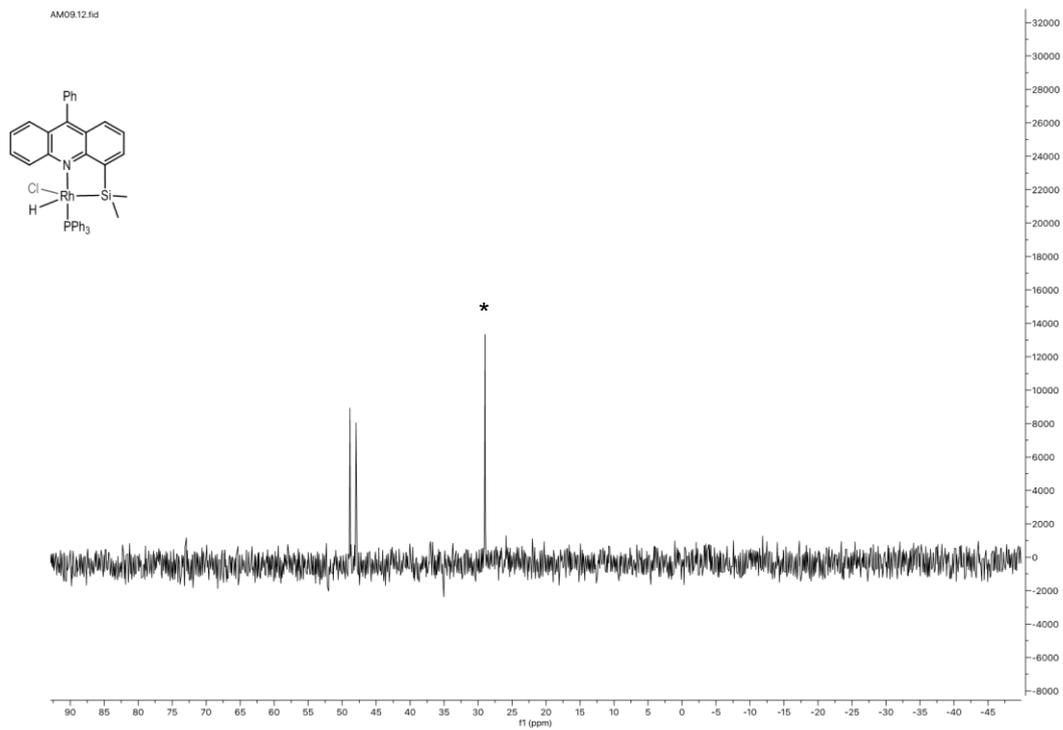
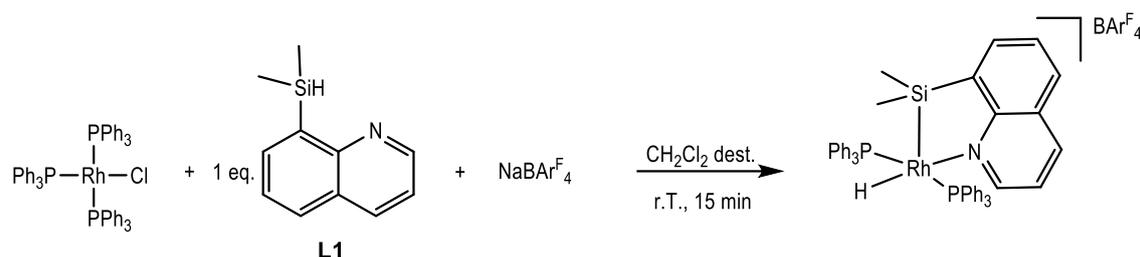


Figura 6.27: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **1_L3** en CDCl_3 . (*) $\text{O}=\text{PPh}_3$.

Síntesis del complejo 2_L1:



Esquema 6.7: Síntesis del complejo 2_L1.

