

Mecanismos de Esfera Externa en Reacciones de Hidrosililación Catalítica

Manuel Iglesias

Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea-ISQCH

Universidad de Zaragoza-CSIC

Premio a la Investigación de la Academia 2015. Sección de Químicas

Resumen

Recent reports on homogeneous catalytic hydrosilylation suggest that this reaction may not always operate by the generally accepted classical catalytic cycles. Ionic and concerted outer-sphere mechanisms are broadly accepted in hydrogenation catalysis; however, they have been barely reported for catalytic hydrosilylation. Mechanistic studies hint at the heterolytic splitting of Si–H bonds as initial step of the non-classical catalytic cycle.

1. Introducción

La catálisis se puede considerar uno de los pilares fundamentales de la química verde ya que juega un papel esencial en el diseño de procesos químicos sostenibles. El uso de catalizadores reduce considerablemente la temperatura y tiempos de reacción en comparación con procesos no catalizados, incluso dando lugar a reactividades inesperadas que pueden hacer posible la síntesis de nuevos materiales o fármacos. La mayor selectividad y economía atómica asociada a estos procesos reduce la generación de residuos, lo que a su vez disminuye el coste de tratamientos posteriores y, por lo tanto, la reducción del uso de energía y recursos [1].

Los catalizadores se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos según se encuentren en la misma fase que los reactivos o no, respectivamente. Los catalizadores heterogéneos son normalmente sustancias sólidas que actúan sobre sustratos en una fase líquida o gaseosa mientras que los homogéneos suelen utilizarse en disolución, al igual que los sustratos. Las principales ventajas de los catalizadores homogéneos frente a los heterogéneos son (i)

su mayor actividad y selectividad y (ii) la posibilidad de un estudio detallado de los mecanismos de reacción mediante el uso de técnicas espectroscópicas en disolución [2]. Gran parte de los catalizadores homogéneos se basan en complejos de metales de transición. Estos están compuestos de un centro de coordinación (que es un átomo o ión de un metal de transición) y un conjunto de iones o moléculas que lo rodean denominados ligandos. El número de ligandos que se unen al metal y la geometría del complejo dependen de las propiedades estéricas y electrónicas de ambos. La estructura electrónica del complejo se puede describir considerando un modelo iónico que permite asignar cargas formales al centro metálico (estado de oxidación) y a los ligandos enlazados a este. El estado de oxidación del complejo y la naturaleza de los ligandos tienen una gran importancia, ya que ambos factores determinan la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador. La presencia de vacantes coordinativas, que pueden ser generadas mediante la presencia de ligandos lábiles, es decir, que se disocian fácilmente para dar lugar a complejos insaturados, permite la interacción del sustrato o sustratos (moléculas que sufren la transformación química) con el centro metálico. Estas interacciones dan lugar a la activación de moléculas *inertes* que pueden ahora ser convertidas mediante una reacción química en los productos deseados. Por ejemplo, el etileno, que es una molécula ligeramente básica, puede interactuar con un centro metálico mediante cesión electrónica desde los orbitales π del doble enlace C=C a un orbital d vacío del metal (donación σ). Sin embargo, ya que las olefinas son solo débilmente básicas, se necesita otra contribución enlazante para estabilizar el complejo: la donación electrónica desde los orbitales d (llenos) del metal a los orbitales π antienlazantes (π^*) (vacíos) de la olefina, que se denomina retrodonación π (Figura 1) [3].

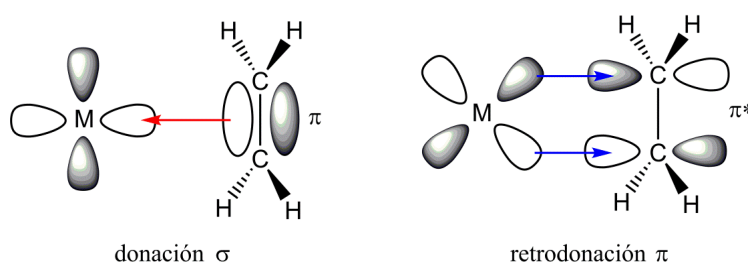
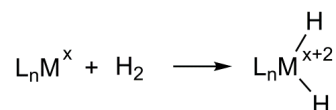


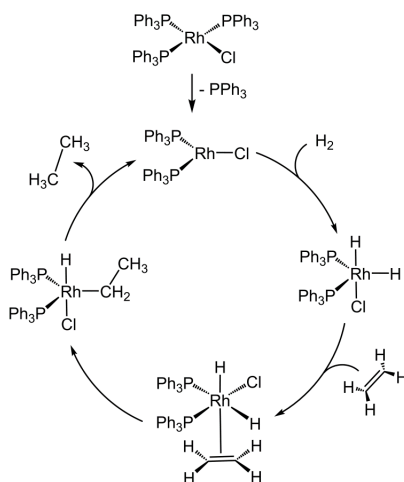
Figura 1: Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson para el enlace metal-olefina.

El aumento de la densidad electrónica en los orbitales π^* de la olefina resulta en la elongación del enlace C-C y el cambio de la hibridación de los carbonos de sp^2 a sp^3 , lo cual tiene como consecuencia el debilitamiento del enlace C-C y un incremento de la reactividad del etileno o, en general, de los carbonos del alqueno, frente a electrófilos y especialmente nucleófilos. De esta forma, mediante la interacción del etileno con el metal de transición, la olefina es activada.



Esquema 1: Adición oxidante de H_2 sobre un complejo metálico (x = estado de oxidación inicial; L_n = ligandos unidos al metal).

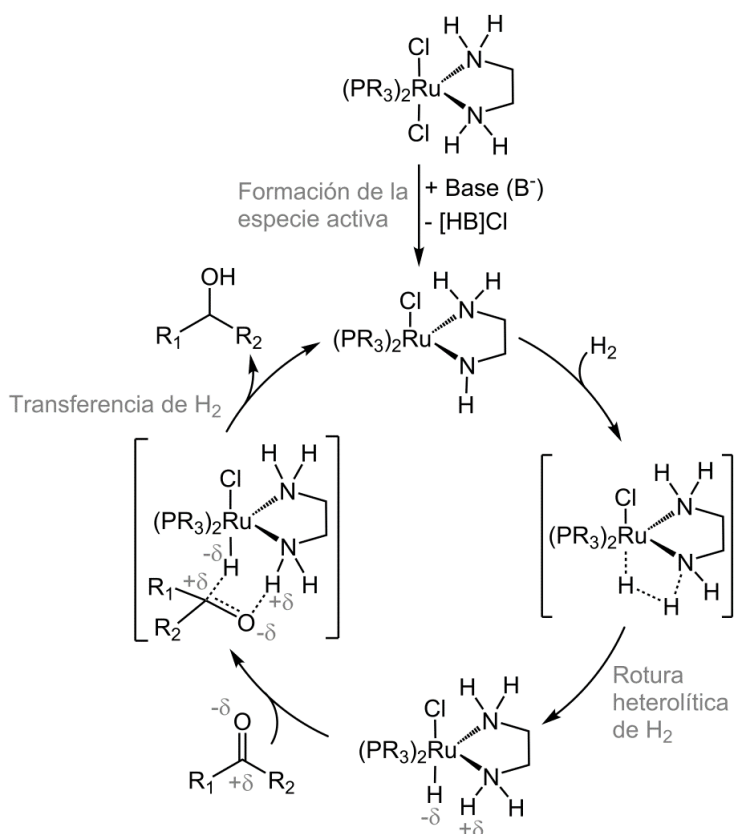
La molécula de hidrógeno interacciona con un centro metálico de modo análogo al etileno, solo que en este caso la donación electrónica a los orbitales d vacíos del metal se produce a través del orbital σ_{H-H} y la retrodonación desde los orbitales d del metal ocurre sobre los orbitales σ^* del H_2 . Esto significa que si la retrodonación es lo suficientemente intensa se producirá la rotura homolítica del enlace $H-H$, es decir, la reacción de adición oxidante, que llevaría a la formación de dos ligandos hidruro sobre el metal, que aumentaría así su estado de oxidación en dos unidades (Esquema 1) [4].



