



Universidad Nacional Autónoma de México

*Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán*

Efecto del disolvente en la hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno con catalizadores de rodio (I) catiónicos con ligantes carbeno *N*-heterocíclico.

TESIS Y EXAMEN PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

CARLOS RODOLFO LEYVA JIMÉNEZ

ASESOR: Dra. MARÍA GUILLERMINA RIVERA MARTÍNEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2016



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Efecto del disolvente en la hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno con catalizadores de rodio (I) catiónicos con ligantes carbeno N-heterocíclico.

Que presenta el pasante: **Carlos Rodolfo Leyva Jiménez**

Con número de cuenta: **407015520** para obtener el Título de la carrera: Licenciatura 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 HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de Enero de 2016.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. José Guillermo Penieres Carrillo	
<b>VOCAL</b>	Dra. María Inés Nicolás Vázquez	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. María Guillermina Rivera Martínez	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dr. Alejandro Solano Peralta	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127)

IHM/cga\*

## AGRADECIMIENTOS

A mi esposa (**Anahí**) por todas esas veces que me animó cuando caí y que hasta la fecha sigue a mi lado compartiendo triunfos y fracasos.

A mis hijos (**Carlitos y Suri**) que son y serán una gran motivación para poder obtener logros como este. Que le sirva como ejemplo para lograr lo que se propongan.

A mi padre (**Javier**) que me impulsó a ser una gran persona y que me ha acompañado en los momentos buenos y malos de esta vida.

A mi abuelita (**Rufina**) que siempre me ha cuidado y apoyado.

A mi mamá (**Teresa**) que me cuidó y apoyó en la primera etapa de mi vida y parte de mi trayectoria escolar.

A toda **mi familia** que a lo largo de mi vida me dieron parte de su buena vibra y consejos para seguir adelante.

A mis **amig@s** y personas que me brindaron cariño y apoyo en toda mi trayectoria escolar, en especial aquellos con los que compartí la maravillosa experiencia de la Universidad (Daniel, Edmar, Heriberto, Pancho, Rebeca, Juanito, Darinka, Eleni, la generación 34 de Química y todos mis compañeros químicos).

A aquellos profesores que se preocuparon y empeñaron por que aprendiera y me formara como un buen profesionalista.

A mi asesora y amiga la **Dra. María Guillermina Rivera Martínez** por su apoyo, sus enseñanzas, su exigencia, su paciencia (en especial) y su esmero para que este trabajo se realizara.

A la **Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán** y la **Universidad Nacional Autónoma de México** por permitirme siempre sentirme en casa, por el orgullo de ser parte de la máxima casa de estudios y por darme la oportunidad de mantener en alto el nombre de ella.

Al proyecto PAPIIT IN 216814 por el apoyo financiero para realizar este proyecto.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b>	.....5
<b>Objetivo General</b>	.....9
<b>Objetivos Particulares</b>	.....9
<b>Hipótesis</b>	.....9
<b>1. Antecedentes</b>	.....10
1.1 Catálisis homogénea	.....11
1.2 Hidrosililación catalítica de alquenos	.....12
1.3 Los catalizadores	.....15
1.3.1 Carbenos	.....15
1.3.1.1 Carbenos Fischer y Shrock	.....17
1.3.1.2 Carbenos <i>N</i> -heterocíclicos	.....19
1.4 Los disolventes y su naturaleza	.....23
1.4.1 Constitución química	.....23
1.4.2 Constantes físicas	.....23
1.4.3 Comportamiento ácido-base	.....25
1.4.4 Interacciones soluto/disolvente	.....26
1.5. Interacciones moleculares	.....27
1.5.1 Interacciones intermoleculares	.....27
1.5.2 Importancia de las interacciones $\pi$ - $\pi$	.....29

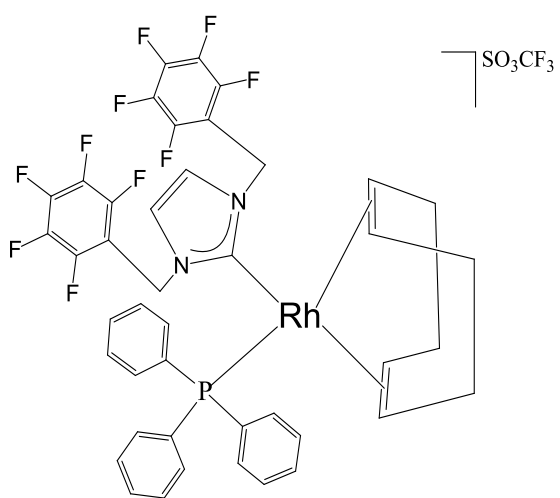
<b>2. Metodología</b>	32
2.1 Condiciones Generales	33
2.2 Desarrollo experimental	35
<b>3. Resultados y Discusión</b>	43
3.1 Productos obtenidos y caracterización	45
3.2 Selectividad en reacciones del efecto del catalizador	57
3.3 Efecto del disolvente	62
3.1.1 Reacciones con estireno	65
3.1.2 Reacciones con pentafluoroestireno	69
<b>4. Conclusiones</b>	73
<b>Bibliografía</b>	75

