



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTILÁN**

**“EFECTO DEL DISOLVENTE EN LA HIDROSILILACIÓN DE UN  
ALCOHOL PROPARGÍLICO”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**Q U I M I C A**

P R E S E N T A

**MAYLA ALHELÍ RAMOS VÁZQUEZ**

ASESOR:

DRA. MARIA GUILLERMINA RIVERA MARTINEZ

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO  
2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
 UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
 ASUNTO: VOTO APROBATORIO  
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO  
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN  
 PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERREDO HERNÁNDEZ  
 Jefa del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: TESIS

Efecto del disolvente en la hidrosililación de un alcohol propargílico

Que presenta la pasante: Mayla Alhelí Ramos Vázquez  
 Con número de cuenta: 305073381 para obtener el Título de: Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"  
 Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de abril de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	M. en C. Bernardo Francisco Torres	
VOCAL	Dra. Esther Agacino Valdez	
SECRETARIO	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
1er SUPLENTE	QI. Griselda Avila Enríquez	
2do SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).  
 HHA/gm

# AGRADECIMIENTOS.

A mi Dios.

A mis hermanos Paola y Ángel por estar conmigo.

A todas las personas que han sido participes en mi vida, amigos que he conocido y me han ayudado a sobreponerme de momentos difíciles.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

A mi alma mater la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

A mi asesora María Guillermina Rivera Martínez.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN217011 por la beca otorgada.

A los miembros del jurado

M. en C. Bernardo Francisco Torres

Dra. Esther Agacino Valdéz

Dra. María Guillermina Rivera Martínez

Ql. Griselda Ávila Enríquez

Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

## **DEDICO ESTE TRABAJO**

**A mis padres.**

Paula y Efigenio por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, por su apoyo incondicional en mi educación académica y de la vida, sin ustedes no hubiese sido posible.

# ÍNDICE

	PÁGINA
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>2. OBJETIVO E HIPÓTESIS.....</b>	<b>4</b>
<b>3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>5</b>
3.1. Reconocimiento molecular.....	5
3.2. Complejos de rodio con carbenos <i>N</i> -heterocíclicos.....	8
3.3. Reacción de hidrosililación.....	13
3.3.1. Hidrosililación de alquinos.....	14
3.4. Efecto del disolvente en la reactividad.....	15
3.4.1 Clasificación de los disolventes usando constantes físicas	16
3.4.1.1. Momento dipolar.....	16
3.4.1.2. Constante dieléctrica.....	22
3.5. Clasificación de disolventes en términos de interacciones soluto- disolvente.....	25
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>27</b>
4.1. Generalidades.....	27
4.2. Secado de disolventes.....	28
4.3. Reacciones catalíticas.....	29
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>31</b>
5.1. Reacción general.....	31
5.2. Análisis de productos.....	33
5.3 Análisis global.....	39
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>43</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>44</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo “Efecto del disolvente en la hidrosililación catalítica de un alcohol propargílico”, es parte del proyecto de investigación “Reconocimiento molecular en catálisis homogénea” y fue realizado en la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, con el propósito de contribuir al estudio de factores que favorezcan el reconocimiento molecular en catálisis mediante interacciones ligante-sustrato para obtener una mayor selectividad y actividad catalítica.

Particularmente, se presentará el efecto que tiene el disolvente en la reacción de hidrosililación de 1-fenilprop-2-en-1-ol y trietilsilano utilizando dos catalizadores de rodio (I) con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico, los cuales han sido sintetizados previamente por nuestro grupo de investigación<sup>1</sup>, uno de ellos posee un sustituyente fluorado diseñado para actuar como grupo de reconocimiento molecular (aceptor de hidrógeno) y el otro, un grupo no fluorado diseñado para ser el control en los experimentos. El desarrollo del trabajo inicio con el servicio social, empleando solo tres disolventes, se obtuvo la medalla “Dr. Gustavo Baz Prada” 2012.

Dentro de los complejos que se han utilizado como catalizadores en reacciones de hidrosililación, están los de rodio<sup>2, 3</sup> entre otros metales con buena actividad catalítica. El uso de ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico en catalizadores se ha incrementado recientemente por los buenos resultados que presentan, siendo utilizados en varias transformaciones orgánicas.<sup>1, 4-7</sup>

Por otra parte, las reacciones de hidrosililación son importantes en la industria química, la mayoría de los productos que se obtienen son utilizados en síntesis de polímeros y química orgánica.<sup>8-10</sup>

La presentación escrita del estudio realizado está organizada en 4 capítulos. En el primero se describirán los antecedentes: el surgimiento y características del reconocimiento molecular e impacto en áreas de investigación, propiedades de los complejos de rodio con carbenos *N*-heterocíclicos, siguiendo con reacciones de hidrosililación y finalizando con el efecto del disolvente en la reactividad ya sea por sus propiedades físicas o interacción con el sustrato.

En el segundo se abordara el desarrollo experimental donde se plantean generalidades de las reacciones, secado de disolventes y la realización de las mismas.

En el tercero, resultados y discusión, se presenta la reacción estudiada, el análisis de los productos, los resultados para cada disolvente y la discusión del análisis de resultados. Para finalmente, en el cuarto capítulo presentar una conclusión.

## 2. OBJETIVO E HIPÓTESIS

### OBJETIVO

Estudiar el efecto del disolvente en la hidrosililación catalítica de un alcohol propargílico mediante la realización de experimentos en varios disolventes, para contribuir al estudio del reconocimiento molecular en catálisis homogénea.

### HIPÓTESIS

El disolvente puede influir en las interacciones del sistema catalítico, ya que si utilizamos donadores de hidrógeno se favorecerá la reacción con el grupo de reconocimiento molecular, contrario a utilizar un catalizador control en la reacción de hidrosililación de 1 fenilpro-2-en-1-ol y trietilsilano.

### 3. ANTECEDENTES

En este capítulo se describe en forma general el tema de reconocimiento molecular, a partir de su surgimiento hasta el impacto que presenta en sistemas biológicos, así como la aplicación en otras áreas. Posteriormente, considerando que los catalizadores empleados en este trabajo son compuestos de rodio con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos se desarrollará en forma breve las características de este tipo de compuestos para comprender su estructura. En seguida, se abordará el tema de hidrosililación y se finaliza con la descripción de propiedades de los disolventes y su influencia en las fuerzas intermoleculares.

#### 3.1. Reconocimiento molecular

El concepto de reconocimiento molecular comienza a desarrollarse a principios de 1980 y se encuentra descrito por un conjunto de fenómenos controlados por interacciones específicas de naturaleza no covalente. Su campo se limita por la forma en que las entidades químicas se reconocen e interaccionan selectivamente entre sí dentro de su entorno químico.<sup>11</sup>

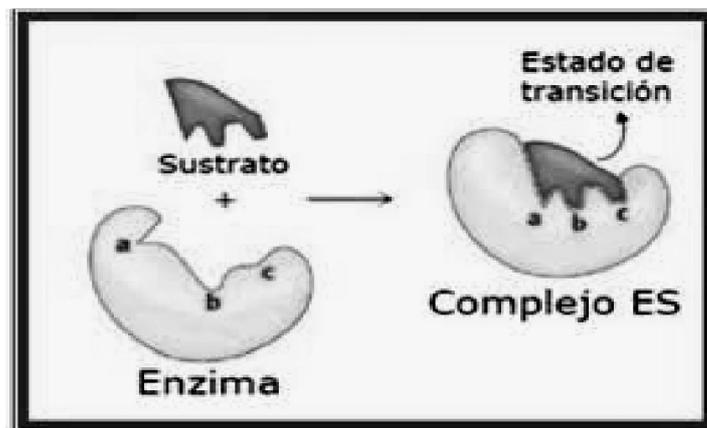
A través de los años se ha buscado comprender cómo transcurren los procesos biológicos, particularmente los que se relacionan con actividades catalíticas y de reconocimiento molecular de un sustrato. Entre los sistemas biológicos en los que se da este tipo de procesos están las enzimas, anticuerpos o receptores hormonales capaces de identificar selectivamente un sustrato, antígeno u hormona, respectivamente. Cabe señalar que estos sistemas son de gran interés en química analítica, farmacéutica y médica.

En general, el fenómeno del reconocimiento molecular viene definido por la energía y la información involucradas en la asociación y selección. En el caso de sistemas biológicos se habla de un sustrato y su receptor, por consiguiente en química se sabe que se debe contemplar una propiedad fundamental en el reconocimiento molecular, esto es la complementariedad estérica (forma y

tamaño) y su química, ya que implica la existencia de lugares para que se den interacciones como:<sup>12</sup>

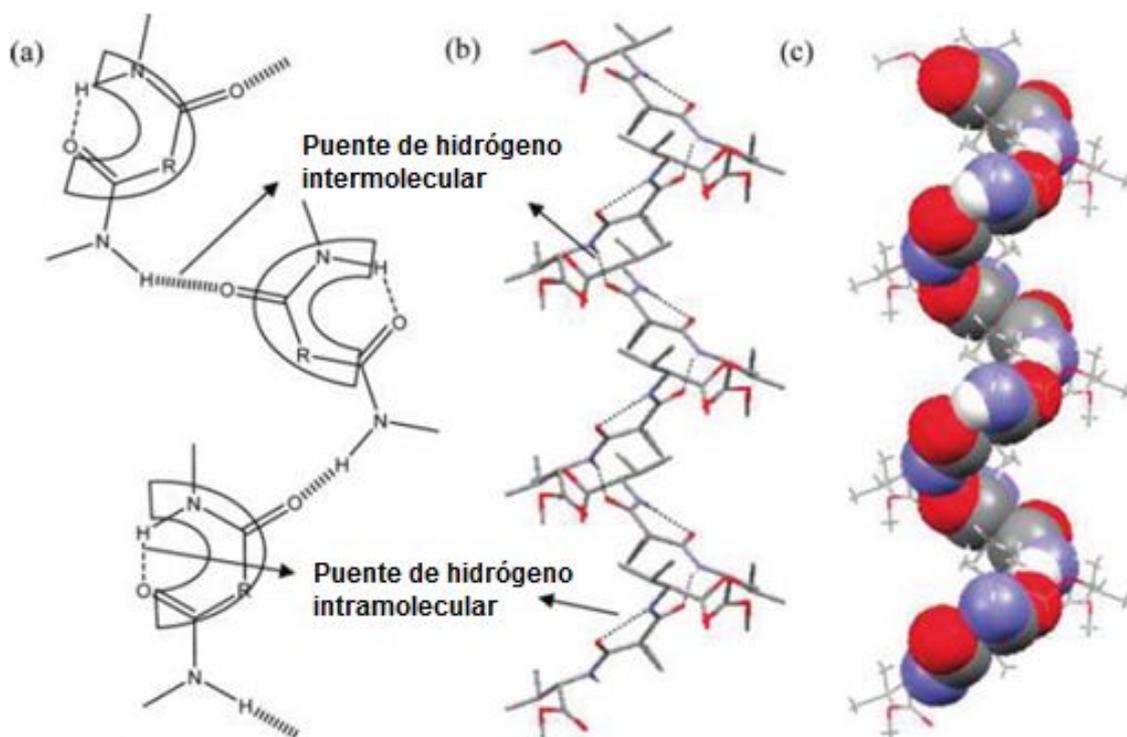
- 1.- Interacciones por puentes de hidrógeno
- 2.- Atracción electrostática entre centros ión-ión, dipolo-dipolo y ión-dipolo
- 3.- Interacciones de apilamiento aromático entre residuos del receptor con las regiones deslocalizadas del sustrato
- 4.- Atracciones de van der Waals entre las partes hidrófobas de ambas especies.