Esquema 2: Ciclo catalítico propuesto para la hidrogenación de etileno mediante el catalizador de Wilkinson.

Los dos casos de activación de ligandos mediante metales de transición descritos anteriormente son pasos clave en la hidrogenación catalítica de olefinas, una reacción de trascendental importancia para la industria química. Uno de los catalizadores homogéneos de hidrogenación más empleados e investigados es el catalizador de Wilkinson, $[RhCl(PPh_3)_3]$ (PPh_3 = trifenilfosfina), que opera mediante un ciclo catalítico que requiere inicialmente la disociación de un ligando trifenilfosfina para crear el complejo coordinativamente insaturado $[RhCl(PPh_3)_2]$, que actúa como especie activa. A continuación tiene lugar la adición oxidante de la molécula de hidrógeno, seguida de la coordinación del alqueno. Este, entonces, se inserta en el enlace $M-H$, seguido de la eliminación reductora del segundo hidruro y el alquilo, para así obtener la molécula hidrogenada (Esquema 2) [5].

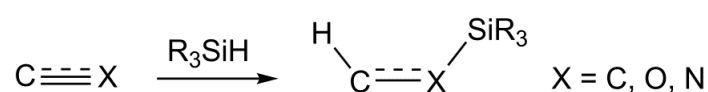
Lo expuesto anteriormente podría sugerir que la coordinación del sustrato al centro metálico es imprescindible para que la reacción catalítica tenga lugar; sin embargo, la investigación llevada a cabo por Noyori y colaboradores (Premio Nobel de Química 2001) ha demostrado que el sustrato no siempre necesita entrar en la esfera de coordinación del metal, si no que la reacción puede ocurrir mediante un mecanismo de esfera externa. El Esquema 3 representa el ciclo catalítico propuesto por Noyori para la hidrogenación de cetonas con hidrógeno molecular mediante el pre-catalizador $[\text{RuCl}_2(\text{phosphina})_2(1,2\text{-etilendiamina})]$, que en presencia de una base fuerte da lugar al amiduro de rutenio correspondiente que actúa como especie activa [6]. La activación de la molécula de hidrógeno se produce de acuerdo con un mecanismo bifuncional, es decir, la rotura del enlace H–H ocurre gracias a la colaboración entre el metal y el ligando amido (rotura heterolítica). A continuación, la cetona se aproxima al catalizador de tal manera que el oxígeno del grupo carbonilo interacciona con uno de los protones del ligando amina y el carbono con el ligando hidruro, formando así un estado de transición de seis miembros a partir del cual se produce la transferencia de los átomos de hidrógeno. Esto da lugar a la formación del alcohol correspondiente y a la recuperación de la especie activa (Esquema 3).



Esquema 3: Mecanismo de esfera externa propuesto por Noyori y colaboradores para la hidrogenación de cetonas.

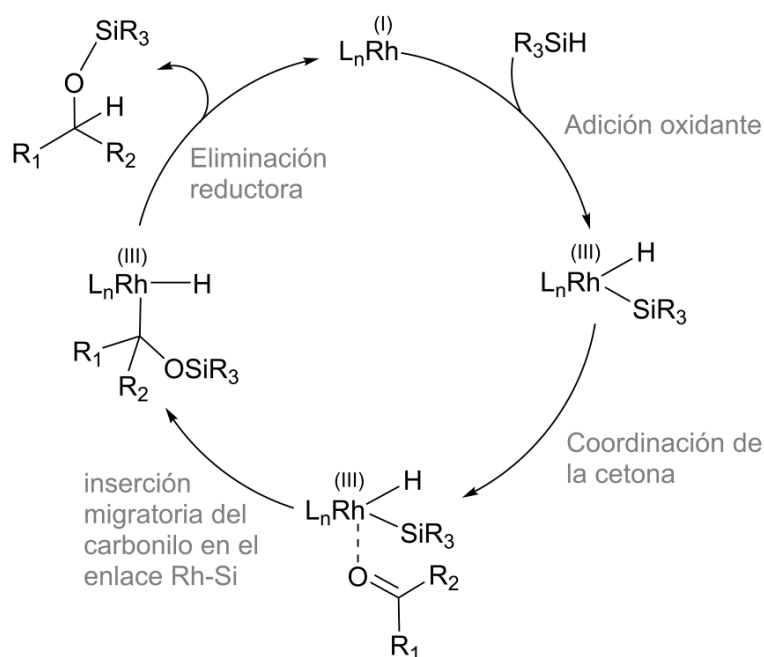
2. Hidrosililación catalítica

El método más eficiente desde el punto de vista de la economía atómica para la obtención de organosilanos consiste en la hidrosililación de enlaces múltiples, siendo alquinos, alquenos, carbonilos, iminas y nitrilos los sustratos más relevantes desde un punto de vista sintético (Esquema 4). Los catalizadores empleados más habitualmente en reacciones de hidrosililación están basados en metales de transición como el platino (catalizadores de Karstedt y Speiers), rodio (catalizador de Wilkinson) o rutenio (catalizador de Grubbs, 1ª generación) [7]. Sin embargo, actualmente está surgiendo un gran interés en el uso de catalizadores de hidrosililación basados en metales más abundantes y asequibles económicamente como el hierro, manganeso o cobalto [8].



Esquema 4: Hidrosililación de enlaces insaturados.

En el caso de la hidrosililación de cetonas y aldehídos el mecanismo generalmente aceptado es el propuesto por Ojima y colaboradores para catalizadores de rodio (I) (Esquema 5) [9].

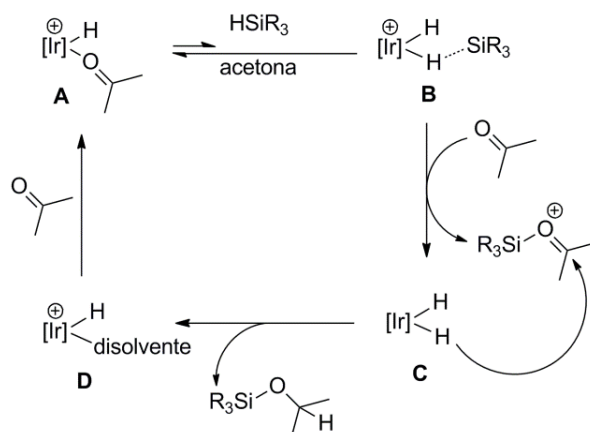


Esquema 5: Mecanismo propuesto por Ojima para la hidrosililación de cetonas. L_n indica el número de ligandos (n puede cambiar durante el ciclo catalítico).

