

ANEXOS

TRABAJO FIN DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS QUIRALES
DE RODIO (III) E IRIDIO (III)

M. TERESA GARCÍA GARCÉS

Directores:
Dra. Joaquina Ferrer
Dr. Daniel Carmona

INDICE ANEXOS

1. Espectros de RMN del ligando H_2L y de los complejos **1, 2, 3, 4**
2. Procedimientos catalíticos.
 - 2.1. Parte experimental de los procedimientos catalíticos.
 - 2.2. Tablas y resultados de las pruebas catalíticas
 - 2.2.1. Reacción de transferencia de hidrógeno
 - 2.2.2. Reacción de FC

1. Espectros de IR y RMN de los complejos 1, 2, 3, 4

Se presentan algunos de los espectros de RMN de los complejos 1-4 con el fin de evidenciar las similitudes entre los mismos.

Ligando H_2L

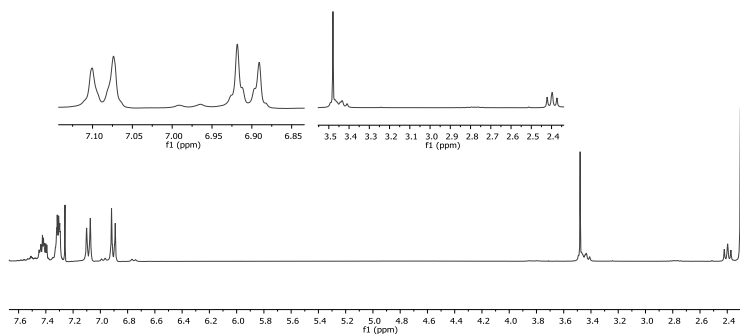


Figura 1. Espectro 1H -RMN del ligando H_2L en $CDCl_3$ a temperatura ambiente.

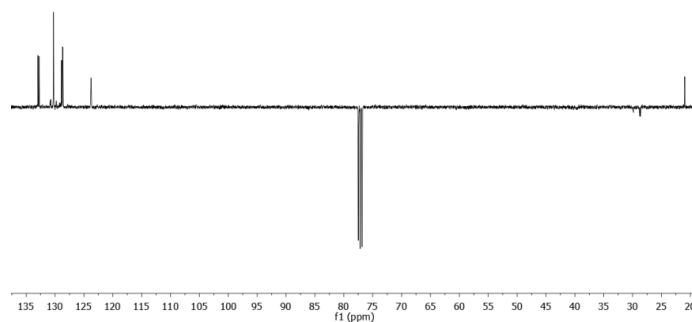


Figura 2. Espectro APT del complejo H_2L en $CDCl_3$ a temperatura ambiente.

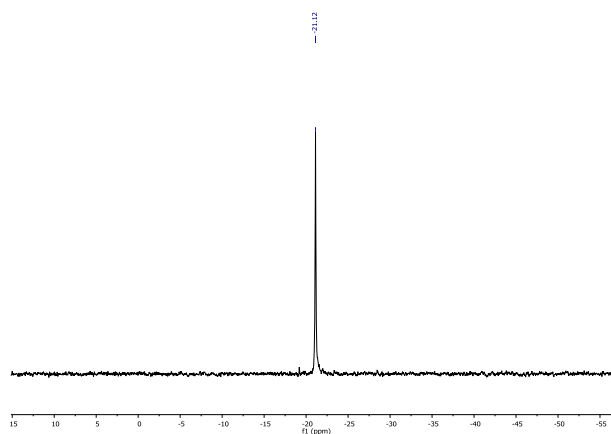


Figura 3. Espectro de ^{31}P del complejo H_2L en $CDCl_3$ a temperatura ambiente.

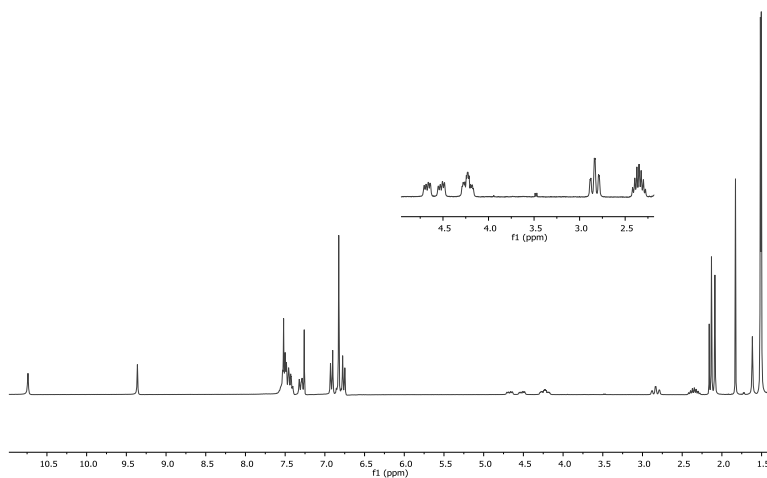


Figura 4. Espectro ^1H -RMN del complejo 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

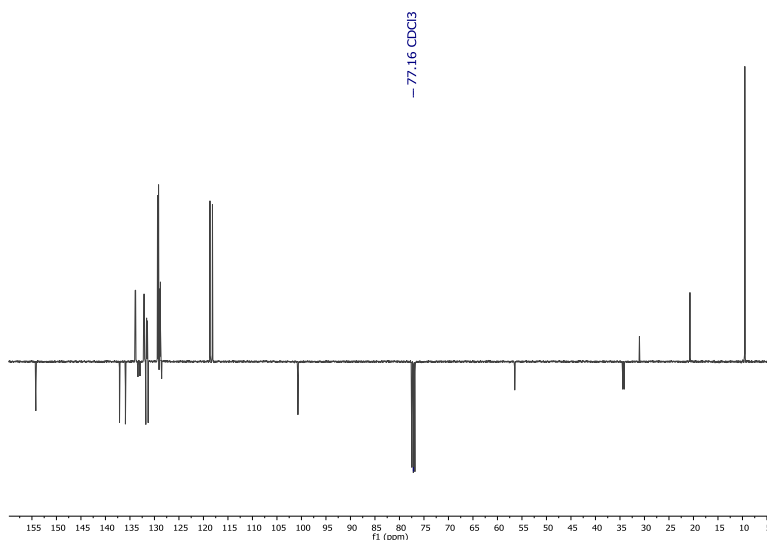


Figura 5. Espectro APT del complejo 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