Así el sustrato y receptor deben entrar en contacto íntimo utilizando la mayor área posible con el fin de desarrollar el mayor número de interacciones antes descritas (Figura. 3.1).



**Figura 3.1** Interacción del sustrato y receptor en sistemas biológicos

El reconocimiento molecular también presenta aplicaciones en química supramolecular, en la cual el uso de interacciones no covalentes permite construir y diseñar moléculas gigantes por ejemplo las similares a hélices de ADN<sup>13</sup> (Figura 3.2). Por otra parte, existen varios ejemplos en áreas como bioinorgánica, química medicinal, fotoquímica, estado sólido y organometálica como lo describen Natale y colaboradores<sup>14</sup>; en su review, los autores además explican cómo mediante diferentes mecanismos se puede dar la combinación de metales de transición e interacciones puente de hidrógeno.

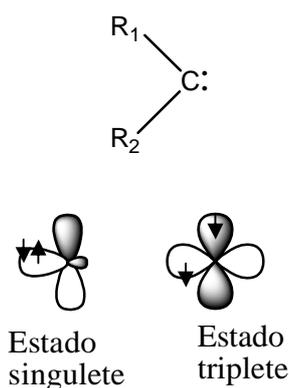


**Figura 3.2** Formación de una hélice supramolecular a través de puentes de hidrógeno

### 3.2. Complejos de rodio con carbenos *N*-heterocíclicos

Los compuestos de rodio abarcan un campo muy amplio que va desde su síntesis hasta la utilización como catalizadores en diversas reacciones. Sin embargo nuestro interés se limita a los complejos de rodio con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos.

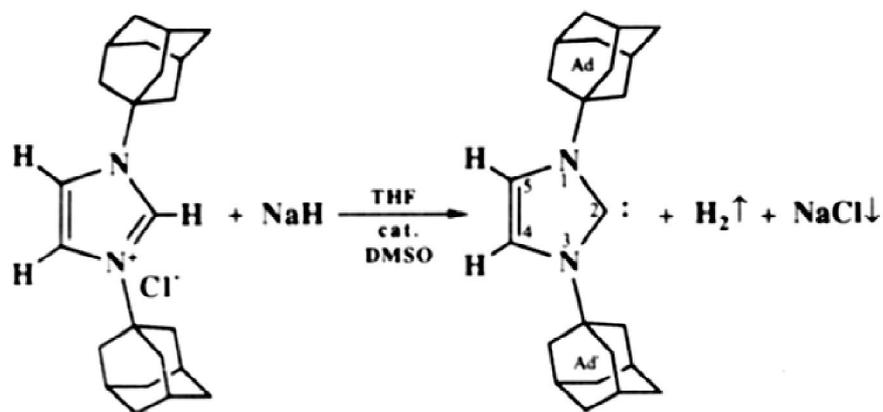
Para ello, es necesario saber que un carbeno es un compuesto que posee un carbono disustituido con un par libre de electrones<sup>15</sup>, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. El carbono carbénico puede presentar dos estados electrónicos. El estado singulete, que posee tres orbitales llenos y un orbital vacío, o el estado triplete que posee dos orbitales llenos y dos orbitales con electrones desapareados (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Carbeno y las configuraciones electrónicas del carbono carbénico

Un tipo de carbenos son los carbenos *N*-heterocíclicos o carbenos Arduengo (CNH), como lo dice su nombre es un ciclo de carbono que tiene como heteroátomos dos nitrógenos.

En 1991 Arduengo y colaboradores<sup>16</sup> reportaron la síntesis y aislamiento del primer carbeno *N*-heterocíclico (Ecuación 3.1).



Ecuación 3.1

Existen una variedad de carbenos *N*-heterocíclicos en los cuales la capacidad donadora cambia dependiendo del sustituyente en el heteroátomo, estos pueden ser generalmente arilos o alquilos.<sup>4</sup> Dentro de los carbenos más comunes están los anillos de cinco miembros, algunos ejemplos se muestran en la figura 3.4

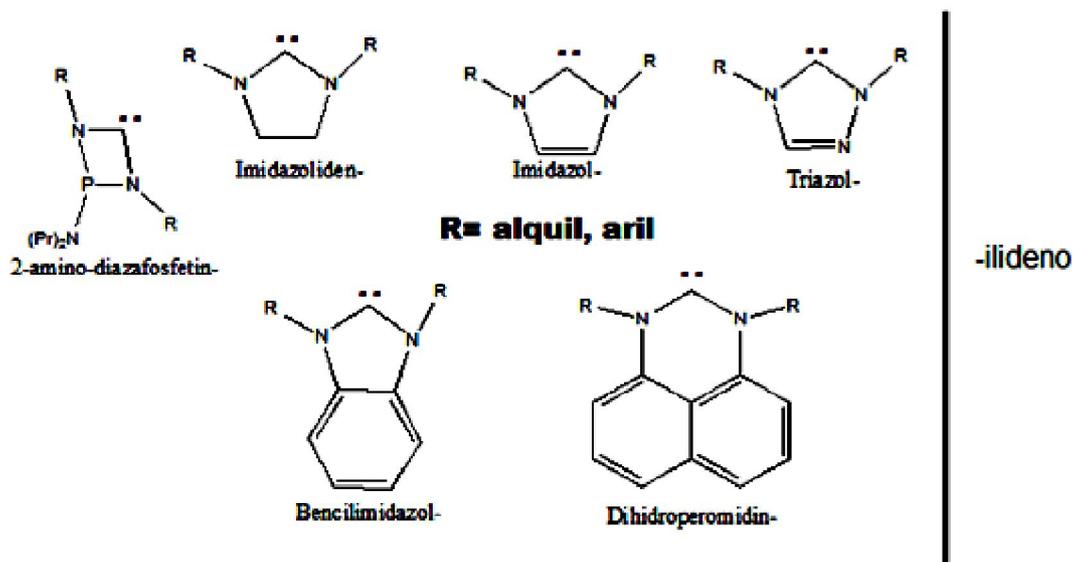


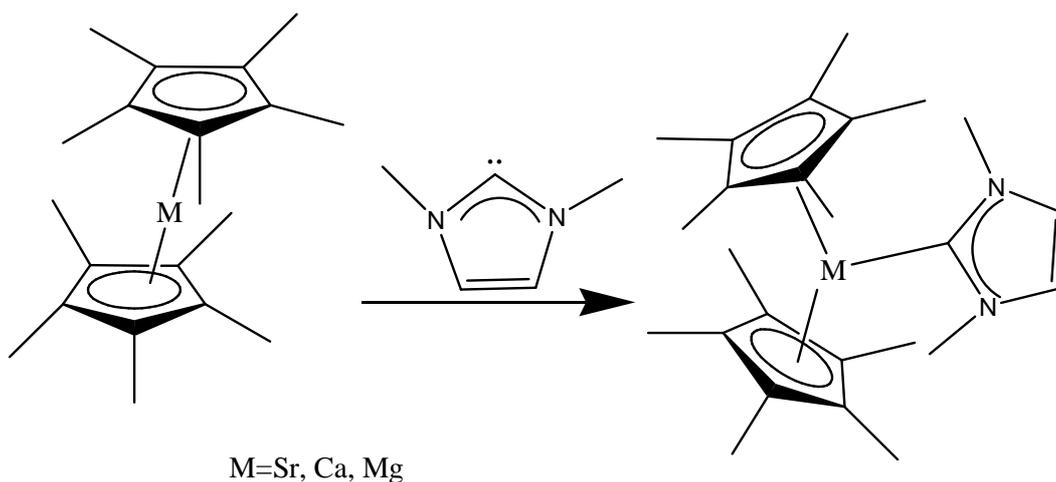
Figura 3.4 Carbenos *N*-heterocíclicos

Una de las aplicaciones de los carbenos es la síntesis de complejos metálicos. Para los metales de transición existe una diversidad de complejos con variedad de ligantes y estados de oxidación, en donde los CNH's reaccionan con precursores organometálicos por adición directa o por desplazamiento de ligantes.

Los métodos más comunes para la síntesis de complejos con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos ya sean de rodio u otro metal de transición se presentan a continuación:<sup>17-20</sup>

a) Reacción con carbenos aislados

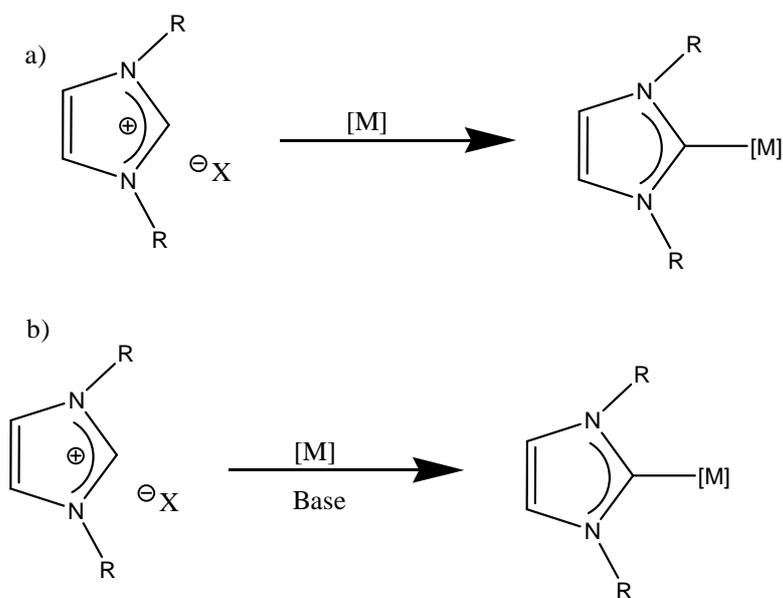
Se dan a partir del carbeno aislado con metales por ejemplo los alcalinotérreos, que pueden partir de sus respectivos metallocenos para dar el complejo correspondiente (Ecuación 3.2).<sup>21</sup>