Se añaden en un Schlenk catalizador de Wilkinson (20 mg, 0.022 mmol), NaBARF_4 (23.04 mg, 0.026 mmol) y **L1** (4.85 mg, 0.026 mmol) y, bajo nitrógeno, se añade CH_2Cl_2 destilado y desoxigenado. Se deja en agitación durante 15 minutos, obteniendo una disolución rojiza, y se filtra la disolución a otro Schlenk mediante una cánula y papel para eliminar el NaCl . Se evapora a vacío en la línea y el residuo se lava con pentano (2x4 mL). Se deja a vacío en la línea hasta completa sequedad. Rendimiento: 50%.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 8.15-7.03 (m, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$), 0.23 (s, 6H, Si- CH_3), -12.41 (dt, $J_{\text{Rh-H}} = 17.9\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 13.2\text{Hz}$, 1H, Rh-H).

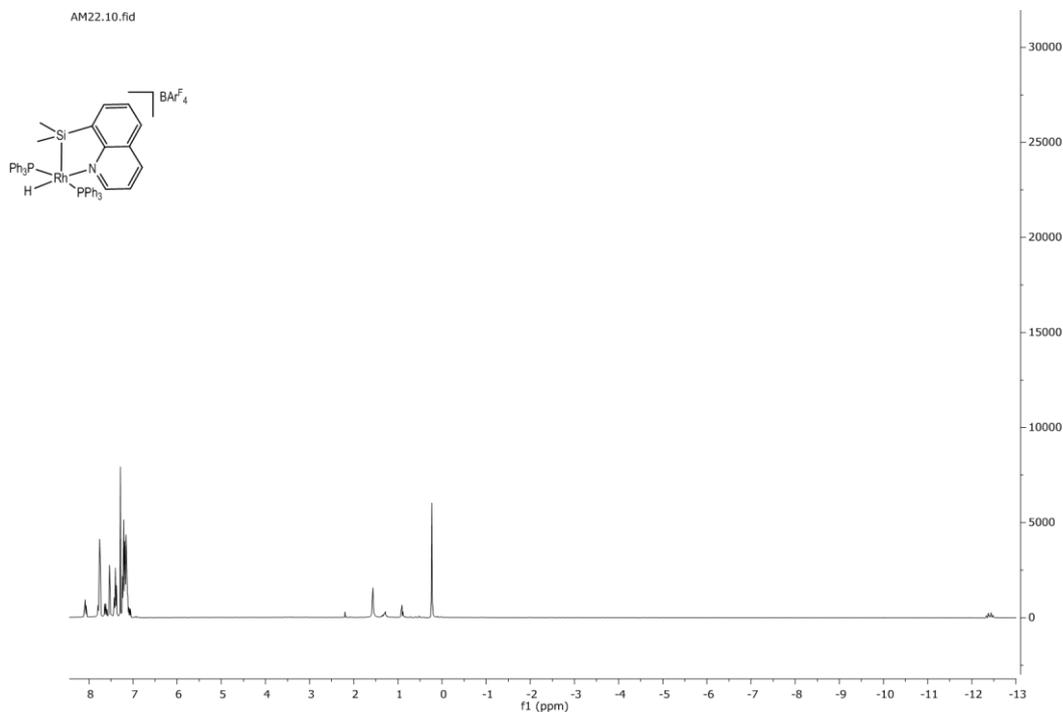
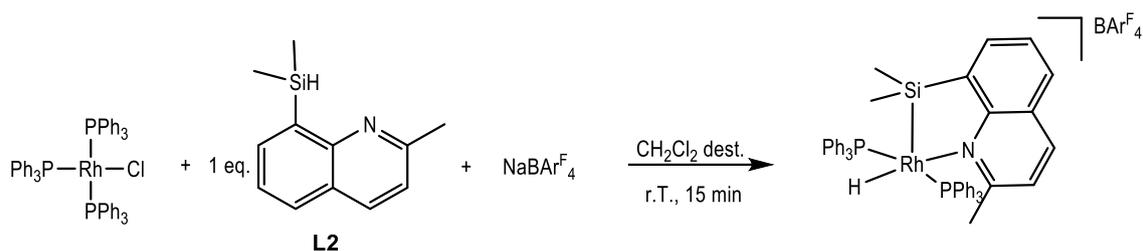


Figura 6.28: ^1H RMN del complejo 2_L1 en CDCl_3 .

Síntesis del complejo 2_L2:



Esquema 6.8: Síntesis del complejo 2_L2.