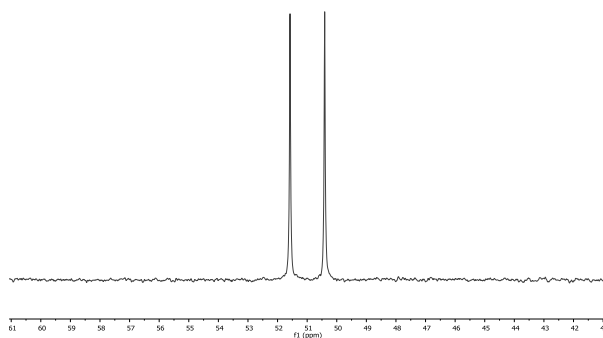
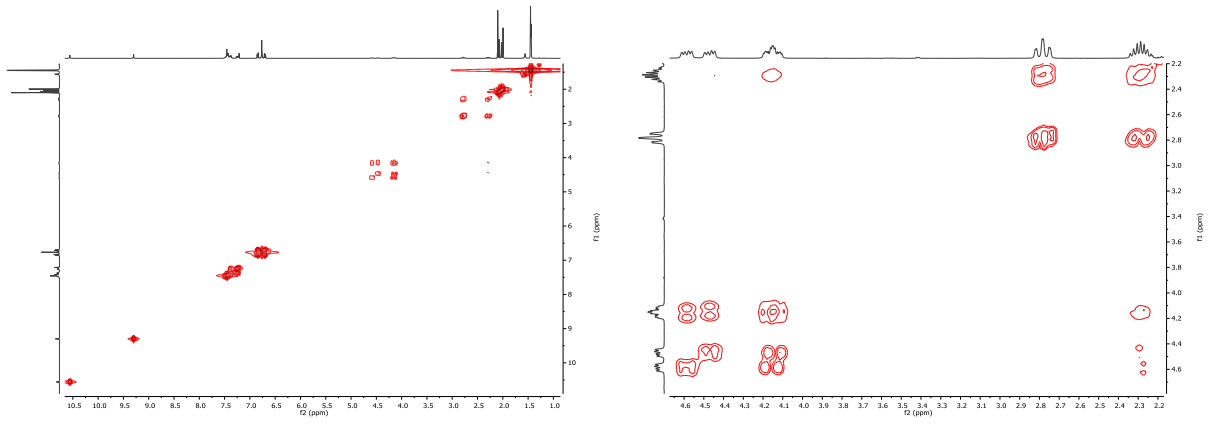
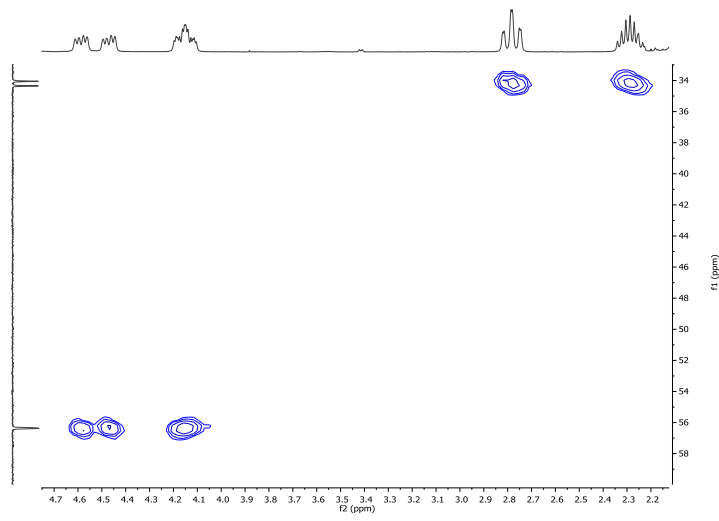


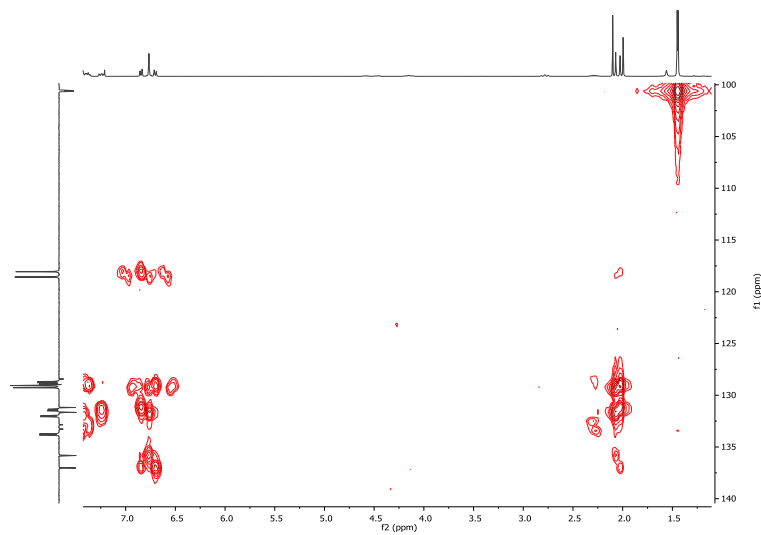
Figura 6. Espectro de ^{31}P del complejo 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente.