## Resumen

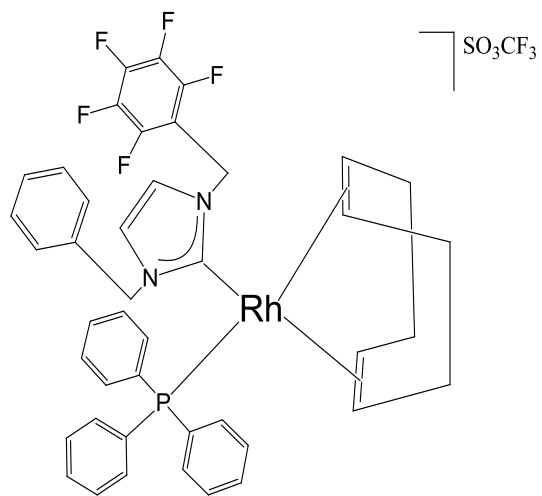
Como parte del proyecto "Reconocimiento molecular en catálisis", se realizó un estudio del efecto del disolvente que contribuyera a la determinación de factores que favorecen el reconocimiento molecular en catálisis. El trabajo experimental se desarrolló en el laboratorio de Química Inorgánica de la Unidad de Investigación Multidisciplinaria de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.

El diseño de los experimentos dio lugar a seleccionar dos catalizadores, uno con grupo fluorado y el otro con grupo no fluorado (IIIA y IVA, Figura A), para llevar a cabo la hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno en diferentes disolventes.

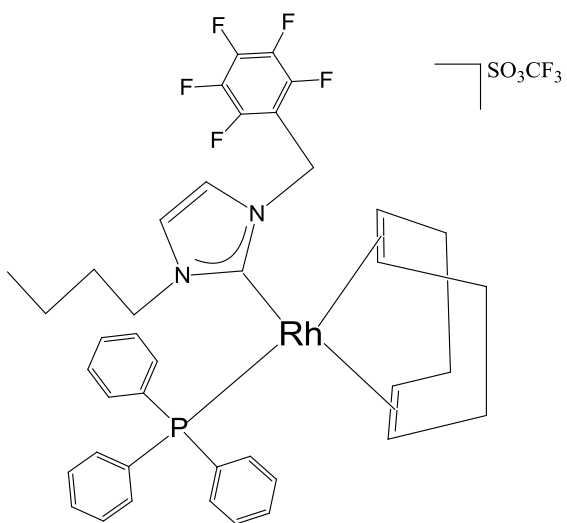
En primera instancia, se tomaron en cuenta las condiciones del sistema catalítico definidas en un trabajo previo al presente, desarrollado por nuestro grupo de investigación<sup>1</sup>. Éste consistió en el desarrollo de reacciones de hidrosililación catalítica de estireno y pentafluoroestireno utilizando una serie de cuatro catalizadores de la forma  $[\text{RhCOD}(\text{CNH})\text{PPh}_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$  (COD = 1,5-ciclooctadieno y CNH = carbeno *N*-heterocíclico), preparados *in situ* (Figura A) a partir de precursores catalíticos neutros (Figura B) sintetizados previamente por el mismo grupo de investigación.<sup>2</sup> A partir de estos experimentos se determinaron anteriormente los tiempos de reacción, la temperatura y el método de separación de productos; quedando pendiente el análisis de selectividad, el cual es evaluado en el presente trabajo.