**Ecuación 3.2**

b) Reacción de desprotonación *in situ*

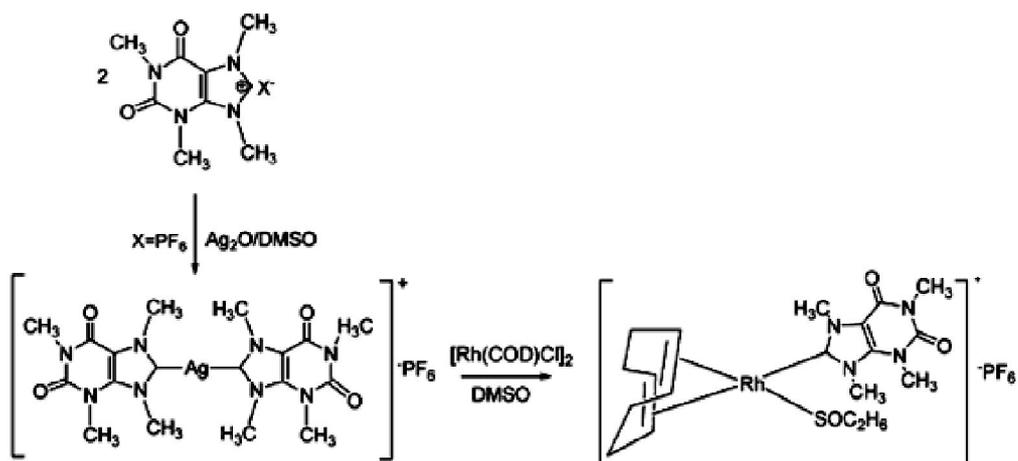
Los complejos se obtienen por desprotonación *in situ* de sales de imidazolio en la presencia de precursores metálicos en condiciones básicas (trietilamina, *tert*-butóxido o un carbonato, que pueden ser agregados al medio de reacción), ecuación 3.3b. La desprotonación también puede darse a través del ligante (generalmente alcóxidos, hidruros o acetatos) que posee el complejo metálico a reaccionar, ecuación 3.3a, donde el [M] representa el complejo metálico.



**Ecuación 3.3**

c) Reacción de transmetalación

Por último está la reacción de transmetalación, la cual involucra el intercambio de los centros metálicos de los complejos. Los complejos de plata con carbenos *N*-heterocíclicos han jugado un papel muy importante en el desarrollo de otros sistemas metal-carbeno (ver ejemplo en Ecuación 3.4), dentro de los cuales están Au(I), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(I), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III), y Ru(IV).

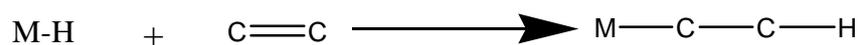


Ecuación 3.4

### 3.3. Reacción de hidrosililación

La hidrosililación pertenece a las reacciones llamadas de hidrometalación (Ecuación 3.5), las cuales reciben el nombre dependiendo del metal que se utilice, por ejemplo si utilizamos silicio, se llama hidrosililación<sup>22</sup>.

Las reacciones de hidrometalación y particularmente la hidrosililación se caracterizan por la adición de hidruros de silicio a moléculas insaturadas generalmente alquenos o alquinos.



**M= B, Al, Si, Ge, Sn, Pb, Zr**

**Ecuación 3.5**

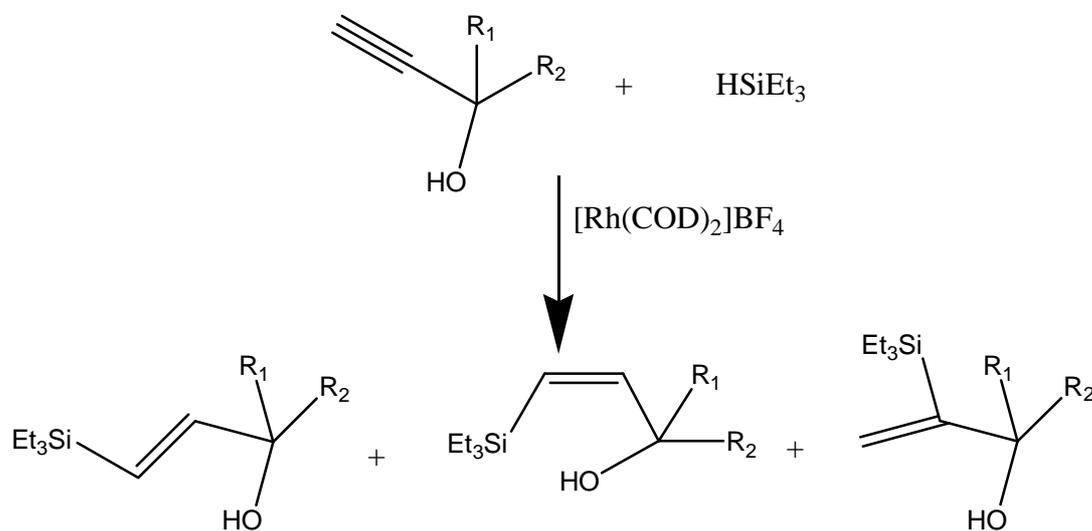
En el año 1947 se informó el primer antecedente de una hidrosililación a un doble enlace carbono-carbono mediante un proceso radicalario y fue un hecho importante para la producción de compuestos organosilánicos, tanto para la industria como los laboratorios de investigación.<sup>23, 24</sup>

La adición de los fragmentos  $\text{R}_3\text{Si}$  e  $\text{H}$  a olefinas, acetilenos, aldehídos y cetonas son catalizadas por varios complejos con metales de transición, bajo estas condiciones los alquinos experimentan adición *cis* generalmente. Las reacciones de hidrosililación catalíticas son similares a las hidrogenaciones, sin embargo son más exotérmicas por 5 Kcal/mol.<sup>25-26</sup>

### 3.3.1. Hidrosililación de alquinos

Existen diversas reacciones de hidrosililación, una de ellas es la que experimentan los alquinos. Un ejemplo es el estudio de la adición del  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{SiH}$  a una variedad de acetilenos monosustituídos, el cual ha realizado Kopping y colaboradores<sup>27</sup>. Estas reacciones son altamente regioselectivas (anti-Markovnikov) y dan alquenos sustituidos con  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{SiH}$  con buenos rendimientos, las condiciones de reacción fueron: temperatura de 80-90°C, disolvente tolueno con la presencia de AIBN (azoisobutilonitrilo) el cual actúa como iniciador de radicales. Dependiendo de la naturaleza del sustituyente y de la unión acetilénica se observa una alta estereoselectividad *cis* o *trans*.

Takeuchi reportó las reacciones con derivados de alcohol propargílico la reacción se muestra en la ecuación 3.6, los productos que obtienen son el isómero *E*, *Z* y *gem*.<sup>9</sup>



$\text{R}_1 = \text{H}$   
 $\text{R}_2 = \text{H, Alquilo, Arilo}$

Ecuación 3.6

### 3.4. Efecto del disolvente en la reactividad

Existen diferentes factores que determinan el curso de una reacción, uno de ellos es el disolvente. El disolvente influye en las interacciones intermoleculares generadas, dependiendo de sus propiedades. Algunas de las propiedades involucradas son la acidez o basicidad, el momento dipolar y la constante dieléctrica. Por ejemplo, si existe un cambio en la basicidad del disolvente éste puede influir en la disminución del pka de las especies presentes en la disolución.<sup>28</sup> Es importante mencionar que parte de la energía requerida para que las reacciones se lleven a cabo proviene de las interacciones electrostáticas que se dan.

Un ejemplo de lo anterior es el presentado por Cook y colaboradores,<sup>29</sup> quienes estudiaron el efecto del disolvente en una reacción de complejación mediante interacciones de puente de hidrógeno, tomando en cuenta la buena solvatación de los sustratos en el disolvente, se obtienen diversos resultados; entre los que destacan: la formación de complejos estables en disolventes que compiten con la formación de puentes de hidrógeno como acetona y THF, sin embargo dicha estabilidad se ve un poco reducida con los disolventes que presentan mayor polaridad como N-metilformamida y dimetilsulfóxido, y finalmente, con disolventes no competitivos de polaridades bajas, como tetracloruro de carbono, la complejación que se da está a concentraciones del orden micromolar.

Se han propuesto diferentes clasificaciones de los disolventes para poder facilitar el estudio de la influencia del disolvente en reacciones químicas. Aquí se presentarán sólo dos de ellas por estar relacionadas con el objetivo de la tesis.

### 3.4.1. Clasificación de los disolventes usando constantes físicas

Las constantes físicas que determinan las propiedades de un disolvente son:

- ✓ Punto de fusión y ebullición
- ✓ Presión de vapor
- ✓ Calor de vaporización
- ✓ Densidad
- ✓ Viscosidad
- ✓ Tensión superficial
- ✓ Momento dipolar
- ✓ Constante dieléctrica
- ✓ Polarizabilidad
- ✓ Conductividad específica

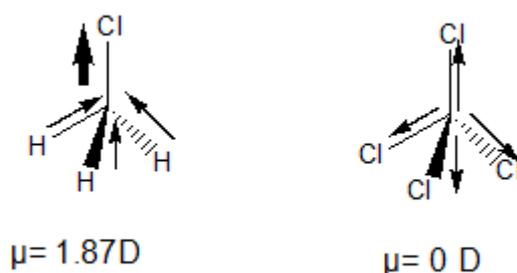
Dentro de éstas las que tienen mayor efecto en las fuerzas intermoleculares son momento dipolar y constante dieléctrica, mismas que serán descritas a continuación.<sup>30</sup>

#### 3.4.1.1 Momento dipolar

A partir del momento dipolar, un disolvente y en general una molécula puede ser clasificada en polar y no polar.