El ciclo catalítico lo inicia la adición oxidante del silano, lo cual da lugar a la formación de un complejo de Rh(III) con un ligando hidruro y otro sililo. A continuación, la coordinación

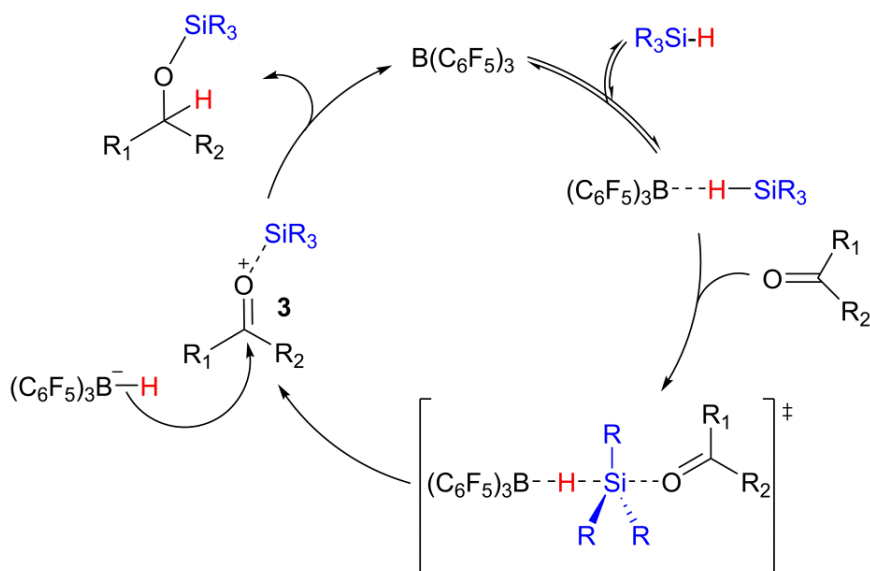
de la cetona o aldehído, seguido de la inserción migratoria del grupo carbonilo en el enlace Rh–H y la eliminación reductora, dan lugar al compuesto reducido (el sililéter) y a la recuperación de la especie activa de rodio (I).

Al igual que en el caso de la hidrogenación catalítica, recientemente han surgido mecanismos alternativos a las postulaciones clásicas. El mecanismo propuesto por Brookhart y colaboradores [10] sugiere que el enlace Si–H de la molécula de silano es activado mediante la acción conjunta del metal (iridio), que se comporta como un ácido de Lewis, y el sustrato (cetona), que finalmente ocasionan la rotura heterolítica del enlace. Esto da lugar a la formación de un ión oxocarbenio ($[\text{R}_3\text{Si}-\text{OCMe}_2]^+$) y al complejo **C**, siendo la oxofilia del silicio clave para el éxito de esta reacción. El silil éter es finalmente obtenido mediante el ataque nucleófilo del ligando hidruro en **C** sobre el carbono carbonílico del ión oxocarbenio (Esquema 6).



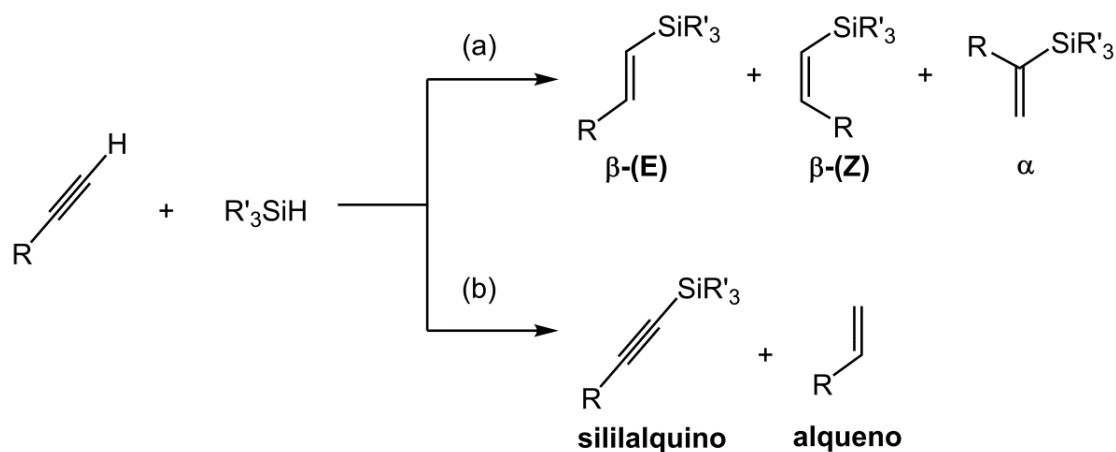
Esquema 6: Mecanismo propuesto por Brookhart para la hidrosililación de acetona.

Los resultados descritos anteriormente apuntan a que el comportamiento del centro metálico como ácido de Lewis es imprescindible para que la hidrosililación tenga lugar mediante un mecanismo iónico como el propuesto por Brookhart. Esto sugiere que otros ácidos de Lewis podrían catalizar esta reacción, lo cual puede abrir la puerta a la utilización de catalizadores que no contengan metales de transición. De hecho, el trabajo de Piers [11] y Oestreich [12] en la hidrosililación de cetonas mediante el empleo de catalizadores basados en boranos, principalmente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y BF_3 , demuestra ciertamente que el uso de metales de transición no es imprescindible. En el mecanismo de esta reacción se propone la rotura heterolítica del enlace Si–H seguida del ataque nucleófilo del hidruro al ión oxocarbenio [11]. Además, los recientes estudios llevados a cabo por Oestreich y colaboradores confirman que la disociación del enlace Si–H transcurre mediante un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, transfiriéndose así el hidruro al borano y el grupo sililo a la cetona (Esquema 7).



Esquema 7: Mecanismo propuesto por Piers y colaboradores para la hidrosililación de cetonas catalizada por $B(C_6F_5)_3$.

El uso de este catalizador en reacciones con hidrosilanos ha sido ampliada por varios autores a una gran variedad de sustratos, entre los que cabe destacar iminas, amidas, ésteres, alquenos, alcoholes (reacción de desoxigenación) y éteres (rotura del enlace C–O) [13]. Los alquinos terminales son un tipo de sustrato particularmente interesante, ya que su hidrosililación no siempre es selectiva y suele dar lugar a la formación de varios productos: vinilsilanos β -(E), β -(Z) y α (Esquema 8a).

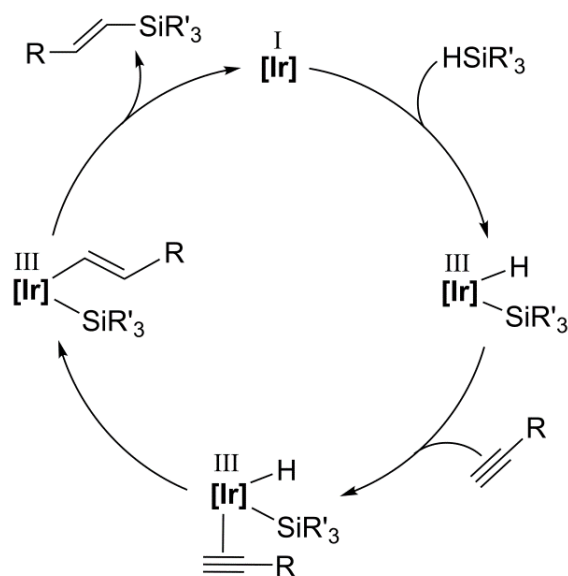


Esquema 8: Productos de hidrosililación (a) y sililación deshidrogenativa (b).