(a)



(b)



(c)

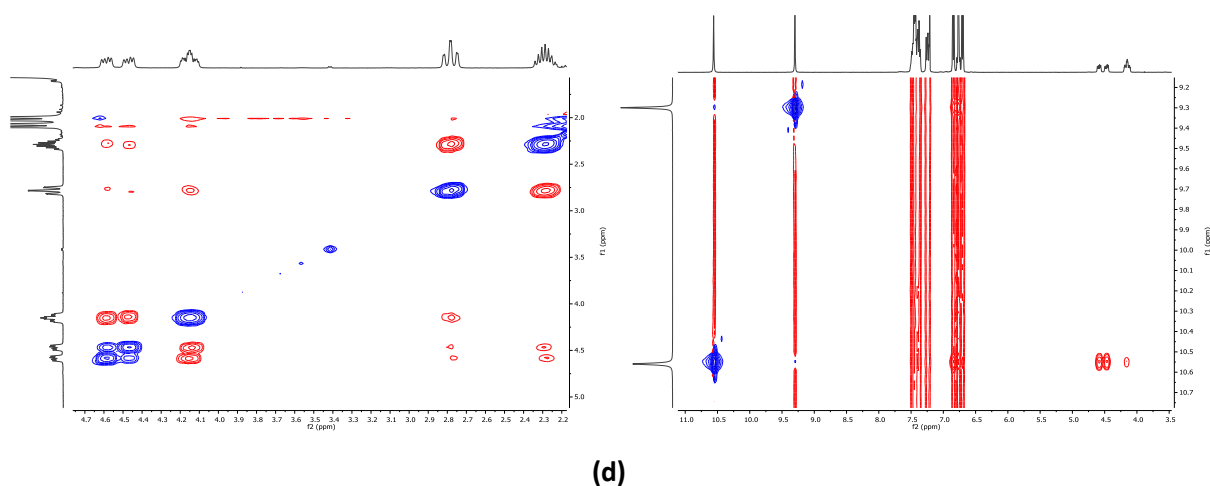


Figura 7. Fragmentos de interés de experimentos bidimensionales en RMN para el complejo **1** en CDCl_3 a temperatura ambiente. (a) COSY (correlación ^1H - ^1H) (b), ^1H - ^{13}C HSQC, (c) ^1H - ^{13}C HMBC, (d) NOESY.

Complejo 2 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})]\text{Cl}$

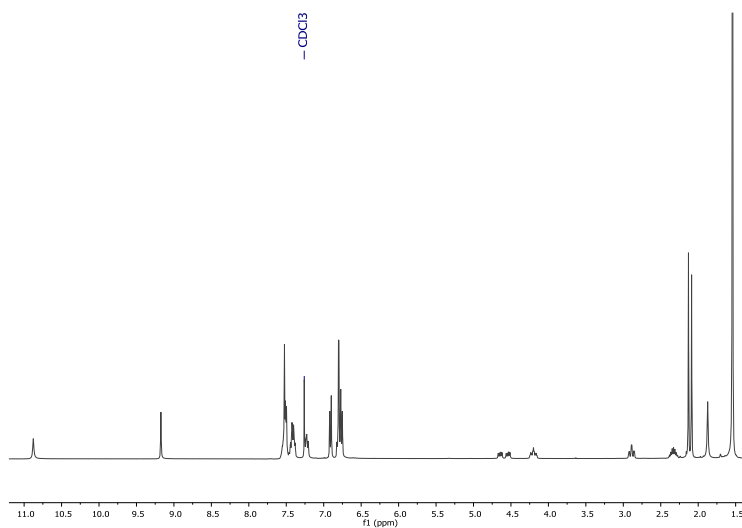


Figura 8. Espectro ^1H -RMN del complejo **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

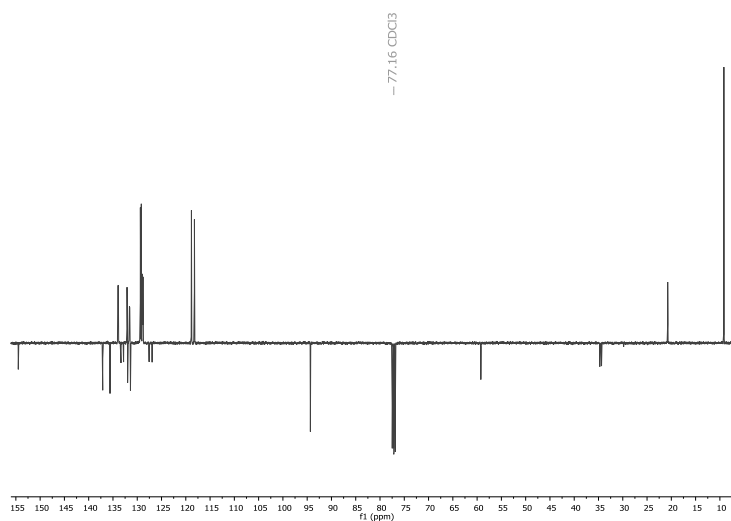


Figura 9. Espectro APT del complejo **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