El momento dipolar es la magnitud que da la polaridad de una molécula. Si existen dos núcleos idénticos por molécula, la participación al compartir el par de electrones debe ser exactamente 50:50, y cuando esto no ocurre se dice que la molécula es polar. La consideración de que las moléculas de la mayoría de las sustancias covalentes presenten un momento dipolar diferente de cero, es indispensable para comprender mejor cómo estas moléculas, eléctricamente neutras, pueden mantenerse unidas. Si no existiera la posibilidad de fuerzas de atracción entre las moléculas, la mayoría de las sustancias covalentes, incluyendo el agua, serían gases a temperatura ambiente.<sup>31</sup>

Un momento dipolar es el resultado de la suma de los dipolos (dos cargas separadas por una distancia) individuales de los enlaces polarizados al proyectarse en tres dimensiones, cuando este valor es diferente de cero, se dice que la molécula es polar. El grado y la dirección de la polarización de un enlace se pueden predecir por la diferencia de las electronegatividades de los átomos que lo forman.<sup>32</sup> El par de electrones de un enlace es más probable que se encuentre alrededor del átomo más electronegativo (Figura 3.5). El vector que representa el dipolo de un enlace va desde el extremo positivo al negativo y la suma vectorial de todos los participantes en la molécula da el momento dipolar, por lo que la geometría de las moléculas es un factor importante en la determinación del momento dipolar. Se muestra un ejemplo en la figura 3.5.

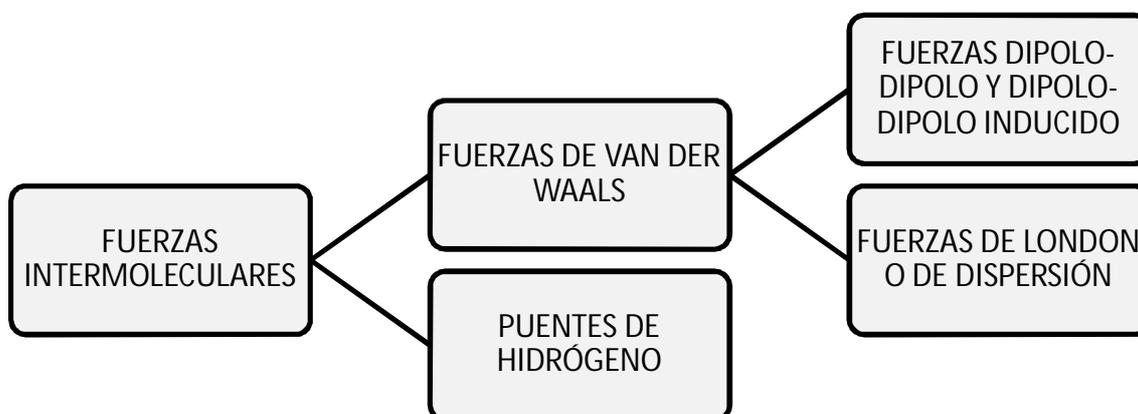


**Figura 3.5** Momento dipolar en clorometano y tetracloruro de carbono

El momento dipolar va a determinar el tipo de fuerzas intermoleculares (molécula-molécula) que se den, a su vez, la intensidad de las fuerzas intermoleculares va a estar determinada por la magnitud del momento dipolar y por la masa molar. Es importante mencionar que la intensidad de las fuerzas intermoleculares tiene una fuerte influencia en propiedades macroscópicas como punto de fusión y ebullición.

Las moléculas de una sustancia en cualquier estado de la materia, poseen energía cinética como también fuerzas intermoleculares; si a un líquido le aplicamos calor, la energía cinética se incrementa y por ende disminuyen las fuerzas intermoleculares que existan pasando de la fase líquida a gas.<sup>33-34</sup>

En el esquema 3.1 se presenta la clasificación de las fuerzas intermoleculares.



**Esquema 3.1** Clasificación de las fuerzas intermoleculares

Se observa que dentro de las fuerzas de van der Waals están las interacciones dipolo-dipolo, y se dan entre moléculas con momento dipolar mayor a cero, aquí existe atracción por parte de las parciales de carga opuesta, la magnitud de esta interacción es de 1% comparada con la fuerza de un enlace.<sup>35</sup>

También existen las fuerzas de dispersión de London, para moléculas con momento dipolar igual a cero, en este caso se plantea que los electrones que forman los enlaces, al encontrarse en movimiento generan dipolos temporales, estas fuerzas presentan un intervalo de energía de 0.05 a 40 kJ/mol.

En la tabla 3.1 podemos observar la diferencia entre las fuerzas dipolo-dipolo y las de dispersión de London. Como se menciono anteriormente, las fuerzas intermoleculares dependen del momento dipolar y la masa; a mayor momento dipolar y masa, estas se incrementan e influyen en el punto de ebullición, así las fuerzas de dispersión de London son muy débiles ya que las moléculas presentan un momento dipolar igual a cero. Comparemos ICl y Br<sub>2</sub>, tenemos que ICl posee un dipolo derivado de la diferencia de electronegatividad con un momento dipolar diferente de cero, generando atracciones dipolo-dipolo que requieren mayor energía para romper las interacciones, su punto de ebullición reportado es de (97°C), mientras que Br<sub>2</sub> presenta un momento dipolar igual a cero e interacciones conocidas como fuerzas de London mediante dipolos temporales, la energía que se requiere para romper dichas fuerzas es menor, lo cual se ve reflejado en su punto de ebullición 59°C.<sup>36-37</sup>

**Tabla 3.1** Efecto de las interacciones en el punto de ebullición

PESO MOLECULAR Y PUNTO DE EBULLICIÓN DE SUSTANCIAS POLARES Y NO POLARES					
MOLÉCULAS NO POLARES			MOLÉCULAS POLARES		
	Masa molar (g/mol)	p. e. (°C)		Masa molar (g/mol)	p. e. (°C)
SiH <sub>4</sub>	32.1	-112	PH <sub>3</sub>	34	-88
GeH <sub>4</sub>	76.6	-90	AsH <sub>3</sub>	78	-62
Br <sub>2</sub>	160	59	ICl	162	97

Otras fuerzas son ión-dipolo, para sustancias iónicas con moléculas de polaridad mayor a cero.

Por otro lado se encuentran los puentes de hidrógeno, estas interacciones se dan entre un átomo de hidrógeno con un átomo altamente electronegativo (generalmente O, N o F), el cual puede estar en otra molécula diferente o en la misma. En la figura 3.6 se presenta un ejemplo de esta interacción.

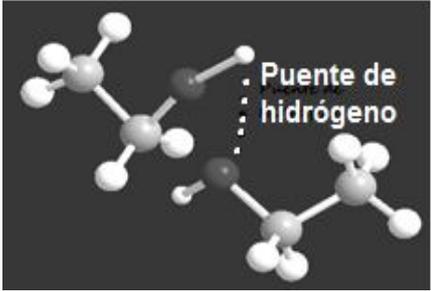
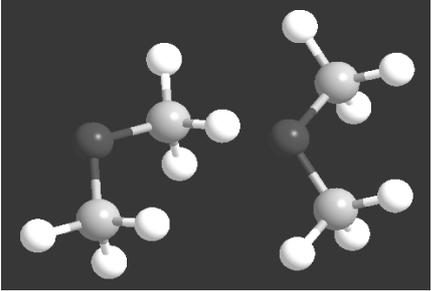


**Figura 3.6** Interacción puente de hidrógeno

Las interacciones puente de hidrógeno presentan una energía que va de 10 a 40 kJ/mol y varían de una molécula a otra.<sup>38-39</sup> Un ejemplo de este efecto se muestra en los puntos de fusión y ebullición del etanol (Tabla 3.2), comparado con dimetil éter, ambos tienen la misma fórmula molecular  $C_2H_6O$ , son moléculas polares ( $\mu > 0$ ) y presentan interacciones intermoleculares dipolo-dipolo. Sin embargo su punto de ebullición difiere, debido a los puentes de hidrógeno que adicionalmente presenta el etanol.

Aquí se observa la fuerza de la interacción puente de hidrógeno que es considerado el de mayor fuerza, pues ambas moléculas presenta misma masa molar un momento dipolar similar, pero solo una presenta puentes de hidrógeno y con ello el punto de ebullición y fusión aumenta.

**Tabla 3.2.** Efecto de las interacciones puente de hidrógeno

<b>Modelo molecular</b>	 <p><b>Etanol</b> <math>CH_3CH_2OH</math></p>	 <p><b>Dimetil éter</b> <math>CH_3OCH_3</math></p>
<b>Punto de Fusión °C</b>	-114.1	-141.5
<b>Punto de Ebullición °C</b>	78.29	24.8
<b>Momento dipolar, D</b>	1.69	1.30

Desde un punto de vista ácido-base, los puentes de hidrógeno se presentan entre especies que son donadores de hidrógeno y especiesceptoras de hidrógeno.

La fuerza de acidez en una sustancia se mide en el grado de ionización en agua, los que son considerados ácidos fuertes o donadores fuertes se ionizan al 100%.

Casi todos los ácidos orgánicos son débiles y son descritos por equilibrios que indican la constante de acidez  $K_a$ , el valor numérico de la constante de acidez describe las fuerzas relativas de los ácidos; cuanto mayor es el grado de ionización en el agua, más fuerte es el ácido o su capacidad de generar puentes de hidrógeno es alta.<sup>36-40</sup>

Las fuerzas de los ácidos se suelen expresar también por medio de  $pK_a$ , el cual se define como el logaritmo negativo de  $K_a$

$$pK_a = -\log K_a$$

**Ecuación 3.7**

A causa de esta definición, los  $pK_a$ 's numéricamente más pequeños implican ácidos fuertes y los  $pK_a$ 's altos pertenecen a ácidos débiles.

### 3.4.1.2 Constante dieléctrica

En disoluciones no muy diluidas, la distancia de los iones en la disolución, es relativamente corta; de modo que se esperarían fuerzas intensas tanto de repulsión y de atracción.

Sin embargo entre los iones existe el disolvente, de modo que las fuerzas que actúen entre ellos no son las que existirían en el vacío, sino considerablemente menores. Si  $Z_1$  y  $Z_2$  son las cargas del catión y anión respectivamente y se encuentran en la disolución a una distancia  $d$ , la fuerza de atracción sería como se muestra en la ecuación 3.8

$$F = \frac{Z_1 Z_2}{D d^2} \quad D \text{ representa la constante dieléctrica del disolvente.}$$

**Ecuación 3.8**

De modo que la fuerza atractiva entre iones de distinta carga, no es la prevista por la ley de Coulomb, ya que supone iones en el vacío, sino que debe tomarse en cuenta el disolvente en el que se encuentran los iones. Por tanto, la constante dieléctrica es la capacidad que posee una sustancia para separar las cargas, además de orientar los dipolos.