El isómero β -(E) es el más estable termodinámicamente y habitualmente el producto mayoritario, mientras que los vinilsilanos α , resultantes de la adición Markovnikov, suelen obtenerse en muy bajos rendimientos y rara vez de forma selectiva [14]. Además, la reac-

ción de sililación deshidrogenativa del alquino puede ocurrir en paralelo, dando lugar a la formación de sililalquinos ($R-C\equiv C-SiR_3$) y alquenos resultantes de la hidrogenación del alquino correspondiente ($R-CH=CH_2$) (Esquema 8b) [15].

La formación de los tres productos de hidrosililación anteriormente mencionados se ha explicado mediante varias propuestas mecanísticas. El mecanismo Chalk-Harrod [16] se propuso para explicar la formación de vinilsilanos β -(E) (Esquema 9) y consiste en: (i) la adición oxidante del silano; (ii) coordinación del alquino seguida de (iii) inserción migratoria 1,2 del alquino en el enlace M-H y, finalmente, (iv) la eliminación reductora para obtener el vinilsilano β -(E).



Esquema 9: Mecanismo Chalk-Harrod para un catalizador de iridio genérico.

En el caso de que tuviese lugar la inserción 2,1 la reacción de hidrosililación daría lugar al vinilsilano α ; sin embargo, ésta estaría desfavorecida electrónicamente y estéricamente (Figura 2).

Por lo tanto, mediante este mecanismo, únicamente se puede explicar la formación de los vinilsilanos β -(E) y α (aunque esta última sea improbable), pero nunca la de los vinilsilanos β -(Z).

La necesidad de explicar la formación de vinilsilanos β -(Z) llevó, posteriormente, a la postulación de un nuevo ciclo catalítico: el mecanismo de Chalk-Harrod modificado (Esquema 10) [17]. Este nuevo mecanismo se diferencia del anterior en que la inserción del alquino se produce en el enlace M-Si en lugar del enlace M-H. El complejo resultante (**I**) sufre una isomerización como consecuencia de una repulsión de origen estérico entre el silano y el metal, para dar lugar así al complejo de alqueno (**II**). Finalmente, la eliminación reductora del ligando hidruro y el alqueno lleva a la formación del vinilsilano β -(Z).

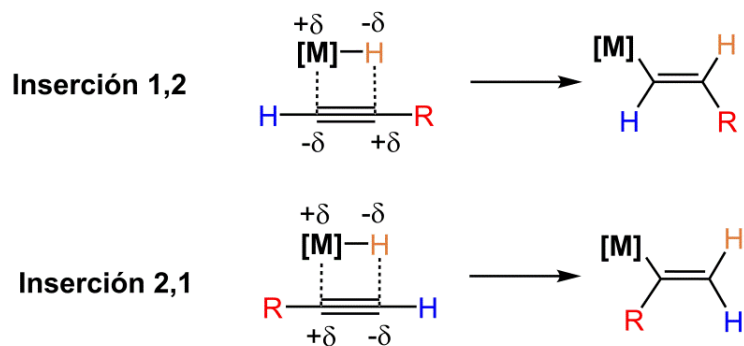
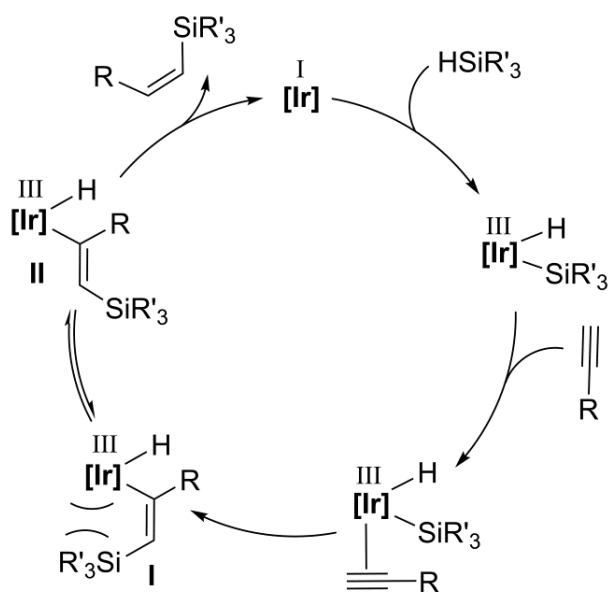


Figura 2: Inserción migratoria 1,2 y 2,1 del alquino en el enlace Ir-H.



Esquema 10: Mecanismo Chalk-Harrod modificado para un catalizador de iridio genérico.

El mecanismo de la isomerización $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$, sin embargo, no ha sido aclarado totalmente en la bibliografía y actualmente existen dos propuestas para la estructura de los intermedios de reacción: el metalaciclopropano (**A**) postulado por Crabtree [18] y el carbeno zwitterionico (**B**) de Ojima (Figura 3) [19].

La formación de productos de sililación deshidrogenativa se ha explicado mediante el ciclo catalítico descrito en el Esquema 11, que consta de las siguientes etapas: (i) adición oxidante del alquino; (ii) la adición oxidante del silano; (iii) eliminación reductora del sililalquino en el complejo de Ir(V) resultante; (iv) entrada de una segunda molécula de alquino, que se coordina, se inserta en el enlace Ir-H, y tras la eliminación reductora da lugar al alqueno correspondiente (producto de hidrogenación) [15b].

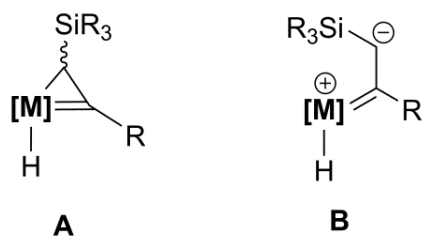
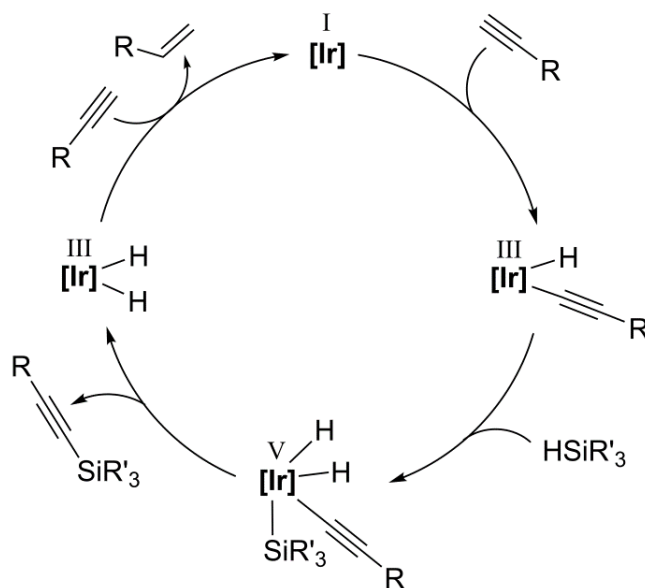


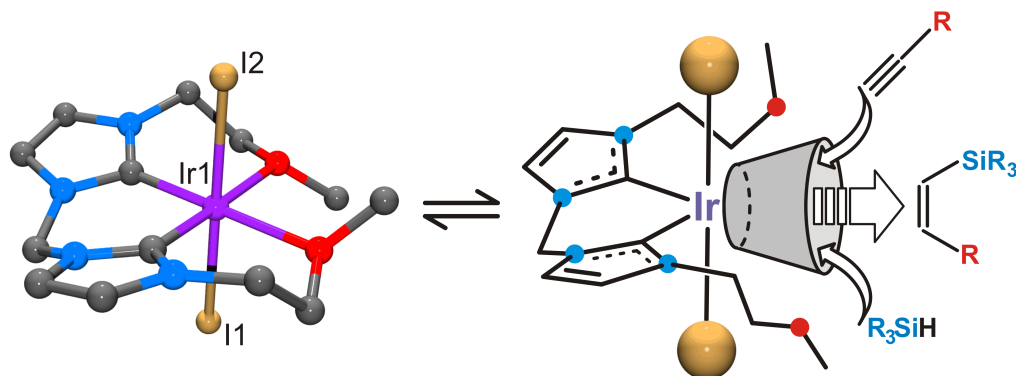
Figura 3: Intermedios de isomerización propuestos por Crabtree (A) y Ojima (B).