Se añaden en un Schlenk catalizador de Wilkinson (20 mg, 0.022 mmol), NaBARF_4 (23.04 mg, 0.026 mmol) y **L2** (5.22 mg, 0.026 mmol) y, bajo nitrógeno, se añade CH_2Cl_2 destilado y desoxigenado. Se deja en agitación durante 15 minutos, obteniendo una disolución rojiza, y se filtra la disolución a otro Schlenk mediante una cánula y papel para eliminar el NaCl . Se evapora a vacío en la línea y el residuo se lava con pentano (2x4 mL). Se deja a vacío en la línea hasta completa sequedad. Rendimiento: 73%.

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 8.15-7.09 (m, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$), 1.88 (s, 3H, CH_3) 0.18 (s, 6H, Si-CH_3), -12.48 (dt, $J_{\text{Rh-H}} = 16.6\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 13.4\text{Hz}$, 1H, Rh-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75 MHz, CDCl_3): δ 164-117 (41 $\text{C}_{\text{aromático}}$), 27.1 (Si-CH_3), 9.49 (Si-CH_3).

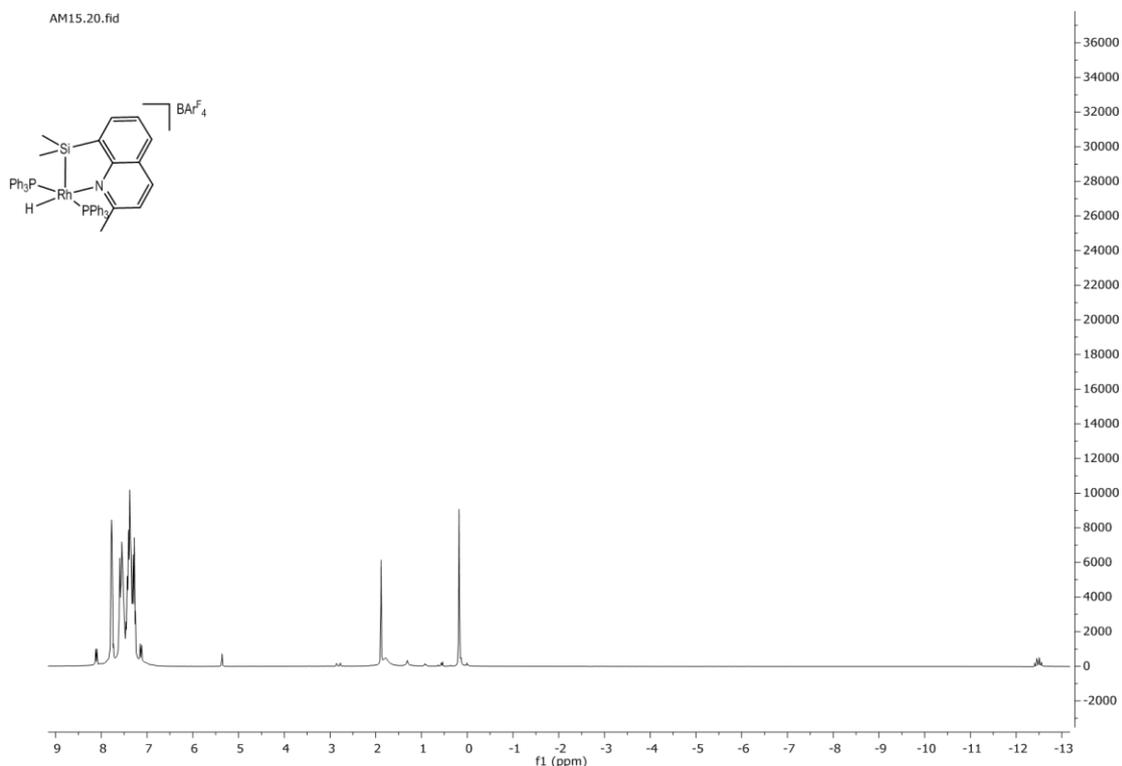


Figura 6.29: ^1H RMN del complejo 2_L2 en CDCl_3 .