Por ejemplo cuando el agua es empleada como disolvente, su constante dieléctrica es efecto de la orientación de los dipolos de las moléculas del agua por el campo eléctrico que crean los iones disueltos. Se crea así, un campo eléctrico opuesto al de los iones, que disminuye el campo eléctrico de éstos.<sup>41</sup>

Cuando una molécula con momento dipolar nulo se coloca en un campo eléctrico externo,  $E$ , el campo desplaza los centros de carga positiva y negativa, polarizando la molécula y produciendo en ella un momento dipolar inducido ( $\mu_{\text{ind}}$ ) (Figura 3.7b). Si la molécula presenta un momento dipolar,  $\mu$ , no nulo (en ausencia del campo eléctrico), el momento dipolar inducido,  $\mu_{\text{ind}}$ , producido por el campo se sumará al momento dipolar permanente  $\mu$ . Por tanto

el momento dipolar inducido es proporcional al campo eléctrico E que experimenta la molécula:

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

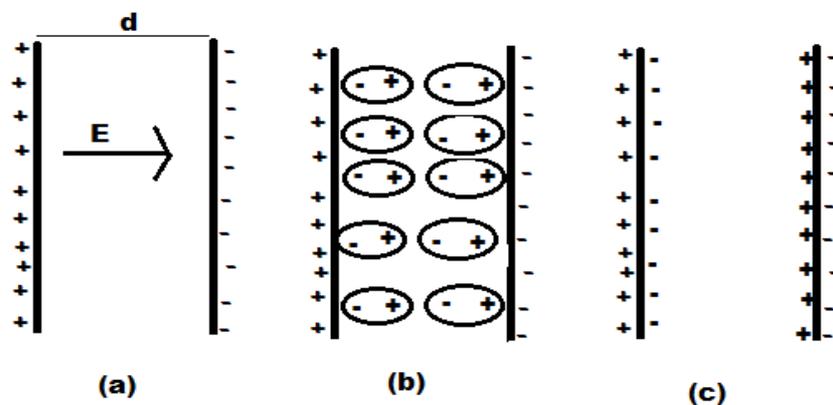
α representa la polarizabilidad (eléctrica) de la molécula

**Ecuación 3.9**

Ahora consideremos dos placas metálicas, planas y paralelas con cargas opuestas e iguales en magnitud. Esto es un capacitor o condensador (Figura 3.7a). El campo eléctrico E en la zona interior de las placas es constante. Cuando se coloca una sustancia (un dieléctrico) entre las placas, se polariza debido a los siguientes efectos:

- 1.- El campo eléctrico de las placas tiende a orientar los dipolos permanentes del dieléctrico de manera que los extremos negativos de los momentos apunten hacia la placa con carga opuesta (Figura 3.7b).
- 2.- El campo eléctrico de las placas origina momentos dipolares inducidos  $\mu_{ind}$  estén orientados con los extremos negativos hacia la placa positiva

En un dieléctrico cuyas moléculas tienen un momento dipolar permanente igual a cero, la polarización por orientación (efecto 1) no se presenta. La polarización inducida (o por distorsión) (efecto 2) se presenta siempre.



**Figura 3.7** Orientación de las moléculas en un campo eléctrico

El mismo efecto de las placas metálicas, lo producen dos iones de signo contrario en disolución.

La propiedad de la constante dieléctrica (o permitividad relativa) de un dieléctrico está definida como:

$$\text{Constante dieléctrica} = \epsilon_r = \frac{E_0}{E}$$

**Ecuación 3.10**

$E_0$  y  $E$  son los campos eléctricos en el espacio entre las placas de un condensador cuando las placas están separadas por el vacío y por el dieléctrico respectivamente.

En líquidos polares,  $\epsilon$  disminuye a medida que aumenta la temperatura  $T$ . Debido al movimiento térmico al azar que hace disminuir la polarización por orientación. Para los líquidos no polares no existe polarización por orientación por ello solo varía ligeramente con la temperatura.

Puesto que las fuerzas intermoleculares son eléctricas, la constante dieléctrica de un disolvente influye en las constantes de equilibrio y en las velocidades de reacción.<sup>42</sup>

### 3.5. Clasificación de disolventes en términos de interacciones soluto-disolvente

Basado en la polaridad del disolvente y su capacidad para formar puentes de hidrógeno (Tabla 3.3), Parker<sup>43</sup> dividió a los disolventes en dos grupos de acuerdo a sus interacciones específicas con aniones y cationes a partir de resultados experimentales en reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular. Posteriormente, se adiciono otro tipo más a la clasificación inicial, estas tres modalidades se presentan a continuación:<sup>29</sup>

#### I. Disolventes apróticos polares

Presentan constante dieléctrica alta ( $\epsilon > 15$ ), momento dipolar alto ( $\mu > 8.3 \times 10^{-30}$ ), no son donadores de hidrógeno, sin embargo pueden presentar donación de par de electrones y fuerzas de van der Waals. Algunos ejemplos son: acetona, acetonitrilo, benzonitrilo, *N, N*-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, nitrometano, entre otros.

#### II. Disolventes próticos

Estos disolventes contienen átomos de hidrógeno unidos a elementos electronegativos, y son donadores de hidrógeno, son disolventes muy polares, además de solvatar por interacciones puente de hidrógeno. En esta clase de disolventes se encuentra el agua, amoníaco, alcoholes, ácidos carboxílicos y amidas primarias.

#### III. Disolventes apróticos apolares

Algunas características son constante dieléctrica baja ( $\epsilon < 15$ ), momento dipolar bajo ( $\mu < 8.3 \times 10^{-30}$ ) y no presentan la habilidad para actuar como donadores de puentes de hidrógeno, pero pueden interaccionar con el soluto por fuerzas de dispersión o inducción. Algunos de los disolventes son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, sus derivados halogenados, aminas terciarias y sulfuro de carbono.

**Tabla 3.3** Ejemplos de cada clasificación de disolventes

Disolvente	P. f. (°C)	P. e. (°C)	$\epsilon$	$\mu$ /( $10^{-30}$ Cm)	$\eta_D$
<b>DISOLVENTES APRÓTICOS POLARES</b>					
Acetona	-94.7	56.1	20.56	9.0	1.3587
Acetonitrilo	-43.8	81.6	35.94	11.8	1.3441
<i>N, N</i> - dimetilformamida	-60.4	153.0	36.71	10.8	1.4305
Dimetilsulfóxido	18.5	189.0	46.45	13.5	1.4793
Nitrometano	-28.55	101.2	35.94	11.9	1.3819
<b>DISOLVENTES PRÓTICOS</b>					
Agua	0.0	100.0	78.30	5.9	1.3330
Formamida	2.55	210.5	111.0	11.2	1.4475
Metanol	-97.7	64.5	32.66	5.7	1.3284
Isopropanol	-88.0	82.2	19.92	5.5	1.3772
Ácido acético	16.7	117.9	6.17 (20°C)	5.6	1.3719
<b>DISOLVENTES APRÓTICOS APOLARES</b>					
Benceno	5.5	80.1	2.27	0.0	1.5011
Tolueno	-95.0	110.6	2.38	1.0	1.4969
Sulfuro de carbono	-111.6	46.2	2.64 (20°C)	0.0	1.6275
Trietilamina	-114.7	88.9	2.42 (20°C)	2.9	1.4010
n-Pentano	-129.7	36.1	1.84 (20°C)	0.0	1.3575

Esta clasificación principalmente se obtuvo de datos experimentales, pues existen compuestos que no entran en estos tres grupos como: ésteres, éteres, aminas primarias y secundarias.

Su utilidad es debido al hecho de las propiedades sobresalientes que presentan los disolventes apróticos polares entre ellas su capacidad de solvatación.

Respecto a la aplicación que se les ha dado, se encuentran entre varios casos las reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular experimentalmente se encontró que, presentaban un mejor rendimiento con disolventes apróticos polares, ya que existe menor solvatación de los sustratos y por consiguiente mayor reactividad.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Generalidades

- Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte mediante el uso de una línea doble vacío/nitrógeno. Los disolventes fueron secados antes de ser usados.
- Los reactivos y agentes desecantes se adquirieron en la compañía Sigma-Aldrich.
- Los disolventes se adquirieron en la compañía Honey Well grado HPLC.

Dentro de los reactivos y agentes desecantes utilizados se encuentran:

- 1-fenilprop-2-en-1-ol, trietilsilano, acetona, hexano, diclorometano, dimero de cloro (1,5-ciclooctadieno) rodio (I).
- Los catalizadores a utilizar se sintetizaron de acuerdo al método publicado por nuestro grupo.<sup>1</sup>
- La sílica gel para cromatografía en columna utilizada tiene las siguientes especificaciones: MN Kieselgel 60, 0.063-0.2 mm / 70-230

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron de un equipo Varian 400 MHz. de la USAI en la Facultad de Química de la UNAM, utilizando cloroformo deuterado como disolvente y TMS como referencia interna.

## 4.2. Secado de disolventes

Dado que el objetivo del trabajo es estudiar el efecto del disolvente, se estableció el uso de disolventes secos para evitar interferencias ajenas al sistema, por ello los disolventes empleados se secaron previamente a su utilización. Los agentes desecantes y los métodos de secado para cada disolvente, se utilizaron de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>44</sup> (Tabla 4.1). En general, se utilizó reflujo con el agente desecante durante 2 horas y posteriormente se destiló el disolvente; en el caso particular del sodio metálico como desecante; se empleó benzofenona como indicador ya que si el disolvente está libre de agua, el sodio puede reducir a la benzofenona formando el radical correspondiente de coloración azul.

**Tabla 4.1** Disolventes utilizados.<sup>44</sup>

DISOLVENTE	DESECANTE
BENCENO TOLUENO	Na
ACETATO DE ETILO ACETONITRILLO DIMETILFORMAMIDA ISOPROPANOL METANOL	CaH <sub>2</sub>
BUTANOL	Mg/I

### 4.3. Reacciones catalíticas

La reacción de hidrosililación que se estudio fue la de 1-fenilprop-2-en-1-ol con trietilsilano en diferentes disolventes realizándose en dos series.

Serie 1. Utilizando el catalizador con grupo fluorado como aceptor de hidrógeno.

Serie 2. Utilizando el catalizador sin grupo fluorado, experimentos control.

Todo se llevo bajo atmósfera inerte, en agitación y calentamiento durante 48h en un baño de arena a una temperatura de 90°C.

Se utilizaron 8 disolventes para cada serie propuesta (Tabla 4.2 ), cada una se llevo a cabo por triplicado para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

**Tabla 4.2** Disolventes empleados

<b>DI SOLVENTE</b>
BENCENO
TOLUENO
ACETATO DE ETILO
METANOL
BUTANOL
I SOPROPANOL
DMF
ACETONI TRI LO

El procedimiento seguido en cada reacción fue el siguiente, a un matraz Schlenk se añadió disolvente, 1-fenilprop-2-en-1-ol y trietilsilano. Posteriormente se agregó el catalizador y disolvente hasta completar un volumen de 10mL.