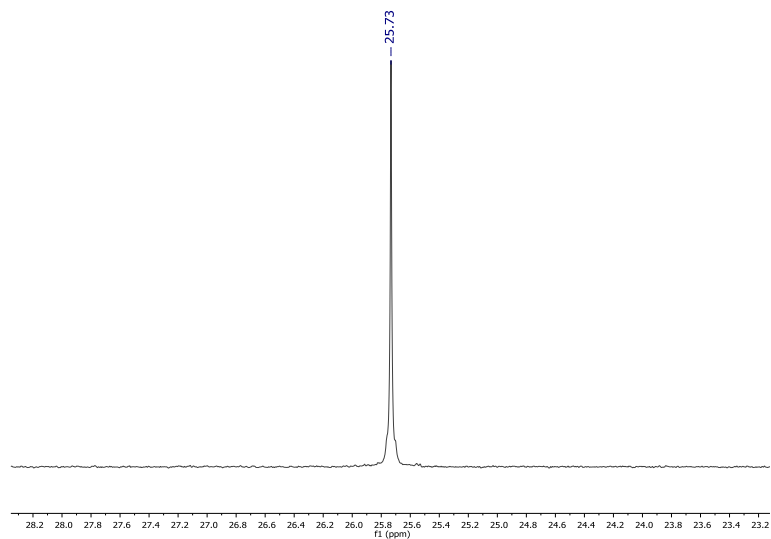
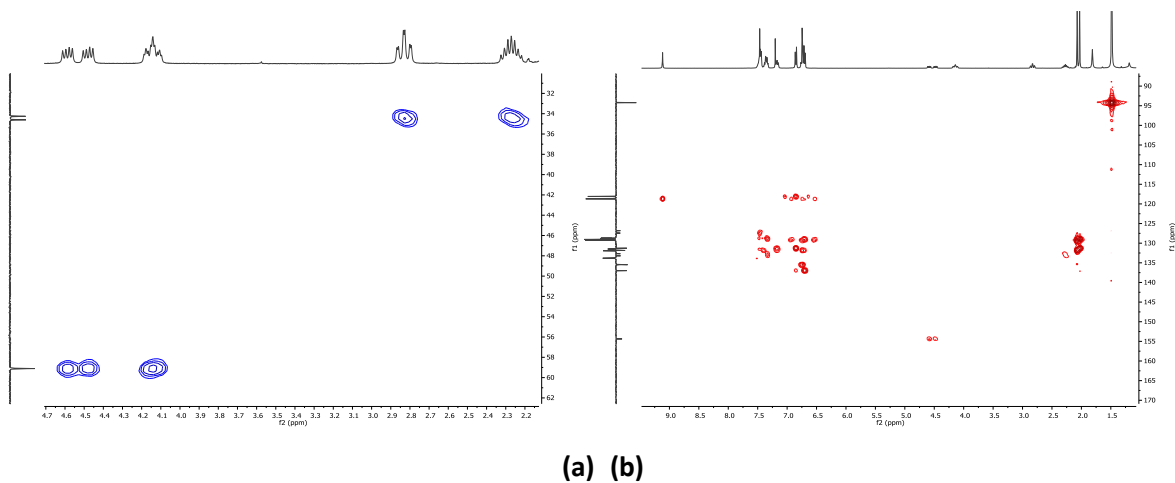
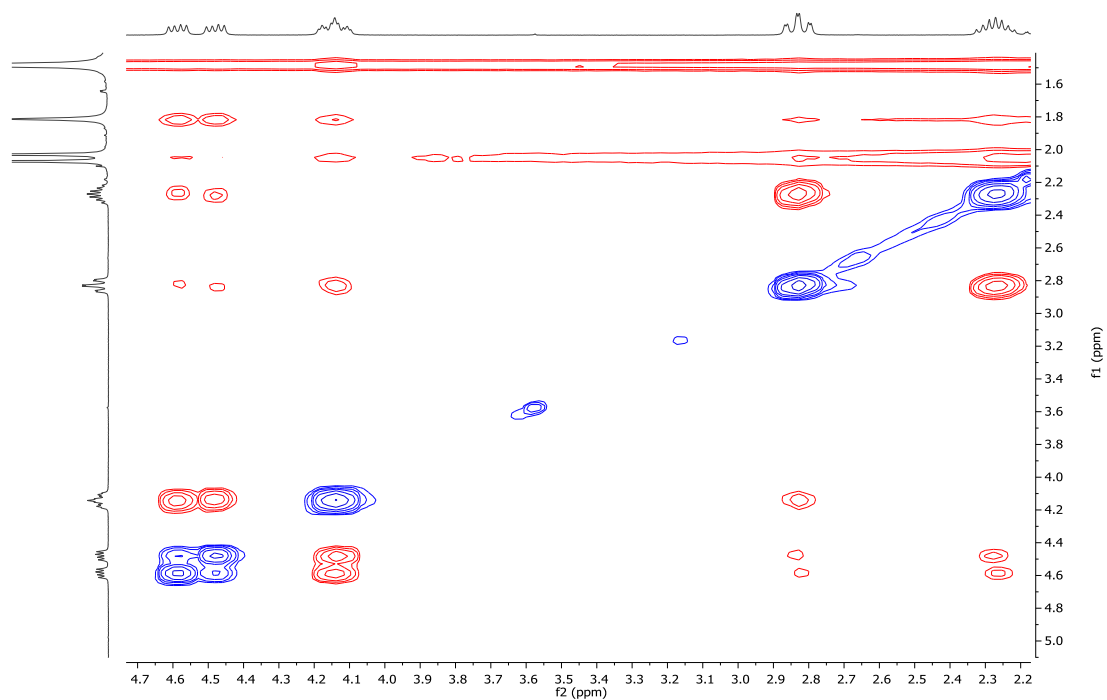
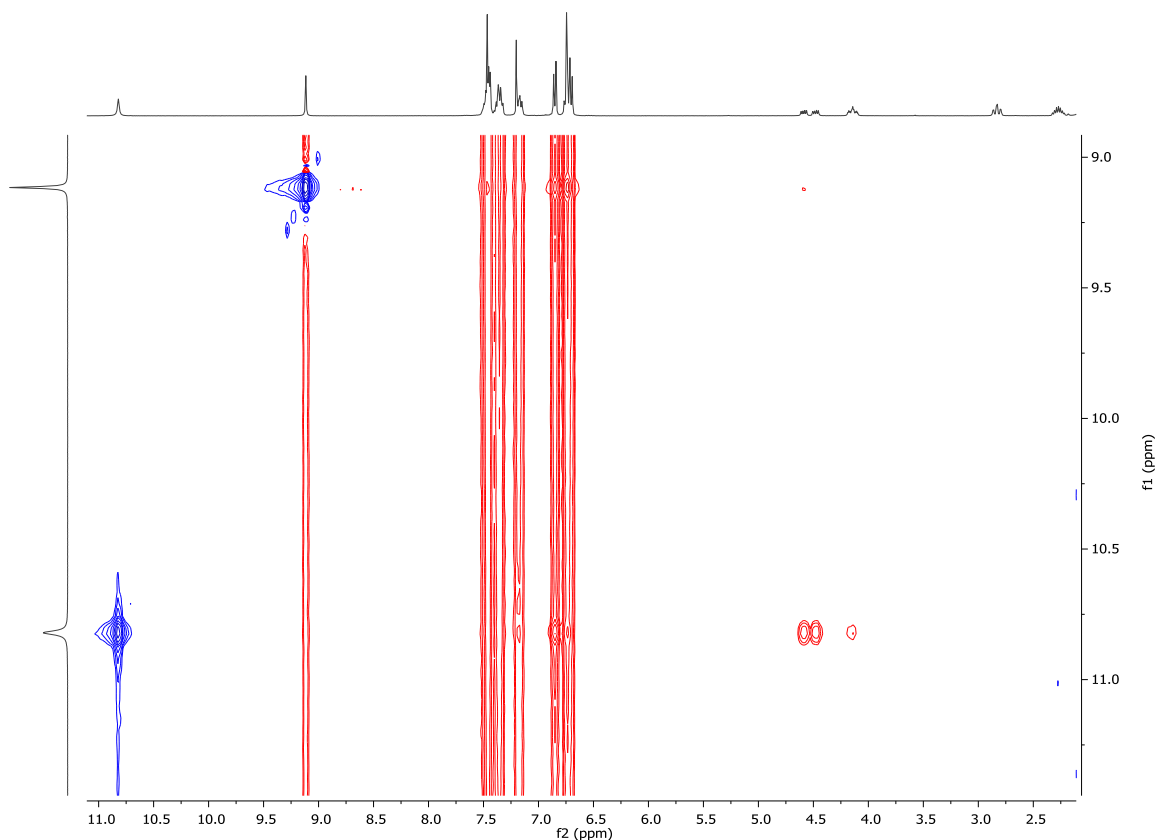