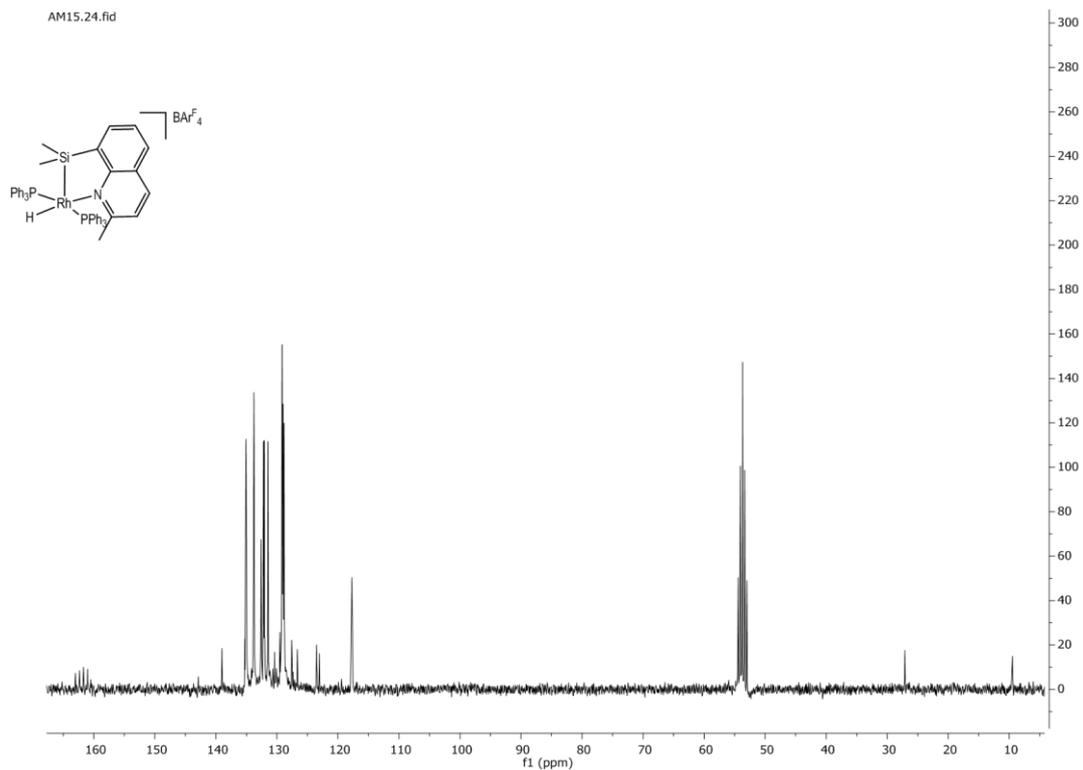


Figura 6.30: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **2_L2** en CDCl_3 .