En la tabla 4.3 se muestran las cantidades empleadas

**Tabla 4.3** Cantidades utilizadas

	<b>SERIE 1</b>	<b>SERIE 2</b>
1-fenilprop-2-en-1-ol (moles)	$2.78 \times 10^{-3}$	$3.70 \times 10^{-3}$
Trietilsilano (moles)	$2.78 \times 10^{-3}$	$3.70 \times 10^{-3}$
Catalizador (moles)	$2.78 \times 10^{-5}$	$3.70 \times 10^{-5}$

Al concluir el tiempo se tomó una muestra de 0.1 mL aproximadamente para su análisis mediante resonancia magnética nuclear de protón.

Por otra parte, la mezcla de reacción se concentró y pasó por columna en sílica gel para separar los productos del catalizador.

Las series 1 y 2 se realizaron por triplicado para cada disolvente. Y al obtener los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , se localizan los productos de la reacción y materia prima para calcular proporciones y rendimiento de cada reacción.

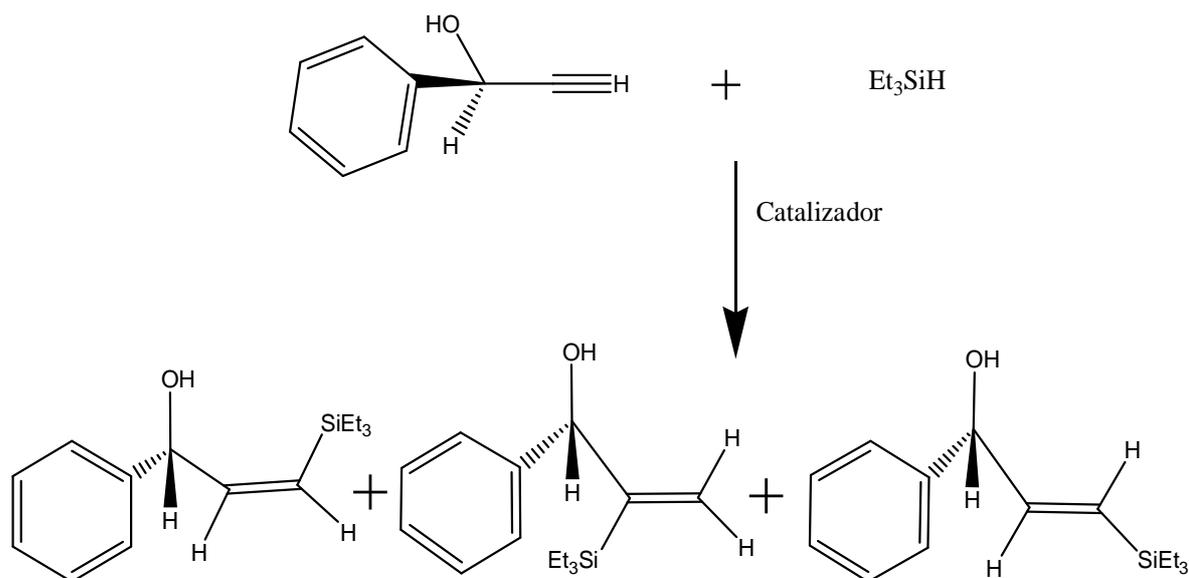
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Reacción general

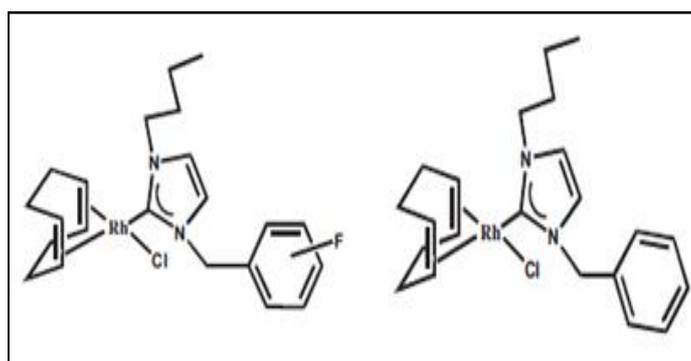
La reacción de hidrosililación que se estudió se presenta en la ecuación 6.1, en ella participan como sustratos el alcohol 1-fenilprop-2-en-1-ol y trietilsilano, los experimentos realizados fueron organizados en dos series:

Serie 1. Reacción descrita en la ecuación 5.1 utilizando como catalizador un compuesto de rodio (I) con un ligante carbeno *N*-heterocíclico funcionalizado con un grupo fluorado propuesto como grupo de reconocimiento molecular, aceptor de hidrógeno.

Serie 2. Reacción de hidrosililación expresada en la ecuación 5.1 utilizando como catalizador un complejo de rodio (I) con un ligante carbeno *N*-heterocíclico no funcionalizado pero con estructura similar al funcionalizado con el propósito de que funcione como control de los experimentos.



Ecuación 5.1



**Figura 5.1** Catalizadores de rodio (I) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos

Para cumplir con los objetivos propuestos, la reacción se llevo a cabo en varios disolventes con diferentes propiedades, éstos son listados en la tabla 5.1

**Tabla 5.1** Propiedades de los disolventes.<sup>27</sup>

DI SOLVENTE	DONADOR/ACEPTOR	CONSTANTE DI ELECTRI CA	MOMENTO DI POLAR (x10 <sup>-28</sup> ) Debye	pKa
TOLUENO	DH	2.38	2.99	43
BENCENO	DH	2.27	0.00	43
METANOL	DH	32.66	17.08	15.5
BUTANOL	DH	17.51	17.38	16
I SOPROPANOL	DH	19.92	16.48	17.1
ACETONI TRI LO	AH	35.94	35.37	25
DMF	AH	36.71	32.37	30
ACETATO DE ETI LO	AH	6.02	18.28	25

El método general empleado en cada una de las reacciones fue atmósfera inerte utilizando la técnica Schlenck. Las reacciones se mantuvieron en agitación y calentamiento a 90°C por un período de 48h. Transcurrido este tiempo, se tomó una muestra de la mezcla de reacción para su análisis por resonancia magnética nuclear para evaluar el rendimiento de la reacción.

Posteriormente, los productos son separados del medio de reacción por cromatografía obteniendo aceites incoloros, los cuales fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear apoyados en lo reportado en la literatura<sup>8</sup>.

## 5.2 Análisis de productos

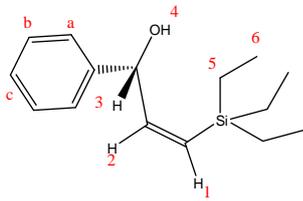
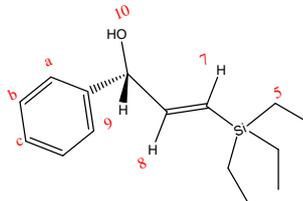
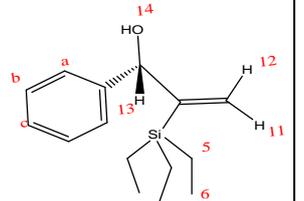
El desarrollo de esta sección está basado en los espectros de resonancia magnética nuclear de protón obtenidos en cada reacción catalítica, con la finalidad de determinar la relación de productos y evaluar el rendimiento de la reacción.

Para describir lo antes mencionado se tomará como ejemplo el análisis de una reacción a 48 h. utilizando metanol como disolvente.

De acuerdo a la literatura,<sup>8,9</sup> a partir de la reacción estudiada los tres posibles productos son los isómeros *Z*, *E* y *gem*.

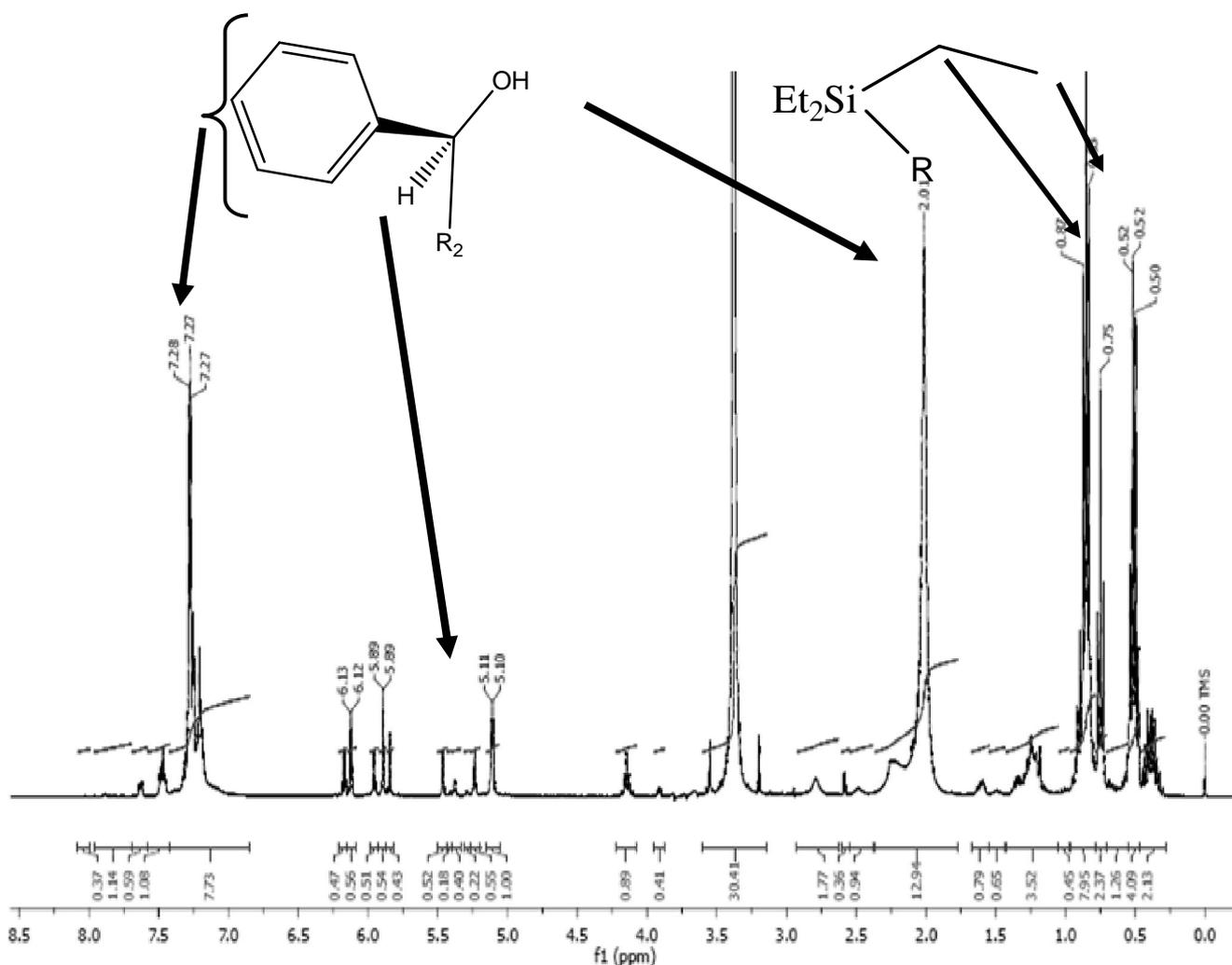
En la tabla 5.2 se muestran los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento reportados por Ojima y colaboradores<sup>8</sup>, que utilizamos para comparar e identificar los isómeros obtenidos en nuestra experimentación.