Figura 10. Espectro de ^{31}P del complejo **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente.



(a) (b)





(c)

Figura 11. Fragmentos de interés de experimentos bidimensionales en RMN para el complejo **2** en CDCl_3 a temperatura ambiente. (a), ^1H - ^{13}C HSQC, (b) ^1H - ^{13}C HMBC, (c) NOESY.

Complejo 3 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$

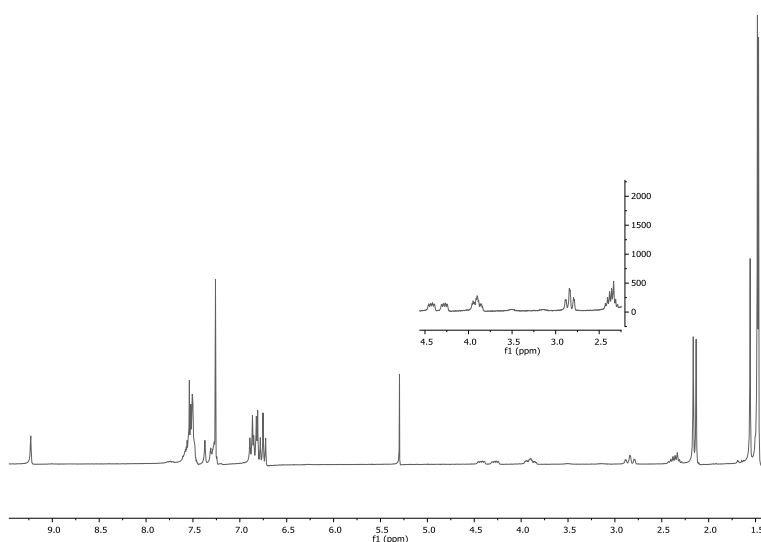


Figura 12. Espectro ^1H -RMN del complejo **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

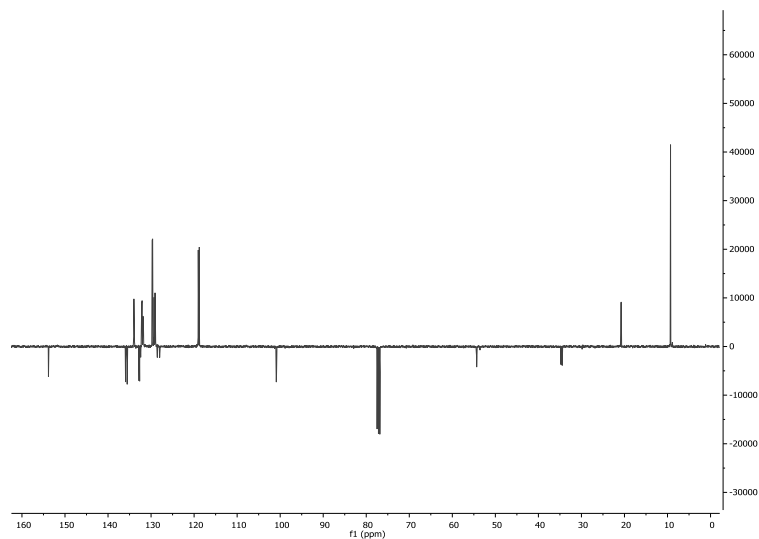


Figura 13. Espectro APT del complejo **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente.