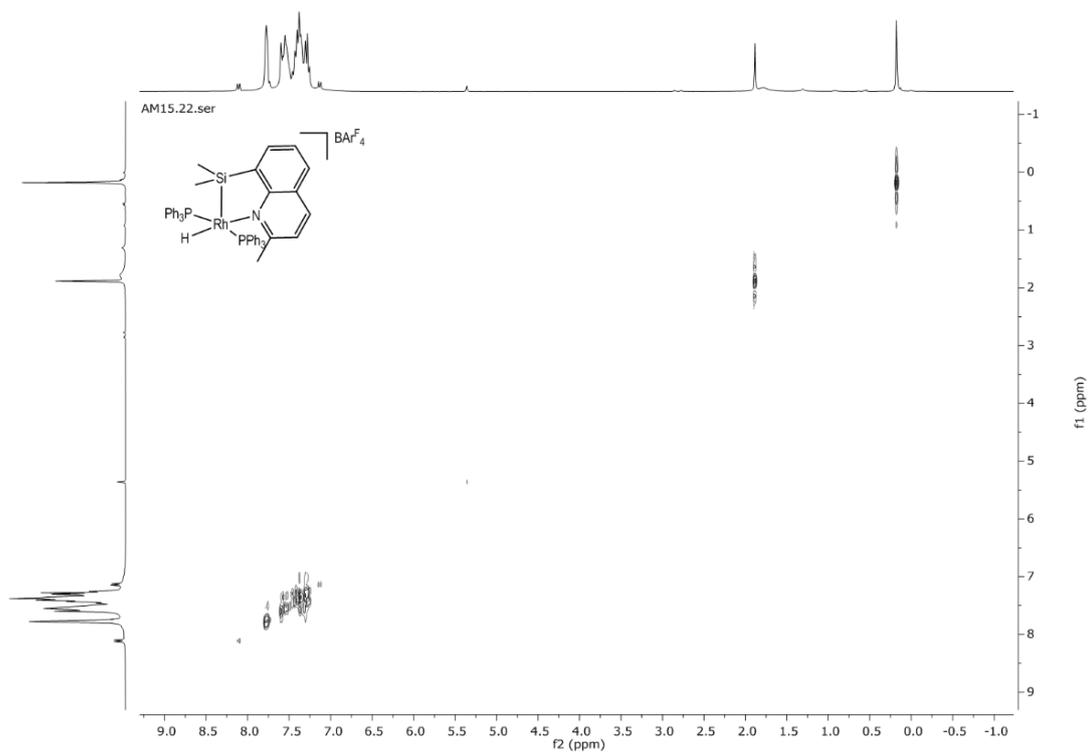


Figura 6.31: COSY ^1H - ^1H del complejo **2_L2** en CDCl_3 .