**Tabla 5.2** Desplazamientos de RMN para los productos reportados por Ojima y colaboradores<sup>8</sup>

Desplazamiento de señales (ppm)	<i>Z</i>  ( <i>Z</i> )-1-(triethylsilyl)-3-phenyl-1-propen-3-ol	<i>E</i>  ( <i>E</i> )-1-(triethylsilyl)-3-phenyl-1-propen-3-ol	<i>gem</i>  2-(triethylsilyl)-3-phenyl-1-propen-3-ol
Protón 1, 7 y 11	5.70 (dd, J=13.9, 0.7 Hz.)	5.94 (dd, J=19.1, 1.3 Hz.)	5.53 (dd, J=2.6, 1.3 Hz.)
Protón 2, 8 y 12	6.52 (dd, J=13.9, 8.9 Hz.)	6.22 (dd, J=19.1, 5.0 Hz.)	6.0 (dd, J=2.6, 1.6 Hz.)
Protón 3, 9 y 13	5.18 (dd, J=5.0, 1.3 Hz.)		
Protón 4, 10 y 14	2.05		
Protón 5	0.58 (q, J=7.9 Hz.)		
Protón 6	0.93 (t, J=7.9 Hz.)		
Protones a, b y c	7.24-7.35 (m)		

dd=doble de doble, q=cuarteto, t=tripleto y m=múltiple

Con los datos anteriores, y el análisis para cada reacción se localizaron los desplazamientos de los espectros obtenidos experimentalmente.



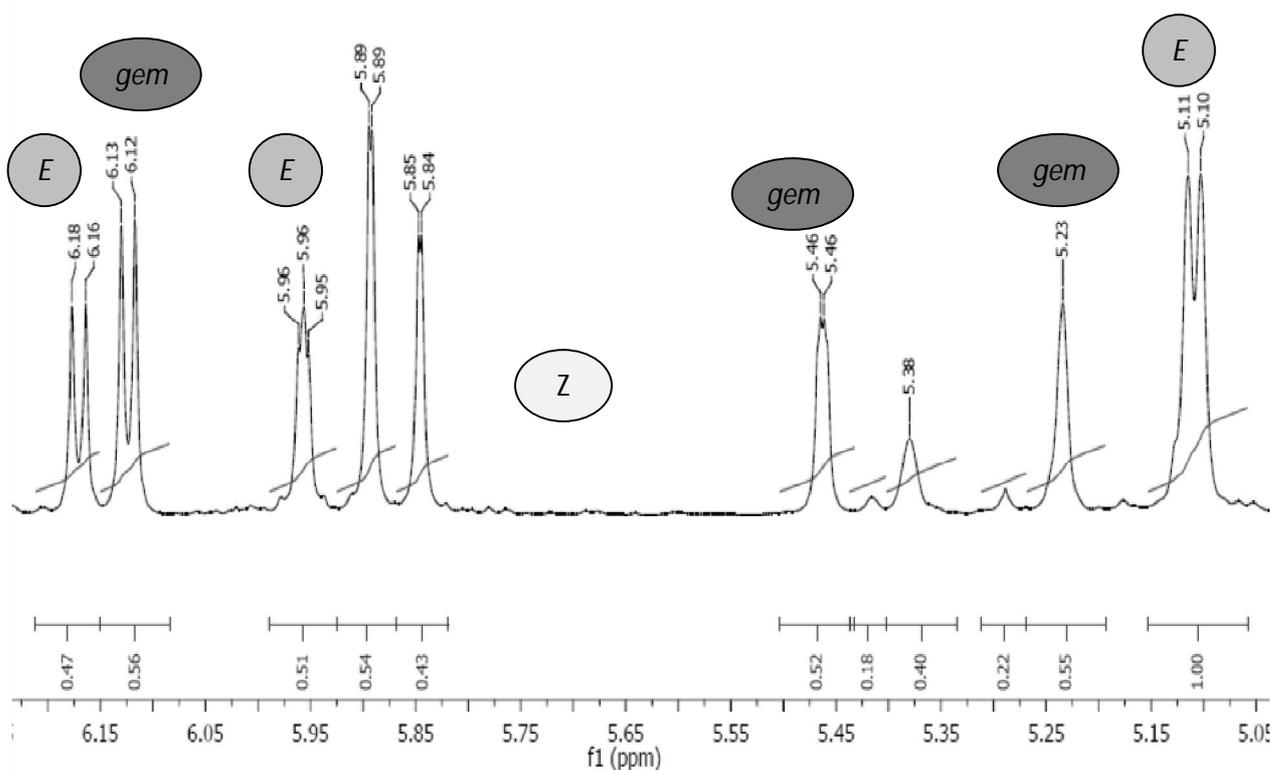
**Figura 5.2** RMN  $^1\text{H}$  para los productos de hidrosililación en metanol como disolvente al término de reacción

En la figura 5.2 tenemos un espectro de la reacción que se estudió. Los desplazamientos químicos en el intervalo de 0.25-1.0 ppm pertenecen al trietilsilil y no son muy diferentes para cada isómero, es por eso que las señales no están bien definidas y se traslapan.

En 2.05 ppm aparece el hidrógeno del grupo hidroxilo, luego se encuentran las señales para el hidrógeno unido al carbono donde se encuentra el grupo hidroxilo para cada isómero.

Y finalmente se encuentran las señales que corresponden a los hidrógenos del anillo aromático en 7.24-7.35 ppm, éstas señales aparecen traslapadas para los diferentes compuestos.

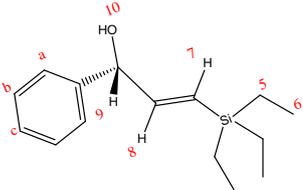
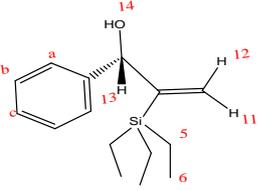
Las señales que marcan la diferencia en cada isómero son las que corresponden a hidrógenos vinílicos como se puede observar en la figura 5.3, la cual es una ampliación de la figura 5.2 en el intervalo que va de 5.0 a 6.20 ppm, donde se localizan los productos, los cuales son el isómero *E* y *gem*.



**Figura 5.3** Localización de productos en la reacción de hidrosililación con metanol como disolvente en RMN  $^1\text{H}$

A continuación se muestran los desplazamientos obtenidos para cada isómero (Tabla 5.3), la confirmación de éstas señales ya se llevo a cabo por nuestro grupo de investigación<sup>45</sup>, a través de espectroscopia de correlación.

**Tabla 5.3** Desplazamientos de RMN para los productos obtenidos

Desplazamiento de señales (ppm)	<i>E</i>  ( <i>E</i> )-1-(triethylsilyl)-3-phenyl-1-propen-3-ol	<i>gem</i>  2-(triethylsilyl)-3-phenyl-1-propen-3-ol
Protón 7 y 11	5.95 (dd)	5.46 (dd)
Protón 8 y 12	6.18 (dd)	6.12 (dd)
Protón 9 y 13	5.10 (dd)	5.23 (dd)
Protón 10 y 14	2.05	
Protón 5	0.29 a 0.58 (q)	
Protón 6	0.7 a 0.95 (t)	
Protones a, b y c	7.24-7.35 (m)	

dd=doble de doble, q=cuarteto, t=tripleto y m=múltiple

Para conocer la proporción (Tabla 5.4) de cada isómero y el rendimiento, partiendo de las integrales en el espectro se tomó como referencia el pico que integra para el protón 13, que pertenece al isómero *gem*, asignando el valor numérico de uno, esta señal tiene un desplazamiento químico de 5.23 ppm, y con base a ésta se calcula la proporción del isómero *E* utilizando la integral del protón 9, es importante señalar que las integrales del *E* son el doble que *gem*.

Posteriormente con la materia prima en 5.37 ppm calculamos el rendimiento.

**Tabla 5.4** Proporción para cada producto en la reacción de hidrosililación

	<i>gem</i>	<i>E</i>	Rendimiento
Integral obtenida del espectro	0.55	1.0	79.44 %
Proporción	1	1.82	

Al evaluar las señales de los hidrógenos del trietilsilil, se obtuvo que las cantidades corresponden únicamente a los productos obtenidos y materia prima remanente, por tanto se deduce que no hay más isómeros presentes.

### 5.3 Análisis global

Como resultado de las series realizadas en diferentes disolventes por triplicado y el análisis de los productos, en la tabla 5.5 se muestran los resultados para cada disolvente, los datos registrados son el promedio de los tres experimentos y el rendimiento presenta desviación estándar. Éste último refleja la reproducibilidad de los experimentos.

**Tabla 5.5** Resultados de la reacción de hidrosililación

DI SOLVENTE	CATALIZADOR	<i>E: gem</i>	RENDIMIENTO (%)
TOLUENO	Serie 1	3.21: 1	93.55±0.75
	Serie 2	2.97: 1	92.06±0.75
BENCENO	Serie 1	2.96: 1	93.00±1.72
	Serie 2	2.46: 1	87.73±4.31
BUTANOL	Serie 1	1.96: 1	83.48± 1.42
	Serie 2	1.61: 1	81.35±1.65
ISOPROPANOL	Serie 1	2.75: 1	87.91±2.69
	Serie 2	2.73: 1	87.51±3.96
METANOL	Serie 1	1.88: 1	93.15±11.87
	Serie 2	4.00 : 1	95.47±4.67
DMF	Serie 1	1.17: 1	75.60±12.39
	Serie 2	1.56: 1	82.07±0.76
ACETONITRILLO	Serie 1	1.88: 1	56.59±3.46
	Serie 2	2.76: 1	97.19±3.97
ACETATO DE ETILO	Serie 1	1.93: 1	91.17±0.44
	Serie 2	2.53: 1	91.28±1.83

Para analizar el efecto del disolvente, se utilizaran las clasificaciones explicadas en antecedentes por propiedades físicas, aceptor y donador de hidrógeno. En la tabla 5.1 los que presentan menor constante dieléctrica y momento dipolar son: benceno y tolueno; lo que indica que las moléculas con momentos dipolares bajos y las interacciones intermoleculares derivadas de esta propiedad se ven más favorecidas cuando se utiliza el catalizador con grupo de reconocimiento (serie1) ya que está diseñado para que se den las interacciones puente de hidrógeno, en la tabla 5.5 las proporciones y rendimiento son mayores en el catalizador fluorado.