Esquema 11: Mecanismo de sililación deshidrogenativa para un catalizador de iridio genérico.

El trabajo realizado en nuestro grupo de investigación en la hidrosililación de alquinos terminales ha demostrado que los complejos del tipo $[(M\kappa^4O,C,C',O'\text{bis-NHC})I_2]BF_4$ ($L = \text{bis}1\text{-}N\text{-}(2\text{-metoxietil})\text{-}2\text{-ilideno-imidazol}(\mu\text{-metileno})$; $M = \text{Rh}$ o Ir) permiten la formación selectiva de vinilsilanos β -(Z) gracias al control estérico ejercido por los ligandos espectadores [20]. El pre-catalizador, representado en la parte izquierda del Esquema 12, fue diseñado con la intención de generar un complejo insaturado (parte derecha del Esquema 12) mediante la descoordinación reversible de los átomos de oxígeno (en rojo) situados en el ligando tetradentado que ocupa el plano ecuatorial. La labilidad de estos ligandos éter permite la interacción de los sustratos con el centro metálico a través de la cavidad generada por la descoordinación de los átomos de oxígeno, que está delimitada por los ligandos yodo en las posiciones apicales y los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) situados en *trans* a las vacantes coordinativas. Además, los NHCs son ligandos que ejercen un fuerte efecto *trans*, lo cual favorece la generación de vacantes coordinativas en las dos posiciones restantes en el plano ecuatorial, donde tiene lugar la catálisis. Finalmente, el centro

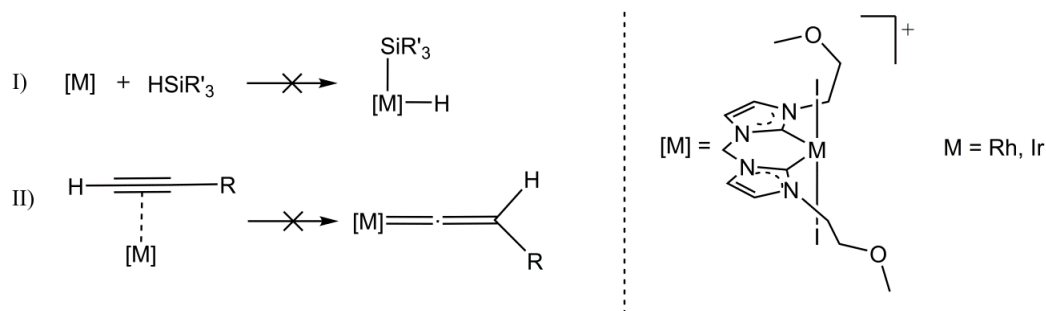
metálico se encuentra en estado de oxidación III, lo cual es poco común en catalizadores de hidrosililación basados en rodio o iridio, ya que para facilitar las reacciones de adición oxidante estos suelen encontrarse en estado de oxidación I.



Esquema 12: Estructura cristalina del pre-catalizador $[M(\kappa_4O,C,C',O'\text{bis-NHC})I_2]BF_4$ ($L = \text{bis}1\text{-N-(2-metoxietil)-2-ilideno-imidazol}(\mu\text{-metileno})$; $M = \text{Ir}$) (izquierda) y representación de la especie activa generada mediante la descoordinación de los ligandos éter (derecha).

La posibilidad de que el ciclo catalítico transcurra mediante un mecanismo clásico se ha descartado, ya que la reacción del silano o del alquino con el catalizador de modo independiente no produce modificación alguna del complejo metálico, silano o alquino bajo las condiciones empleadas para los experimentos catalíticos (Esquema 13). Además, los cálculos teóricos realizados descartan la posibilidad de una adición oxidante del enlace Si-H al centro metálico para dar las correspondientes especies de Ir(V) o Rh(V), que no son estables debido al gran efecto *trans* de los NHC y al reducido espacio disponible para acomodar al grupo SiR_3 .

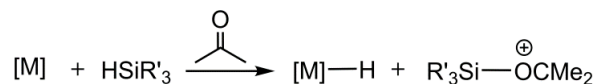
MECANISMOS CLASICOS



Esquema 13: Posibilidades clásicas.

Apoiados en el mecanismo de Brookhart para la hidrosililación de cetonas (Esquema 6) y el hecho de que el uso de acetona como disolvente en lugar de diclorometano o

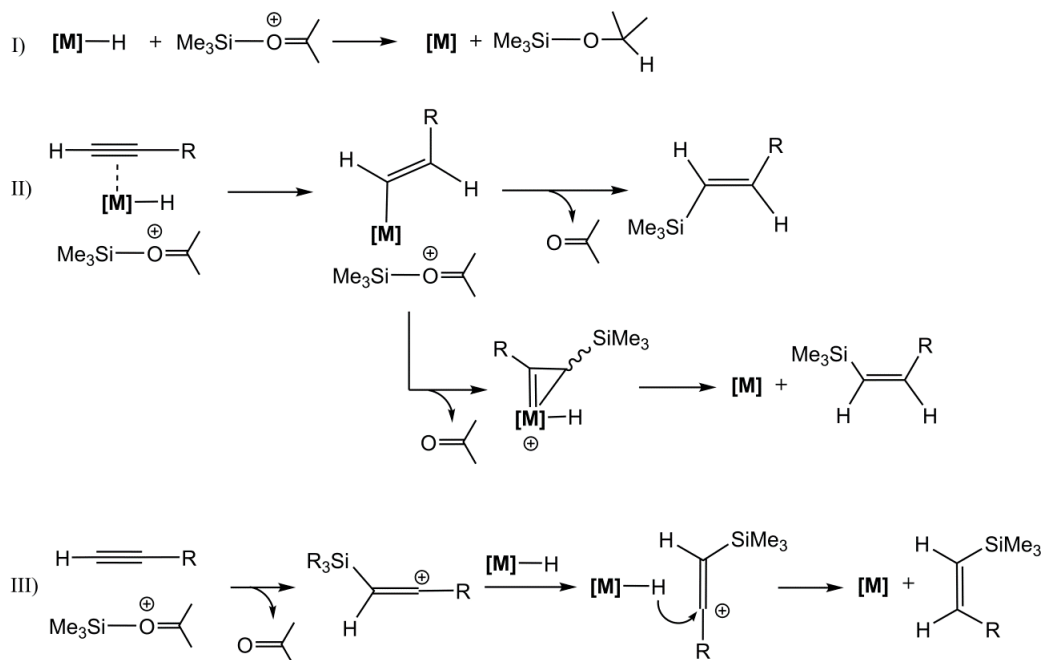
cloroformo mejora drásticamente la actividad del catalizador, se propuso un mecanismo de esfera externa para la hidrosilación de alquinos terminales basado en interacciones $\text{Si} \cdots \text{O}$ entre el silano y el disolvente (acetona). El primer paso de este ciclo catalítico requiere la rotura heterolítica del silano gracias a la colaboración entre el metal (ácido de Lewis) y la acetona, que actuaría como base de Lewis, para dar lugar al ión oxocarbenio y al hidruro metálico (Esquema 14) [20b].