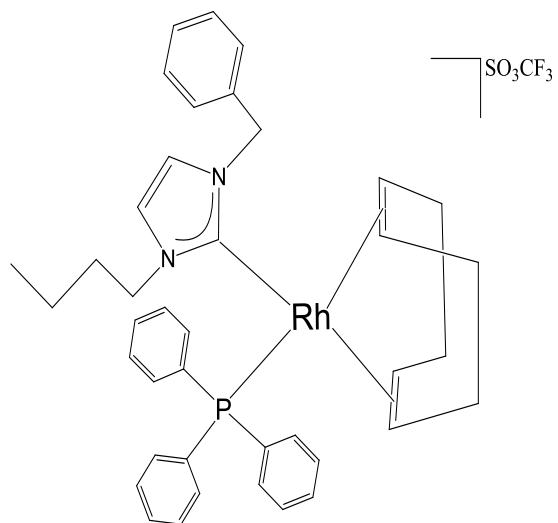
I A



II A



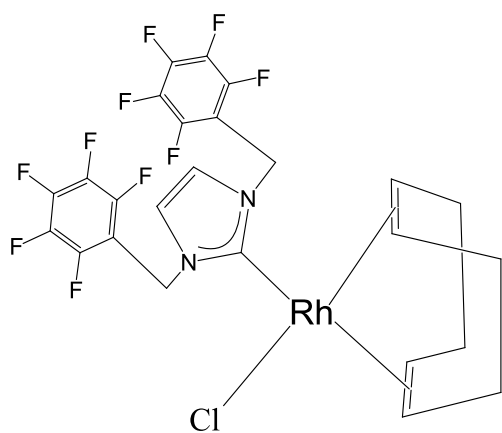
III A



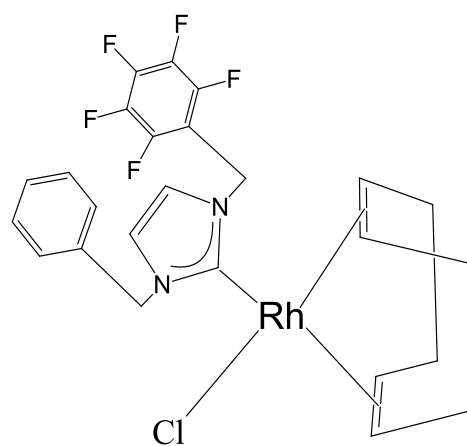
IV A

**Figura A. Catalizadores de Rh (I) en su forma iónica.**

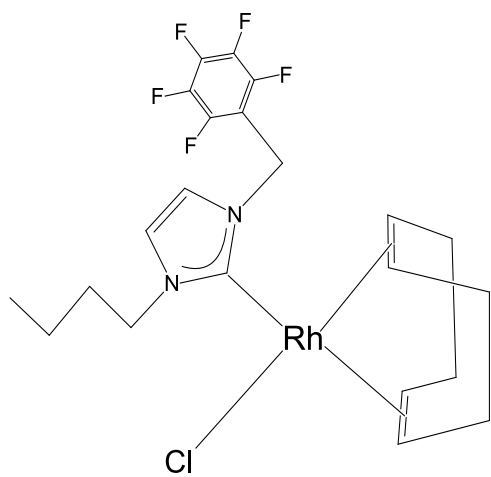




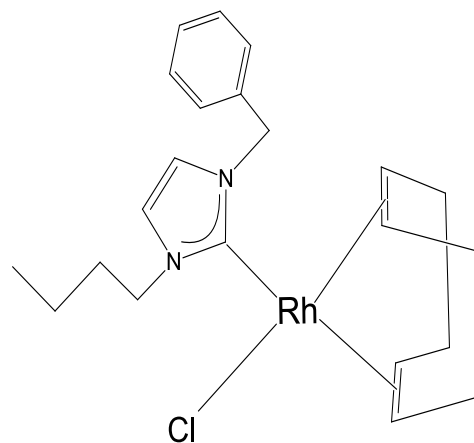
I



II



III



IV

**Figura B. Catalizadores de Rh (I) en su forma neutra.**

Dado que los resultados obtenidos en cuanto a actividad catalítica fueron satisfactorios, a partir de ellos, se definieron los sistemas a ser estudiados en la presente tesis para estudiar la influencia del disolvente en dos series de reacciones, utilizando únicamente los catalizadores IIIA y IVA, a los que nos referiremos como catalizador fluorado y no fluorado respectivamente:

1. Hidrosililación de estireno
  - a) Con catalizador fluorado
  - b) Con catalizador no fluorado
  
2. Hidrosililación de 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno
  - a) Con catalizador fluorado
  - b) Con catalizador no fluorado

De esta manera, se estudia el efecto del disolvente en la reacción de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno utilizando un catalizador iónico fluorado (III A) y otro no fluorado (IV A), preparados *in situ* (figura A) a partir de sus precursores neutros III y IV (figura B), utilizando las condiciones implementadas en un trabajo previo de nuestro grupo de investigación<sup>1</sup> y que se mencionan en la siguiente sección. Los disolventes a estudiar son: tetrahidrofurano (THF), tolueno, dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrilo y benceno.

## Objetivo General

- Evaluar la influencia del disolvente en las reacciones de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno con catalizadores de rodio (I) catiónicos con ligantes tipo carbeno *N*-heterocíclico, para contribuir al conocimiento de factores que favorezcan el reconocimiento molecular en catálisis.