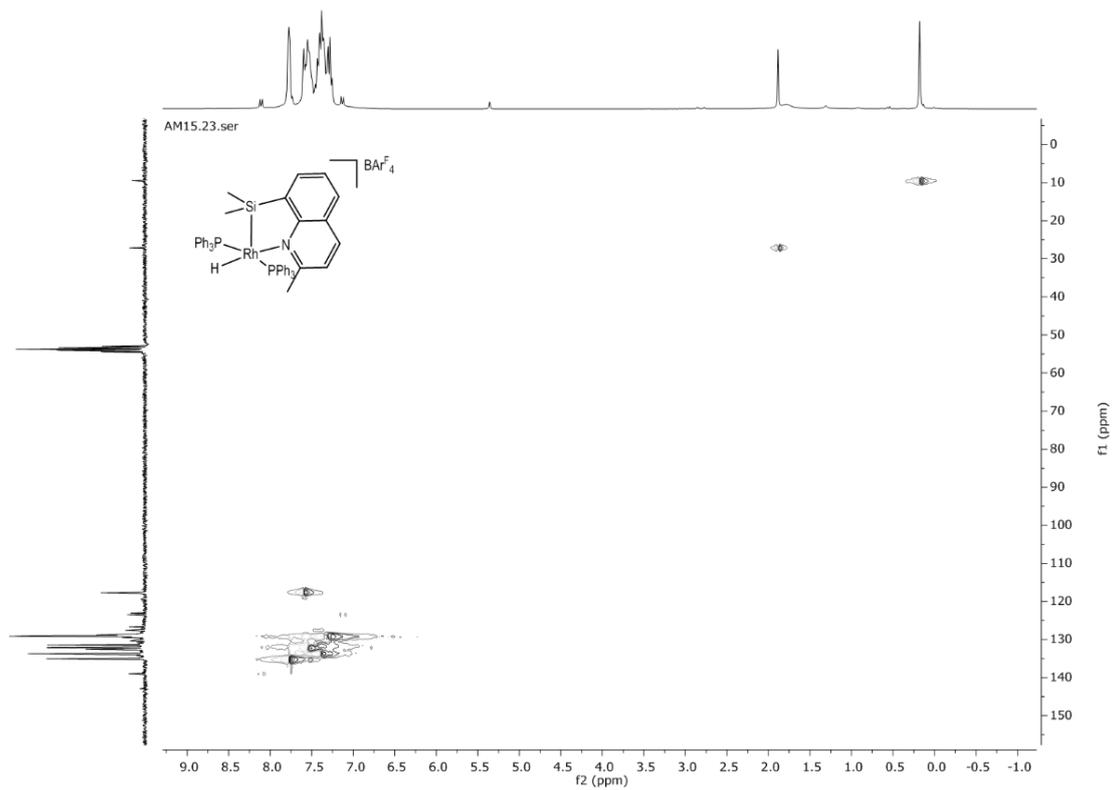
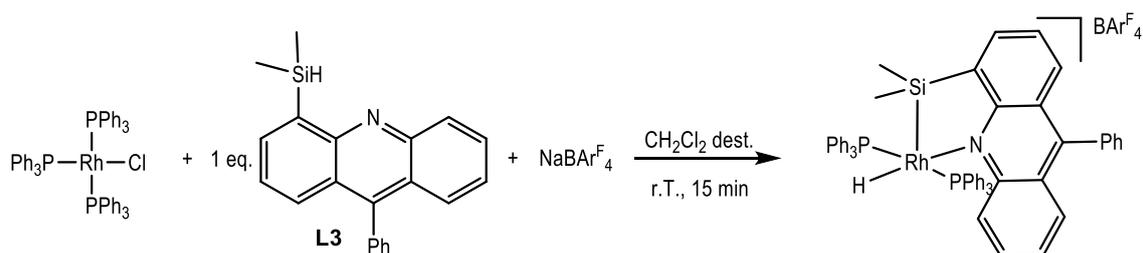