Esquema 14: Formación del ión oxocarbenio.

Una vez se ha producido la rotura del enlace $\text{Si}-\text{H}$ se pueden proponer tres posibles caminos de reacción (Esquema 15). El primero implicaría el ataque nucleófilo del hidruro sobre el carbono carbonílico del ión oxocarbenio para dar lugar a la reducción de la acetona (de manera análoga al mecanismo de Brookhart) (mecanismo I; Esquema 15). Los cálculos teóricos realizados revelan que este camino tiene una barrera energética baja, pero lo mismo ocurre para la reacción inversa, lo cual sugiere que este proceso tiene lugar pero es reversible bajo las condiciones de reacción empleadas.

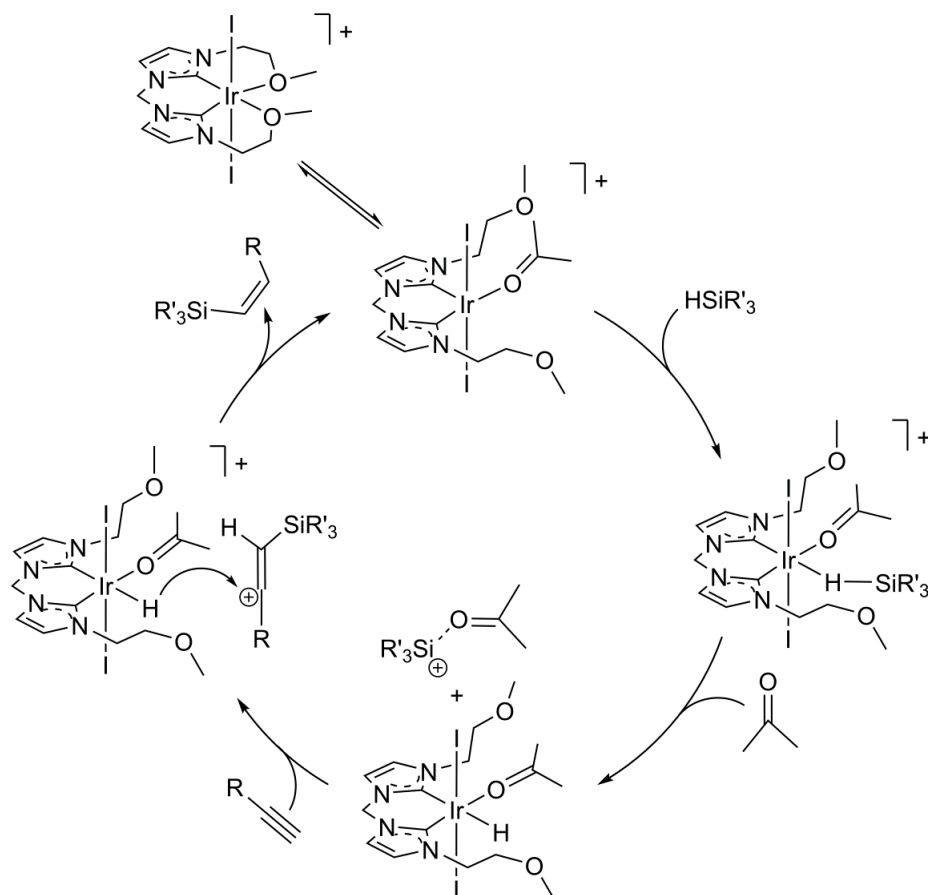
MECANISMOS NO CLÁSICOS



Esquema 15: Posibilidades no clásicas mediante la formación de un ión oxocarbenio.

Para que la reacción de hidrosilación tenga lugar el alquino tiene que reaccionar con el ión

oxocarbenio a través del complejo, $[M]-H$, (mecanismo II; Esquema 15) o directamente (mecanismo III; Esquema 15). El mecanismo II propone la coordinación del alquino y posterior inserción de este en el enlace $M-H$ para dar lugar al producto β -(E). Para la formación del vinilsilano β -(Z) es necesario proponer la formación de un metalacido que permita la isomerización del vinilsilano, sin embargo, los cálculos DFT muestran barreras de activación demasiado altas para que esta ruta sea factible.

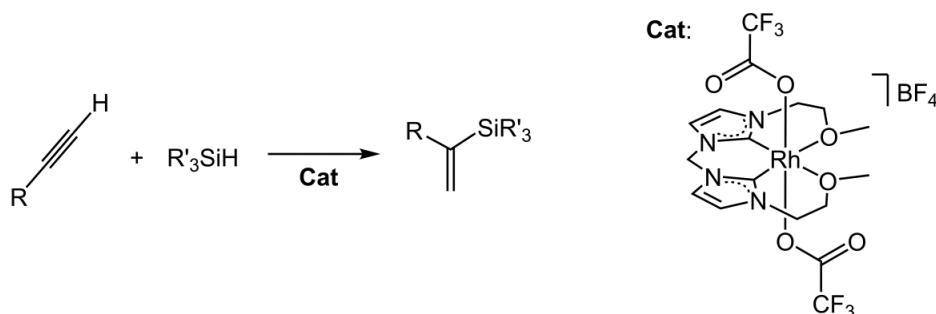


Esquema 16: Mecanismo de esfera externa propuesto para la hidrosililación de alquinos terminales.

Alternativamente, el mecanismo III propone que el ión oxocarbenio transfiere directamente el catión R_3Si^+ al alquino sin necesidad de coordinación previa al centro metálico. Entonces, el ataque nucleófilo del hidruro sobre el carbocatión resultante da lugar al vinilsilano β -(Z). Los cálculos DFT realizados apoyan este mecanismo de esfera externa. Así, el ciclo catalítico propuesto consta de las siguientes etapas: (i) disociación de los dos éteres *trans* a los ligandos carbeno; (ii) coordinación de una molécula de acetona en una de las posiciones de coordinación vacantes del iridio; (iii) coordinación de una molécula de silano al centro metálico de manera *end-on* a través del átomo de hidrógeno; (iv) rotura heterolítica del enlace $Si-H$ mediante la interacción del átomo de oxígeno de

una molécula de acetona (debido a la oxofilia del silicio) y abstracción de un hidruro por el centro metálico, formándose así el ión oxocarbenio $[\text{R}_3\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)_2]^+$, que actúa como un dador de cationes R_3Si^+ ; (v) el catión R_3Si^+ es transferido de la molécula de silano al carbono terminal del alquino (carbono más electronegativo) para formar el carbocatión $[\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{C}-\text{R}]^+$. Finalmente, (vi) el ataque nucleofílico del ligando hidruro al carbocatión $[\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{C}-\text{R}]^+$ genera el vinilsilano β -(Z) selectivamente debido a las interacciones estéricas entre dicho carbocatión y los ligandos en la esfera de coordinación del iridio, lo cual hace más favorable que el grupo silano del carbocatión se oriente hacia el exterior en el estado de transición (Esquema 16).