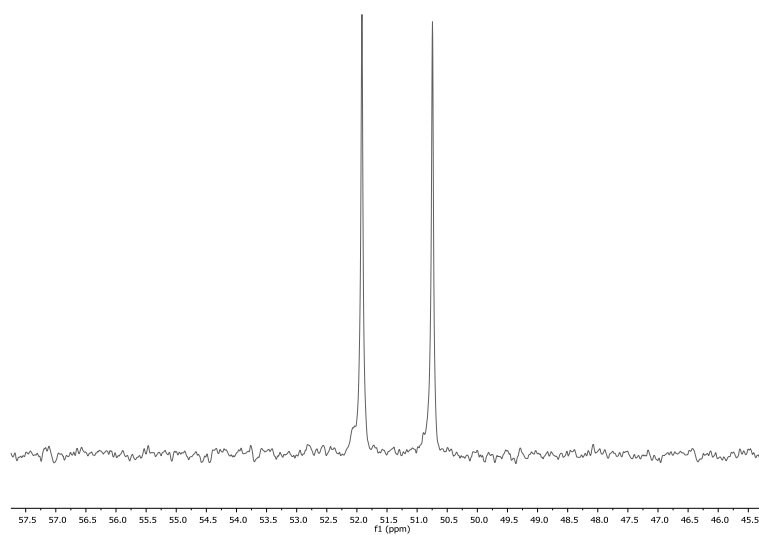
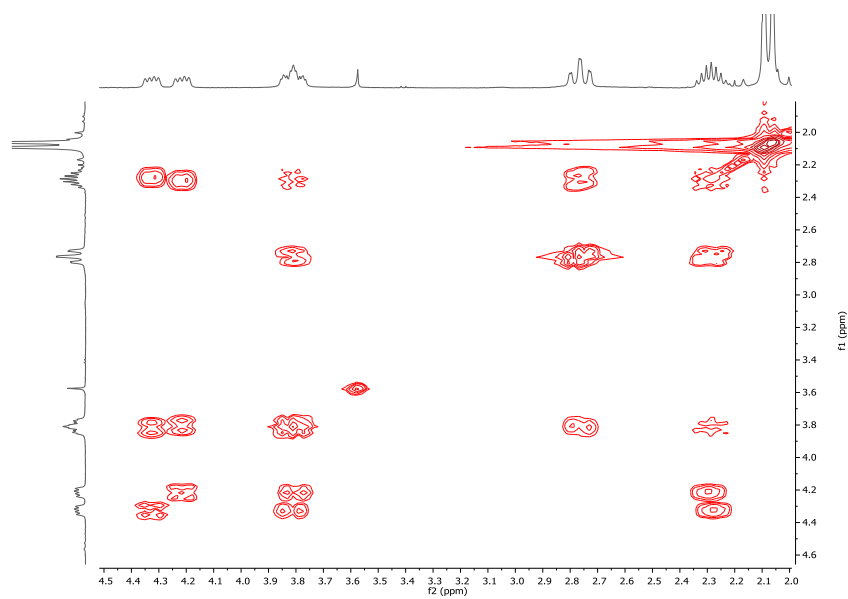
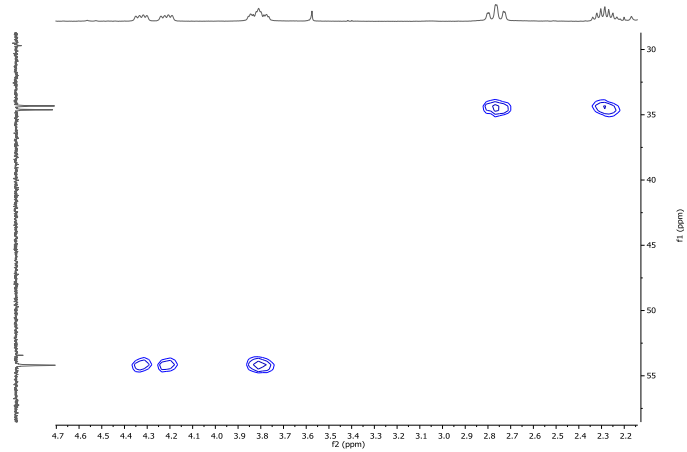


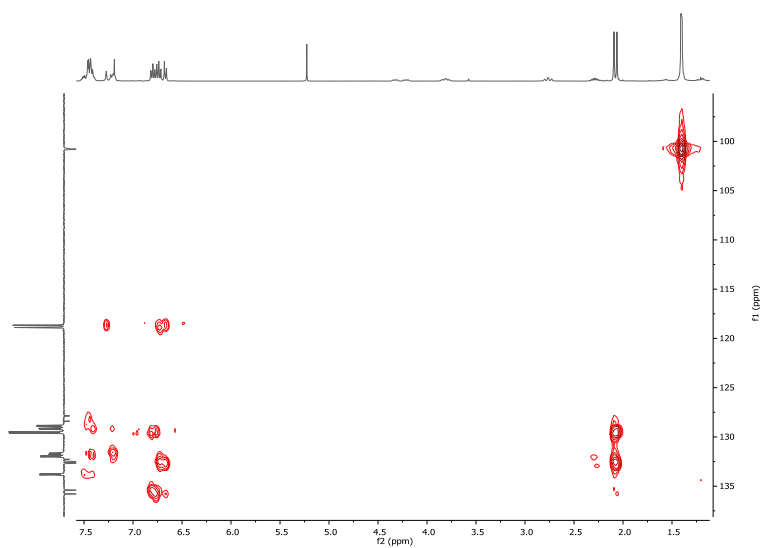
Figura 14. Espectro de ^{31}P del complejo **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente.