Figura 6.32: HSQC ¹H-¹³C del complejo **2_L2** en CDCl₃.

Síntesis del complejo 2_L3:



Esquema 5.9: Síntesis del complejo 2_L3.

Se añaden en un Schlenk catalizador de Wilkinson (20 mg, 0.022 mmol), NaBARF_4 (23.04 mg, 0.026 mmol) y **L3** (8.24 mg, 0.026 mmol) y, bajo nitrógeno, se añade CH_2Cl_2 destilado y desoxigenado. Se deja en agitación durante 15 minutos, obteniendo una disolución naranja, y se filtra la disolución a otro Schlenk mediante una cánula y papel para eliminar el NaCl . Se evapora a vacío en la línea y el residuo se lava con pentano (2x4 mL). Se deja a vacío en la línea hasta completa sequedad. Rendimiento: 75%

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 7.8-6.85 (m, $\text{H}_{\text{aromáticos}}$), 0.24 (s, 6H, Si- CH_3), -12.07 (dt, $J_{\text{Rh-H}} = 17.5\text{Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 12.6\text{Hz}$, 1H, Rh-H).

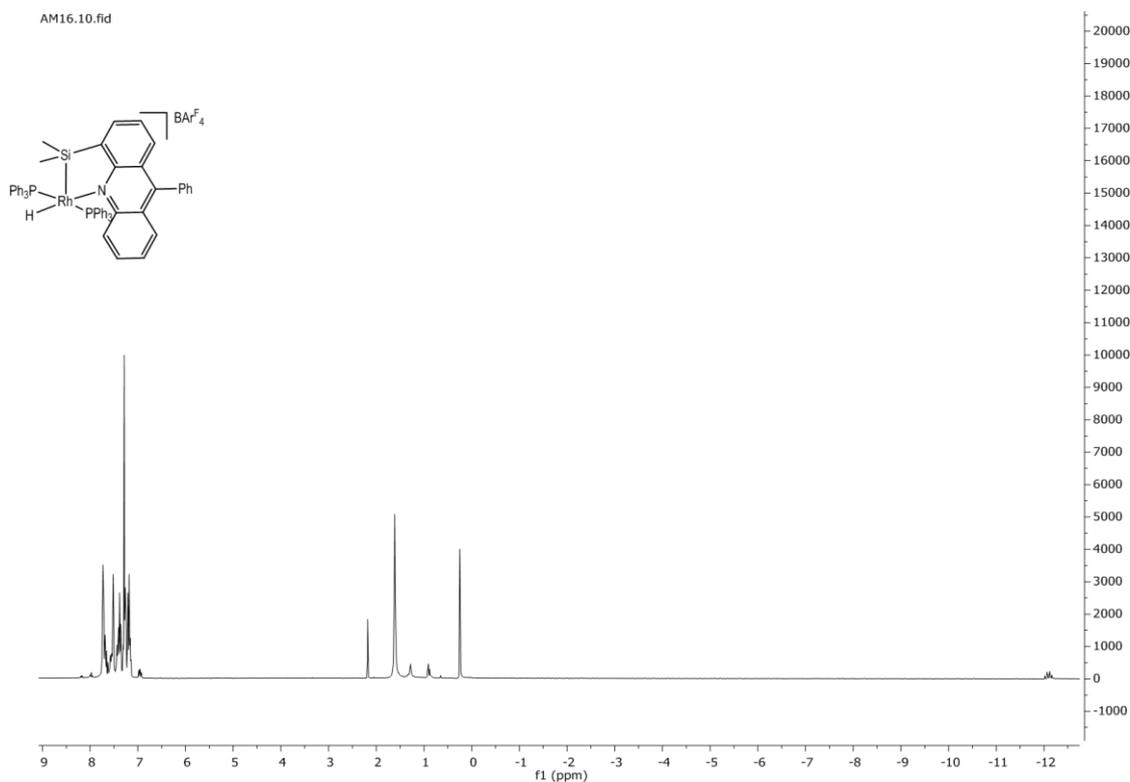


Figura 6.33: ^1H RMN del complejo 2_L3 en CDCl_3 .

6.3. Catálisis

Hidrosililación catalítica de *trans*-4-octeno

Usando 0.5 mol % de catalizador

Se introducen en dos Schlenk de cierre Young *trans*-4-octeno (0.25 mmol, 40 μ L) y trietilsilano (0.25 mmol, 40 μ L). En el primero, se introduce un catalizador neutro (**1_L1**, 0.738 mg, 0.00125 mmol), mientras que en el segundo se introduce uno catiónico (**2_L1**, 2.05 mg, 0.00125 mmol). Se deja reaccionar en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente y se realiza un ^1H RMN para ver si la reacción tiene lugar.

Usando 1 mol % de catalizador

Se introducen en tres Schlenk de cierre Young *trans*-4-octeno (0.25 mmol, 40 μ L) y trietilsilano (0.25 mmol, 40 μ L). En cada uno de ellos, se introduce uno de los catalizadores catiónicos (**2_L1**, 4.192 mg, 0.0025 mmol; **2_L2**, 4.228 mg, 0.0025 mmol; **2_L3**, 4.508 mg, 0.0025 mmol). Se deja reaccionar en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente. Se realiza un ^1H RMN cuantitativo utilizando un patrón interno (dicloroetano: 0.125 mmol, 9.85 μ L) para calcular la conversión de la reacción catalítica.

6.4. Tablas cristalográficas

	1_L2	2_L2
Fórmula	C ₃₀ H ₃₀ CINPRhSi	C ₄₈ H ₄₅ NP ₂ RhSi, C ₃₂ H ₁₂ BF ₂₄
M	681.97	1692.01
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
T (K)	100	100
a (Å)	9.851(3)	14.6887(13)
b (Å)	9.945(2)	17.0539(14)
c (Å)	13.863(4)	17.9166(16)
α (deg)	87.763(9)	114.654(3)
β (deg)	77.450(10)	100.543(3)
γ (deg)	86.727(9)	104.701(3)
V (Å ³)	1322.9(6)	3726.4(6)
Z	2	2
Densidad (g cm ⁻³)	1.511	1.508
μ (mm ⁻¹)	0.873	0.394
Reflexiones	8594	9852
R ₁ [I > 2 σ (I)]	0.0814	0.0757
wR ₂ (todos los datos)	0.2581	0.2164
GoF	1.054	1.034