Cabe destacar que la formación del vinilsilano β -(E) no se debe a procesos de isomerización Z/E al contrario que otros catalizadores de hidrosililación de alquinos terminales anteriormente descritos [21], lo cual parece estar de acuerdo con el mecanismo propuesto.



Esquema 17: Hidrosililación Markovnikov de alquinos terminales mediante el uso del complejo $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{BF}_4$ como catalizador.

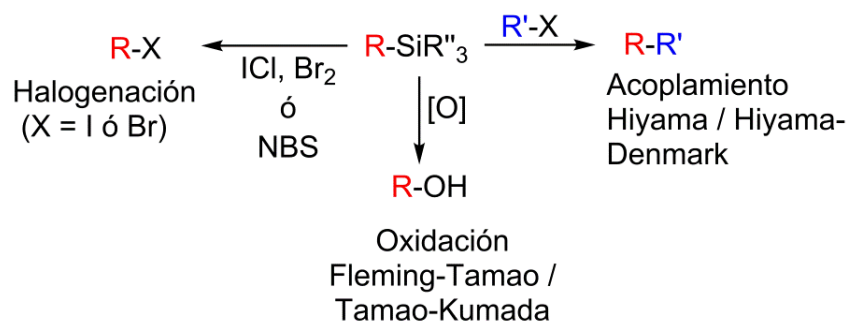
Con el objetivo de explorar cómo tiene lugar la activación de silanos en mecanismos de esfera externa y de qué manera esto puede influir en la selectividad de este proceso tan escasamente explorado, se estudió la inclusión de ligandos trifluoroacetato por sustitución de los ligandos yoduro con trifluoroacetato de plata en el complejo $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})\text{I}_2]\text{BF}_4$. El nuevo complejo, $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{BF}_4$, presenta en su estructura dos átomos de oxígeno no coordinados al metal (uno en cada ligando trifluoroacetato) que podrían asumir el papel de la acetona en la rotura heterolítica del silano, actuando así como un catalizador bifuncional mediante la cooperación entre el metal y el ligando. De hecho, cuando la reacción de hidrosililación de alquinos terminales se lleva a cabo en diclorometano en lugar de acetona, empleando $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})(\text{CF}_3\text{COO})_2]\text{BF}_4$ como catalizador, la reacción no solo tiene lugar si no que, además, se observa un cambio drástico en su selectividad. Así, en vez del isómero β -(Z) obtenido con el catalizador que presenta ligandos yoduro en las posiciones apicales, $[\text{Rh}(\kappa_4\text{O},\text{C},\text{C}',\text{O}'\text{bis-NHC})\text{I}_2]\text{BF}_4$, en este caso la reacción da lugar a la formación selectiva del isómero α (Esquema 17) [22]. Por el contrario, el complejo análogo de iridio no induce selectividad α , si

no que promueve la formación de una mezcla de productos de hidrosililación y sililación deshidrogenativa. A este respecto, cabe destacar la escasez de ejemplos de hidrosililación catalítica que dan lugar selectivamente al vinilsilano α , remarcando así la importancia de esta reacción desde un punto de vista sintético [14b,d].

Los cálculos teóricos realizados teniendo en cuenta una variedad de posibles mecanismos, tanto clásicos como de esfera externa, no han dado lugar en ningún caso a un mecanismo de reacción viable que explique la selectividad observada. Sin embargo, el mecanismo de esfera externa anteriormente descrito para la hidrosililación β -(Z) apunta a la rotura heterolítica del silano mediante un mecanismo bifuncional metal-ligando. En este caso, el ligando trifluoroacetato jugaría el papel de la acetona (base de Lewis) que atacaría al silicio, mientras que el rodio actuaría como un ácido de Lewis abstrayendo el ligando hidruro del complejo metálico.

3. Aplicaciones de compuestos de organosilano

Los organosilanos, y vinilsilanos en particular, se pueden utilizar como piezas con las que construir moléculas más complejas en síntesis orgánica, principalmente mediante reacciones de formación de enlaces C–C y C–O. Los procesos más importantes para la formación de enlaces C–C a partir de organosilanos son las reacciones de Hiyama [23] y Hiyama-Denmark [24]. Además, también merece la pena destacar la existencia de otras reacciones de acoplamiento cruzado que no requieren el uso de fluoruros [25]. Por otro lado, la rotura de enlaces Si–C para dar lugar a moléculas con nuevos enlaces C–O puede conseguirse mediante reacciones de oxidación como (i) la epoxidación del doble enlace en posición α con respecto al átomo de silicio en vinyl silanos, la cual da lugar al compuesto carboxílico correspondiente [26] o (ii) la oxidación de Tamao-Fleming [27], donde el grupo sililo es reemplazado por un alcohol. En ambos casos el uso de organosilanos se traduce en importantes ventajas que pueden ser aplicadas en la síntesis de materiales o moléculas de interés para la industria cosmética y farmacéutica: (i) en el caso de la formación de enlaces C–C, los organosilanos representan una alternativa más sostenible que organostannanos y organoboranos debido a su naturaleza no-tóxica, bajo coste, y gran disponibilidad [28]; (ii) en el caso de la formación de enlaces C–O, compuestos del tipo 1,2-dicarbonil, 1,2-diol, y hidroxicarbonilo pueden ser obtenidos selectivamente a partir de alquinos en solamente dos pasos, lo cual evita largas rutas sintéticas, reduciendo así el gasto energético y la formación de residuos asociados a estos procesos [29]. Finalmente, cabe destacar que los organosilanos también pueden ser halogenados bajo condiciones de reacción más suaves que las habitualmente requeridas para organoboranos y sin la necesidad de añadir cantidades estequiométricas de reactivos de cobre [30] lo cual hace posible la síntesis de compuestos halogenados mediante una ruta sintética sencilla y selectiva (Esquema 18).



Esquema 18: Ejemplos de reactividad de compuestos de organosilano.

4. Conclusiones

Los mecanismos iónicos y concertados en reacciones de hidrogenación catalítica con hidrógeno molecular están firmemente establecidos y aceptados por la comunidad científica. Sin embargo, en el caso de la reacción de hidrosililación, estos mecanismos han sido escasamente investigados y solo en los últimos años se han propuesto ciclos catalíticos estudiados en detalle, limitados en su gran mayoría a la hidrosililación de enlaces polares. No obstante, nuestro trabajo en la hidrosililación de alquinos terminales catalizada por complejos de Ir(III) y Rh(III) sugiere que esta reacción también puede ocurrir mediante mecanismos iónicos. Estos ciclos catalíticos, alternativos a los tradicionales, dan lugar a la formación de isómeros menos comunes. La selectividad de estos procesos se puede controlar mediante la naturaleza del metal de transición y, en última instancia, a través del control estérico ejercido por el sistema de ligandos. De esta manera se pueden obtener selectivamente vinilsilanos como el β -(Z) y especialmente el α , que son difícilmente accesibles mediante el uso de catalizadores que operan a través mecanismos clásicos.