Sin embargo, para el acetato de etilo su rendimiento y proporción se ve disminuida con el catalizador que posee el grupo de reconocimiento, debido a que este disolvente presenta la propiedad de ser un aceptor de hidrógeno y por lo tanto no contribuiría a interacciones puentes de hidrógeno en la serie 1.

Por otro lado tenemos a los disolventes que presentan valores de momento dipolar y constante dieléctrica altos, los cuales son acetonitrilo y DMF, se sabe que de la propiedad de momento dipolar derivan las interacciones que se den, en nuestro caso los puentes de hidrógeno. Sin embargo estos disolventes no son donadores de hidrógeno, pueden actuar como donadores de pares de electrones de acuerdo a la clasificación disolvente-soluto, pero con el catalizador de reconocimiento molecular estas interacciones no son favorecidas, además de presentar una constante dieléctrica con la cual existen una mayor separación de cargas disminuyendo la posibilidad de interacciones ligante-sustrato, esto se observa en la tabla 5.5 donde el catalizador control presenta un mejor rendimiento y selectividad.

Los disolventes con valores medios respecto a momento dipolar y constante dieléctrica son los alcoholes metanol, butanol e isopropanol, además son donadores de hidrógeno, en la reacción con grupo de reconocimiento (serie1) se pueden favorecer las interacciones puente de hidrógeno, en la tabla 5.5 el butanol e isopropanol presentan un buen rendimiento y proporción en la serie 1, sin embargo con el metanol el rendimiento y proporción se ve disminuido, esto puede deberse a que presenta una constante dieléctrica muy alta y con ello la separación de cargas pudiera estar impidiendo que se den las interacciones puente de hidrógeno ligante-sustrato.

Es importante destacar el comportamiento del butanol ya que se asemeja al del benceno y tolueno, además su valor de constante dieléctrica es el más bajo en este grupo, favoreciendo las interacciones para la serie 1.

Se ha observado que las propiedades como momento dipolar y constante dieléctrica influyen en las interacciones intermoleculares y separación de cargas respectivamente, es importante señalar que la propiedad de donador de hidrógeno con el catalizador que presenta grupo de reconocimiento se favorecen las interacciones puente de hidrógeno ya que en la tabla 5.6 aquellos disolventes que presentan propiedades donadoras de hidrógeno y con base en los resultados podemos ver que existe una mayor selectividad y rendimiento con la serie que presenta el grupo de reconocimiento.

**Tabla 5.6** Propiedades donadoras yceptoras

<b>DI SOLVENTES</b>		
<b>Donadores de hidrógeno</b>	<b>Aceptores de hidrógeno</b>	<b>Donadores de par de electrones</b>
TOLUENO BENCENO METANOL BUTANOL ISOPROPANOL	ACETATO DE ETILO	ACETONITRILLO  DMF

De acuerdo a la clasificación de disolventes con interacciones soluto-disolvente, en donde la capacidad donadora o aceptora de hidrógeno se toma en cuenta en esta clasificación, los alcoholes son considerados disolventes próticos, presentan buena solvatación a través de puentes de hidrógeno. Y para la serie 1 la reacción se lleva a cabo de manera satisfactoria, pero el metanol no cumple con la tendencia de los alcoholes estudiados debido a que la separación de cargas es mayor y las interacciones no se ven favorecidas.

Por otro lado, están el benceno y tolueno que son considerados disolventes apróticos apolares, la intensidad en los puentes de hidrógeno no es elevada sin embargo en la serie 1 el rendimiento es mayor comparado con la serie 2, la solvatación es menor a diferencia de los alcoholes, los resultados experimentales muestran que también se dan interacciones ligante-sustrato.

Finalmente se encuentran el acetato de etilo, acetonitrilo y dimetilformamida considerados disolventes apróticos polares tal vez no presenten puentes de hidrógeno, debido a que pueden actuar como donadores de par de electrones, y por ello la serie 1 presenta rendimiento y selectividad baja ya que su objetivo es favorecer puentes de hidrógeno, al no existir un donador–aceptor la interacción no se lleva a cabo.

## 6. CONCLUSIONES

A partir de la reacción catalítica de 1 fenilpro-2-en-1-ol y trietilsilano, los disolventes donadores de hidrógeno favorecen las interacciones puente de hidrógeno ya que se observa un incremento en rendimiento y selectividad con el catalizador fluorado (serie 1).

Cada disolvente presenta un determinado comportamiento, respecto a las interacciones deseadas, observándose la contribución de propiedades como momento dipolar y constante dieléctrica.

El momento dipolar influye en el tipo e intensidad de las interacciones intermoleculares (ligante-sustrato), reflejadas en el rendimiento y selectividad de la reacción.

Los valores de constante dieléctrica altos disminuyen las interacciones puentes de hidrógeno.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Rivera G., Elizalde O., Roa G., Montiel I., Bernès S. *Journal Organometallic Chemistry*, **2012**, 699, 82-86.
2. Steinbeck M., Frey G. D., Schoeller W. W., Hermann W. A. *Journal Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 3945-3954.
3. Gil W., Trzeciak A.M. *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 255, 473-483.
4. Bazinet P., Ong T.G., O'Brien J. S., Lavoie N., Bell E., Yap G., Korobkov I., Richerson D. *Organometallics*, **2007**, 26, 2885-2890.
5. Pruchnik F. P. *Organometallic Chemistry of Transition Elements*, Ed. Plenum Press, New York, **1990**.
6. Wanzlick H. W., Fjedor E., Jerg K.H. *Chem. Ber.*, **1963**, 96, 1207-1210.
7. Lynam J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 831-835.
8. Ojima I., Clos N., Donovan R.J., Ingallina P. *Organometallics*, **1990**, 9, 3127-3133
9. Takeuchi R., Nitta S., Watanabe D. J. *The Journal of Organic Chemistry*, **1995**, 60, 3045-3051
10. Marciniak B. *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 2374-2390
11. Hellman Samuel H. *Chemistry Reviews*, **1997**, 97, 1231-1734
12. Lehn J. M. *Supramolecular Chemistry, concepts and Perspectives*, VCH, New York, **1995**.
13. Guha S., Drew M.G. B., Banerjee A., *Crystal growth and design*, **2010**, 10, 4716-4721.
14. Natale D., Mareque-Rivas J.C., *Chem. Comm.*, **2008**, 425-437.
15. Frémont de P., Marion N., Nolan S. P. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 862-892.
16. Arduengo III A.J., Harlow R.L., Kline M. *Journal American Chemistry Society*, **1991**, 113, 361-363
17. Ritter T., Day M.W., Grubbs R.H. *Journal American Chemistry Society*, **2006**, 11768-11769

18. Voutchkova A.M., Appelhans L.N., Chianese A.R., Crabtree R.H. *Journal American Chemistry Society*, **2005**, 127, 17624-17625
19. Fürstner A., Seidel G., Kremsow D., Lehmann C.W. *Organometallics*, **2002**, 22, 907-909
20. Garrison J.C., Wiley J.Y. *Chemistry Reviews*, **2005**, 105, 3978-4008
21. Schumann H., Gottfredsen J., Glanz M., Dechert S., Demtschuq J. *Journal Organometallics Chemistry*, **2001**, 617/618, 588-600
22. Marciniak, B. *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, **1992**.
23. Sommer, L.H., Pietrusza, E.W., Whitmore, F.C. *Journal American Chemistry Society*, **1947**, 69, 188.
24. Burkhard, C.A., Krieble, R.H. *Journal American Chemistry Society*, **1947**, 69, 2687-2689.
25. Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R., Finke R.G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books Hill Valley, California, **1987**
26. Gupta B.D., Eliosot A.J. *Basic Organometallic Chemistry*, Universities Press, India, **2010**.
27. Kopping, B., Chatgililoglu, C., Zehnder M., y Giese, B. *Journal Organic Chemistry*, **1992**, 57, 3994-4000
28. Riddick J.A., Sakaro T. K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry*, fourth edition, Wiley Interscience, New York, **1986**.
29. Cook J.L., Hunter C.A., Low C.M.R., Perez V.A., Vinter J.G. *Angew Chemistry Int. Ed.*, **2007**, 46, 3706-3709
30. Reichardt C. *Solvents and solvents effects in organic Chemistry*, second edition, VCH, New York, **1990**.
31. Fox M.A., Whitsell J.K. *Core Organic Chemistry*, Jonas and Bartlett Publishers, USA, **1997**.
32. Campos J., Gomez J.A. *Ideas Básicas de Química Orgánica*, Grupo Anaya, Madrid, **2004**.
33. Gutierrez R. E., *Química*, Reverté, España, **1985**.
34. Moore J.W., Sranitski C.L., Jurs P.C. *Chemistry the molecular science*, second edition, Thomson Books/Cole, Canada, **2005**.

35. Gutsche C.D., Pasto D.J. *Fundamentos de química orgánica*, Reverté, España, **1979**.
36. Bilgley D.B., Talbot R.J. *Introduction to organic chemistry*, Elsevier Publishing Company Limited, Gran Bretaña, **1969**.
37. Hill J.W., Colb D.K. *Química para el nuevo milenio*, octava edición, Prentice Hall Hispanoamericana, México, **1999**.
38. Freeman W.H. *Química un proyecto de la ACS*, Reverté, Madrid, **2007**.
39. Kotz J.C., Treichel P.M., Weaver G.C., *Química y reactividad química*, sexta edición, Thomson, España, **2005**.
40. De la Torre F.J., Escobar A. *El mundo de la física 2*, Progreso S.A. de C.V., México, **2005**.
41. Glasstone S. *Tratado de Química Física*, séptima edición, Aguilar, Madrid, **1979**.
42. Levine I.N. *Fisicoquímica*, quinta edición, Mc Graw Hill, Vol. 2, España, **2004**.
43. Parker A. J. *Chemical Reviews*, **1969**, 69, 1-32.
44. Perrin D. Armarego W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, third edition, Pergamon Press, New York, **1988**.
45. Elizalde O., *Hidrosililación de 1-fenilprop-2-en-1-ol catalizada con complejos de Rh (I) con carbenos N-heterocíclicos fluorados*, México, **2011**, presentada en FES Cuautitlán para obtener el grado de químico.