7. Bibliografía

- [1] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, (2007), 6:135-142 y 14:351-363.
- [2] R. H. Crabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, (2009), 5, 2:29-41.
- [3] R. Padilla, S. Koranchalil, M. Nielsen, *Homogeneous Catalyzed Valorization of Furanics: A Sustainable Bridge to Fuels and Chemicals*, *Catalysts*, (2021), 11, 11:1371, <https://doi.org/10.3390/catal11111371>
- [4] L. Piccirilli, D. Lobo Justo Pinheiro, M. Nielsen, *Recent Progress with Pincer Transition Metal Catalysts for Sustainability*, *Catalysts*, (2020), 10, 7:773, <https://doi.org/10.3390/catal10070773>
- [5] E. Peris, R. H. Crabtree, *Key factors in pincer ligand design*, *Chemical Society Reviews*, (2018), 47, 1959-1968, <https://doi.org/10.1039/C7CS00693D>
- [6] A. Bauer, A. Jäschke, S. S. Aldin Azzam et al., *Multidentate extracting agents based on calix[4]arene scaffold – UVI/EuIII separation studies*, *Separation and Purification Technology*, (2019), 213, 246-254, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.041>
- [7] J. Hurtado, *Complejos pincer y su comportamiento como iniciadores en polimerización de etileno*, *Ingenium*, (2012), 6, 14:49-58, <https://repository.usc.edu.co/bitstream/handle/20.500.12421/723/Complejos%20pincer%20y%20su%20comportamiento%20como%20iniciadores%20en%20polimerizaci%C3%B3n%20de%20etileno.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [8] J. Zhou, X. Shi, H. Zheng et al., *Deconstructive Cycloaromatization Strategy toward N,O-Bidentate Ligands from Indolizines and Cyclopropanones*, *Organic Letters*, (2022), <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c01030>
- [9] X. Jia, P. Peng, *N-(4-Thiazolylmethyl) Morpholine N-Oxide as N, O-Bidentate Ligand for Copper-Catalyzed Ullmann-Type N-Arylation of Azoles/Amines with Aryl Halides*, *Asian Journal of Organic Chemistry*, (2019), 8, 8:1548-1554, <https://doi.org/10.1002/ajoc.201900273>
- [10] M. Simon, F. Breher, *Multidentate silyl ligands in transition metal chemistry*, *Dalton Transactions*, (2017), 46, 7976-7997, <https://doi.org/10.1039/C7DT02085F>
- [11] N. Almenara, J. I. Miranda, A. Rodríguez-Diéguez et al., *A phosphine-stabilized silylene rhodium complex*, *Dalton Transactions*, (2019), 46, 17179-17183, <https://doi.org/10.1039/C9DT04071D>
- [12] S. Azpeitia, A. J. Martínez-Martínez, M. A. Garralda et al., *Si–C(sp³) bond activation through oxidative addition at a Rh(i) centre*, *Dalton Transactions*, (2020), 17, 5416-5419, <https://doi.org/10.1039/D0DT00725K>
- [13] S. Azpeitia, A. Rodríguez-Diéguez, M. A. Garralda et al., *From Remote Alkenes to Linear Silanes or Allylsilanes depending on the Metal Center*, *ChemCatChem*, (2018), 10, 10:2210-2213, <https://doi.org/10.1002/cctc.201800159>
- [14] U. Prieto, S. Azpeitia, E. San Sebastian et al., *Steric Effects in the Catalytic Tandem Isomerization-Hydrosilylation Reaction*, *ChemCatChem*, (2020), 13, 5:1403-1409, <https://doi.org/10.1002/cctc.202001699>

- [15] S. Azpeitia, M. A. Garralda, M. A. Huertos, *Rhodium (III) Catalyzed Solvent-Free Tandem Isomerization–Hydrosilylation From Internal Alkenes to Linear Silanes*, *ChemCatChem*, (2017), 9, 11:1901-1905, <https://doi.org/10.1002/cctc.201700222>
- [16] P.I.Djurovich, A.Safir, N.Keder et al., *A new class of metal-silicon bonded complexes: 8-(dimethylsilyl) quinoline derivatives of rhodium and iridium*, *Coordination Chemistry Reviews*, (1991), 111, 201-214, [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(91\)84025-Z](https://doi.org/10.1016/0010-8545(91)84025-Z)
- [17] U. Prieto, *Isomerización-hidrosililación de alquenos catalizada por complejos de Rh(III): Influencia de los efectos estéricos*, (2018), 7-11.
- [18] A. J. Chalk, *Journal of Organometallic Chemistry*, ScienceDirect, (1970), 21, 207.
- [19] R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, *Organosilicon chemistry : XXVII. Silyl–ruthenium(IV) complexes*, *Journal of Organometallic Chemistry*, (1969), 182, 323-332, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022328X00848159>
- [20] T. Ganicz, U. Mizerska, M. Moszner, M. O'Brien, R. Perry, W. A. Stanczyk, *Appl. Catal.*
- [21] J. Li, J. Peng, D. Wang, Y. Bai, J. Jiang, G. Lai, *Journal of Organometallic Chemistry*, (2011), 696, 263.
- [22] N. Masaya, N. Sho, M. Koki et al., *A Direct S₀→T_n Transition in the Photoreaction of Heavy-Atom-Containing Molecules*, *Angew. Chem. Int.*, (2020), 59, 6847–6852, <https://doi.org/10.1002/anie.201915181>