Además, el descubrimiento de los mecanismos iónicos en reacciones de hidrosililación ha abierto la puerta al empleo de catalizadores basados en ácidos de Lewis como el $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, lo cual disminuye drásticamente el coste de preparación del catalizador. Dada la importancia de los compuestos de organosilicio como materiales de partida para la síntesis de moléculas orgánicas, el desarrollo de catalizadores más baratos, eficientes y selectivos podría facilitar y extender el empleo de las reacciones de hidrosililación en síntesis orgánica, dando lugar así a procesos químicos más sostenibles desde el punto de vista ecológico y económico.

Agradecimientos

Quisiera expresar mi agradecimiento a los Catedráticos Luis Oro y Jesús Pérez-Torrente por haberme aceptado en su grupo de investigación y por su apoyo constante desde entonces. También agradezco a los doctores Ramón Macías y Vanesa Fernández sus comentarios

y sugerencias en la elaboración de este manuscrito. Asimismo quisiera agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por los proyectos CONSOLIDER INGENIO CSD2009-0050 y CTQ2011-27593, y por el programa Juan de la Cierva.

5. Referencias

- [1] J. Clark, D. Macquarrie (Eds), *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Ed Blackwell Science, 2002.
- [2] G. Rothenberg, *Catalysis, concepts and green applications*, Ed Wiley-VCH, 2008.
- [3] M. Bochmann, *Organometallics 2: Complexes with Transition Metal-Carbon π -Bond (Oxford Chemistry Primers)*, Ed. Oxford Science Publications, 1994.
- [4] A.F. Hill, *Organotransition Metal Chemistry*, Ed. Royal Society of Chemistry, 2002.
- [5] (a) C. O'Connor, G. Yagupsky, D. Evans, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1968**, 420-421; (b) C. O'Connor, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2665.
- [6] (a) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931-7944; (b) T. Ikaruya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 393-406.
- [7] Para revisiones sobre hidrosililación ver: (a) B. Marciniak, C. Pietraszuk, I. Kownacki, M. Zaidlewicz, *Comprehensive Organic Functional Group Transformations* (Eds.: A.R. Katritzky, J.K. Taylor), Elsevier, Oxford, 2005, p. 941; (b) P. Pawluć, W. Prukala, B. Marciniak, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 219-229; (c) D.S. W. Lim, E.A. Anderson, *Synthesis* **2012**, 983-1010.
- [8] (a) A.M. Tondreau, C.C. Hojilla A., K.J. Weller, S.A. Nye, K.M. Lewis, J.G. P. Delis, P.J. Chirik, *Science* **2012**, 335, 567-570; (b) P.J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, 327, 794-795.
- [9] (a) I. Ojima, M. Nihonyanagi, T. Kogure, M. Kumagai, S. Horiuchi, K. Nakatsugawa, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 449-461; (b) I. Ojima, T. Kogure, *Organometallics* **1982**, 1, 1390-1399; (c) K. Riener, M.P. Hogerl, P. Gigler, F.E. Kuhn, *ACS Catal.* **2012**, 2, 613-621.
- [10] (a) M. Iglesias, F.J. Fernández-Álvarez, L.A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, 6, 2486-2489; (b) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5997-6000; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6086-6089; (c) S. Park, M. Brookhart, *Organometallics* **2010**, 29, 6057-6064.
- [11] (a) D.J. Parks, W.E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9440-9441; (b) D.J. Parks, J.M. Blackwell, W.E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090-3098; (c) J.M. Blackwell, E.R. Sonmor, T. Scoccitti, W.E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3921-3923.
- [12] (a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5997-6000; *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6086-6089; (b) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5216-5218; (c) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17537-17546; (d) I. Chatterjee, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1965-1968.
- [13] Para una revisión actual ver: M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2202-2220.

- [14] (a) M.G. Voronkov, V.B. Pukhnarevich, I.I. Tsykhanskaya, N.I. Ushakova, Yu.L. Gaft, I.A. Zakharova, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 103–105; (b) B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726–12727; (c) Y. Kawanami, Y. Sonoda, T. Mori, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2825–2827; (d) B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17644–17655; (e) C. Menozzi, P.I. Dalko, J. Cossy, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10717–10719; (f) A.K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *55*, 1–59; (g) J.J. Hu, F. Li, T.S.A. Hor, *Organometallics* **2009**, *28*, 1212–1220; (h) W. Wu, X.Y. Zhang, S.X. Kang, Y.M. Gao, *Chin. Chem. Lett.* **2010**, *21*, 312–316.
- [15] (a) R.N. Naumov, M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 804–807; (b) M.A. Esteruelas, M. Oliván, L.A. Oro, J.I. Tolosa, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 143–149.
- [16] A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [17] J.F. Harrod, A.J. Chalk, in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 2 (Eds.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, 1977, 673.
- [18] R.S. Tanke, R.H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7984–7989.
- [19] I. Ojima, N. Clos, R.J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127–3133.
- [20] (a) M. Iglesias, M. Pérez-Nicolás, P.J. Sanz Miguel, V. Polo, F.J. Fernández-Alvarez, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9480–9482; (b) M. Iglesias, P.J. Sanz Miguel, V. Polo, F.J. Fernández-Alvarez, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, *Chem Eur. J.* **2013**, *19*, 17559–17566.
- [21] (a) Crabtree, R.H. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 177–187; (b) M.V. Jiménez, J.J. Pérez-Torrente, M.I. Bartolomé, V. Gierz, F.J. Lahoz, L.A. Oro *Organometallics* **2008**, *27*, 224–234.
- [22] M. Iglesias, M. Aliaga-Lavrijsen, P.J. Sanz Miguel, F.J. Fernández-Alvarez, J.J. Pérez-Torrente, L.A. Oro, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 350–354.
- [23] (a) Y. Zhang, J.S. Panek, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3141–3143; (b) S.E. Denmark, S.M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2102–2103; (c) *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12432–12440.
- [24] (a) S.E. Denmark, C.S. Regens, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2774–2776; (b) S.E. Denmark, S.A. Tymonko, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8004–8005; (c) S.E. Denmark, C.S. Regens, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1486–1499.
- [25] (a) E. Alacid, C. Najera, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2315–2322; (b) H.F. Sore, C.M. Boehner, S.J.F. MacDonald, D. Norton, D.J. Fox, D.R. Spring, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1068–1071.
- [26] (a) K. Suzuki, K. Inomata, Y. Endo, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 409–411; (b) G.B. Dudley, D.A. Engel, I. Ghiviriga, H. Lam, K.W.C. Poon, J.A. Singletary, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2839–2842.
- [27] (a) B.M. Trost, Z.T. Ball, T. Joge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3415–3418; (b) S.A. Burrova, F.E. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2495–2400; (c) B.M. Trost, Z.T. Ball, K.M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028–10038.
- [28] (a) *Palladium in heterocyclic chemistry: a guide for the synthetic chemist*; J.J. Li, G.W. Gribble; Tetrahedron Organic Chemistry Series; Volume 26; Chapter 1; (b) I. Ojima, Z. Li, J. Zhu,

in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, 1998, p 1687; (c) Na, Y.; Chang, S. *Organic Letters*, **2000**, 1887–1889.

[29] B.M. Trost, Z.T. Ball, K.M. Laemmerhold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10028–10038.

[30] (a) C. Cheng, J.F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946–8975, (b) C. Cheng, J.F. Hartwig, *Science* **2014**, *343*, 853–857; (c) B.M. Partridge, J.F. Hartwig, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 140–143; (d) H. Ihara, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7502–7503.