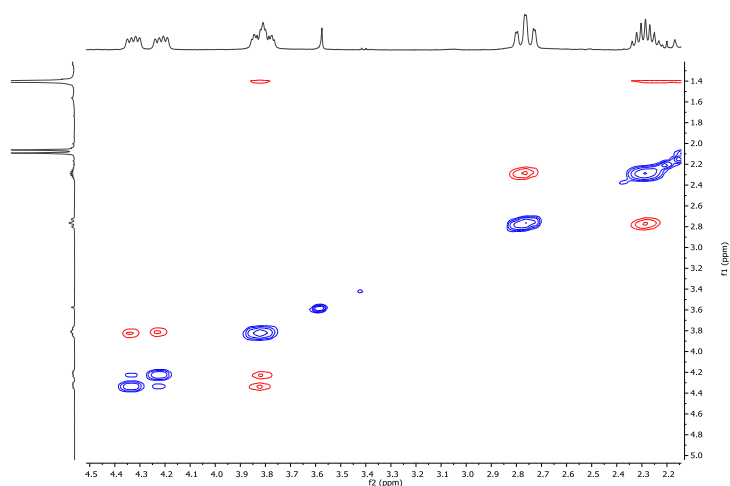
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 15. Fragmentos de interés de experimentos bidimensionales en RMN para el complejo **3** en CDCl_3 a temperatura ambiente. (a) COSY (correlación ^1H - ^1H) (b), ^1H - ^{13}C HSQC, (c) ^1H - ^{13}C HMBC, (d) NOESY.

Figura 19. IR del complejo 4

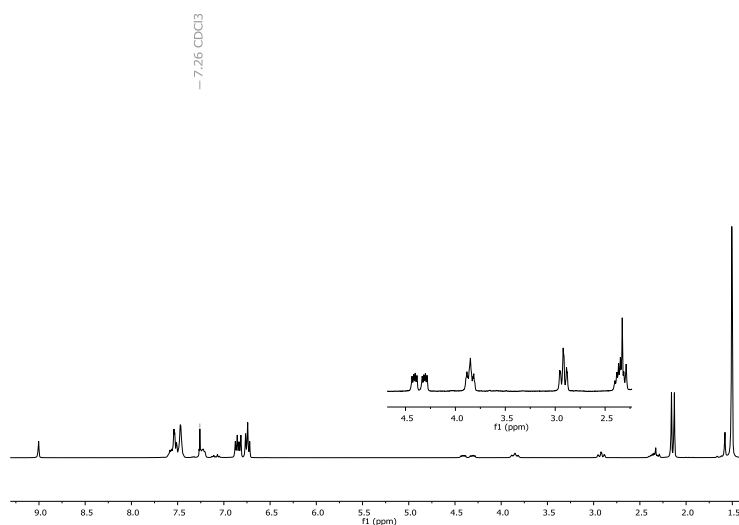


Figura 16. Espectro ^1H -RMN del complejo 4 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

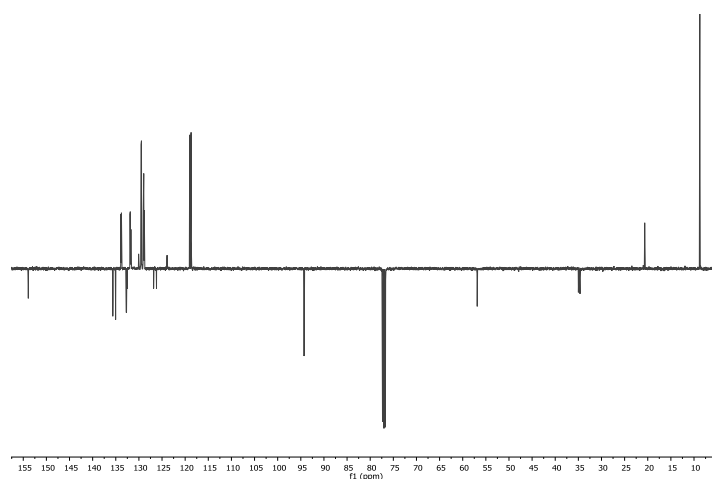


Figura 17. Espectro APT del complejo 4 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

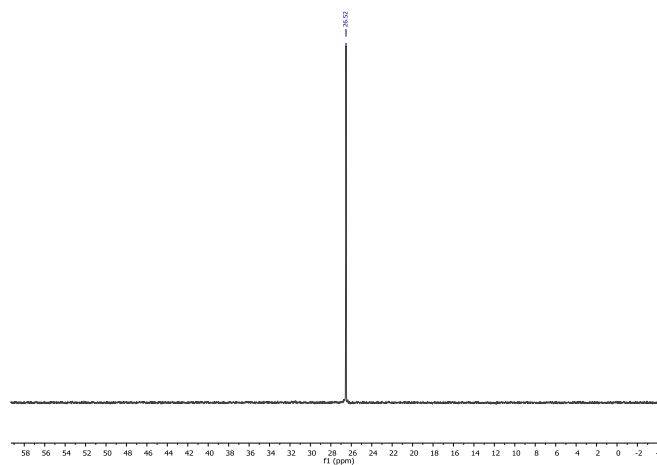


Figura 18. Espectro de ^{31}P del complejo 4 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

2. Procedimientos catalíticos

2.1. Parte experimental de los procedimientos catalíticos.

Catálisis de transferencia de hidrógeno entre acetofenona e isopropanol

En un tubo de RMN, se añade el catalizador (complejo de Rh **3** o Ir **4**) a 0.4 mL de isopropanol y se introduce la suspensión en el ultrasonidos durante 3 minutos. A continuación se añade la base. En el caso de HCOONa, el sólido se arrastra con 0.1 mL de isopropanol. El KOH se añade en forma de disolución 0.1M en isopropanol, de manera que el volumen final de alcohol añadido sea 0.5 mL. Finalmente, se añade 1mmol de acetofenona (116.7 μ L) y se calienta el sistema a 83°C, en placa calefactora con termopar. El transcurso de la reacción y la conversión se sigue a través de medidas de RMN.

Reacción de Fiedel- Crafts

En un tubo de RMN, se añaden directamente el catalizador (complejo de Rh **3** o Ir **4**) y los reactivos 1,2-dimetilindol y *trans*- β -nitroestireno con 0.6 mL de CD₂Cl₂. El transcurso de la reacción y la conversión se sigue a través de medidas de RMN.

2.2 Tablas y resultados de las pruebas catalíticas

Reacción de transferencia de hidrógeno entre 2-propanol y acetofenona.

De entre los reactivos usados como agentes dadores de hidrógeno, el isopropanol es el más utilizado, siendo la reacción con cetonas una de las más estudiadas. En la Tabla 8 se indican las condiciones y se presentan los resultados obtenidos. Se trabaja a la temperatura de reflujo de isopropanol (83 °C).

Tabla 1AX. Resultados catalíticos de la transferencia de hidrógeno entre 2-propanol y acetofenona.^[a]

Ent.	Cat.	Base	Carga Cat. (%) Cat/Base/Sust	Tiempo (h)	Conv. (%) ^[b]
1	Blanco	-	-	24	0
2	3 , Rh	-	1 1/0/100	22	28
3	3 , Rh	-	5 5/0/100	21	70
4	4 , Ir	-	1 1/0/100	26	0
5	4 , Ir	-	5 5/0/100	22	2
6	3 , Rh	KOH	5 5/20/100	21	31
7	3 , Rh	HCOONa	5 5/20/100	21	69
8	4 , Ir	KOH	5 5/20/100	22	71
9	4 , Ir	HCOONa	5 5/20/100	22	18

10	3, Rh	KOH	10 10/20/100	21	59
11	3, Rh	HCOONa	10 10/20/100	21	84
12	4, Ir	KOH	10 10/20/100	21	57
13	4, Ir	HCOONa	10 10/20/100	21	37

^[a] Condiciones de reacción: temperatura, 83 °C. 1 mmol de acetofenona (116,7 μ L), 0,5 mL de isopropanol. ^[b] Basada en acetofenona. Determinada por RMN.

En primer lugar se realiza un ensayo sin la presencia de catalizador (blanco), comprobándose que tras 1 día de reacción entre isopropanol y acetofenona no hay conversión a 1-feniletanol (Ent. 1). A continuación se llevan a cabo las reacciones con catalizador y en ausencia de base; mientras que en caso de Ir, con cargas de 1 y 5% de precursor de catalizador, no se observa apenas conversión al cabo de un día (Ent. 4, 5), con el complejo de Rh se alcanza una conversión del 70 %, con un 5% de catalizador, en 21 horas (Ent. 3).

El resto de pruebas se llevan a cabo en presencia de las bases KOH y HCOONa, encontrándose que con cargas de 1% de complejo las conversiones son muy pobres, tanto para Rh como Ir. Al aumentar la cantidad de catalizador hasta un 5%, en el caso de Rh se obtiene al cabo de 21 h, con HCOONa (relación cat/base, 1:4), un resultado similar al encontrado en ausencia de base (69%, Ent. 7), mientras que con la base fuerte KOH la conversión es menor. Sin embargo, en el caso de Ir, se alcanza una conversión del mismo orden (71%, Ent. 8) empleando la base KOH y sólo del 18% con HCOONa (Ent. 9). Finalmente, el uso de un 10 % de carga de catalizador, y relación cat/base de 1:2 conduce, en 21 h, a una conversión del 84% con el complejo de rodio y HCOONa y del 57% con el complejo de iridio y KOH (Ent. 11 y 12, respectivamente).

En resumen, los cloruro-complejos **3** y **4** catalizan la reacción de transferencia de hidrógeno de isopropanol a acetofenona, con conversiones moderadas, del orden del 70% en 20 horas, empleando un 5% de catalizador. Con el complejo de rodio los resultados son similares en ausencia de base y ó empleando formiato de sodio, mientras que con el complejo de iridio es necesaria la presencia de base, conduciendo a mejores conversiones el hidróxido de potasio.

Reacción de Fiedel- Crafts entre 1,2-Dimetilindol y *trans*- β -nitroestireno.

Se eligen como sustratos el areno 1,2-dimetilindol (nucleófilo) y el electrófilo *trans*- β -nitroestireno. La Tabla 2 muestra los resultados preliminares. Como puede apreciarse, los conversiones son bajas, de sólo el 22 (Rh) ó 33 (Ir) % en 3 días de reacción a temperatura ambiente, utilizando un 5% de carga de catalizador. A tiempos de reacción comparables, se observa como los derivados **1** y **2**, con el anión cloruro, presentan menor actividad en relación a sus homólogos con SbF₆.

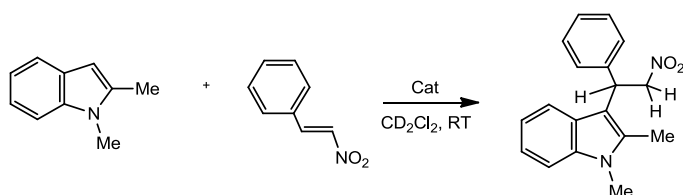


Tabla 2AX. Resultados catalíticos de la reacción de FC entre 1,2-dimetilindol y *trans*- β -nitroestireno.^[a]

Ent.	Cat	Tiempo (d)	Conv. (%) ^[b]
1	Blanco	5	20
2	H₂L	3	11
3	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{SbF}_6$ (3)	3	22
4	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{SbF}_6$ (4)	3	33
5	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{SbF}_6$ (3) ^[c]	1	11
6	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{SbF}_6$ (4) ^[c]	1	10
7	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{Cl}$ (1)	3	13
8	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{Cl}$ (2)	3	25

^[a] Condiciones de reacción: catalizador 0.005 mmol (5 mol %), *trans*- β -nitroestireno (0.15 mmol),

1,2-dimetilindol (0.1 mmol), en 0.5 mL of CD₂Cl₂. ^[b] Basado en indol. Determinado por RMN.

^[c] catalizador 0.010 mmol (10 mol %)