## Objetivos Particulares

- Evaluar la selectividad de la reacción de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno catalizadas por cuatro complejos catiónicos de rodio con ligantes carbeno *N*-heterocíclico fluorados y uno no fluorado.
- Desarrollar experimentos con diferentes disolventes de reacciones de hidrosililación catalítica para evaluar la influencia del medio en el sistema.
- Separar y caracterizar los productos obtenidos en las reacciones mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN de  $^1\text{H}$ ) y cromatografía de gases-masas (CGM).
- Analizar los datos obtenidos para evaluar la actividad y selectividad catalítica en diversos disolventes.

## Hipótesis

- Si la polaridad del disolvente disminuye, se favorecerán las interacciones intermoleculares entre el catalizador y el disolvente, cambiando la selectividad en la reacción.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

## 1.1 Catálisis homogénea

Una reacción homogénea es aquella en que todas las sustancias que intervienen, incluido el catalizador forman una sola fase, lo que favorece que las interacciones entre las sustancias reaccionantes sean fuertes, además es más fácil caracterizar a los intermediarios en forma individual, contrario a lo que sucede en la contraparte heterogénea donde la velocidad de transformación es generalmente elevada y los venenos del catalizador son inofensivos.<sup>3</sup>

Una ventaja de los procesos con catálisis organometálica homogénea es que se entienden a nivel molecular y por tanto sirven de soporte para el desarrollo y la optimización de reacciones catalíticas. Otra ventaja esencial es la diversidad en el desarrollo de catalizadores, que se refleja en un gran número de metales y ligantes catalíticamente relevantes.<sup>4</sup>

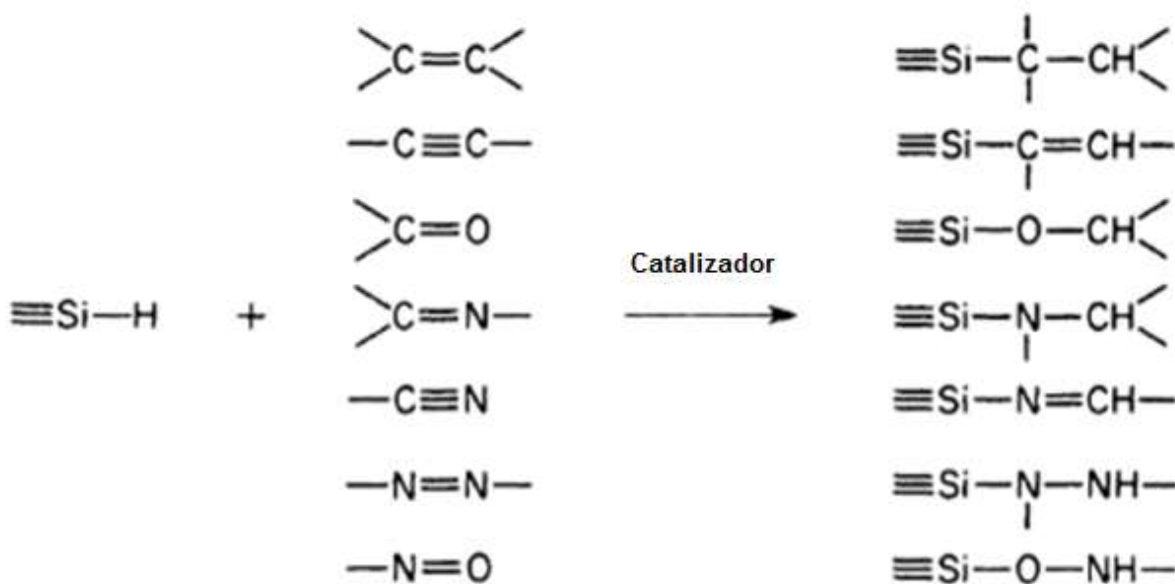
Un catalizador es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción tomando parte íntima en ella, pero sin llegar a ser un producto. El catalizador acelera la reacción al proporcionar una trayectoria alterna que tiene una energía de activación ( $E_a$ ) más baja, y es por tanto, una reacción más rápida.<sup>5</sup>

Muchos catalizadores organometálicos son compuestos con metales de transición y comúnmente la reacción se centra en el átomo metálico (ión), el cual tiene también ligantes que no siempre están involucrados directamente en la catálisis (ligantes espectadores). Estos ligantes pueden variar para hacer cambios electrónicos y/o estéricos en una reacción, lo cual es importante para la optimización catalítica con respecto a su actividad, selectividad y estabilidad.

Una catálisis es llamada selectiva cuando preferencialmente cataliza únicamente una de varias reacciones posibles entre reactivos. Si la selectividad se relaciona con la estereoquímica entre los reactivos y productos se refiere a que las reacciones o catálisis son *estereoselectivas*, las cuales pueden clasificarse en forma más precisa como diastereoselectivas o enantioselectivas. Si la reacción involucra la formación de regioisómeros, pero forma uno preferencial, es una reacción *regioselectiva*. Si el sustrato presenta varios grupos funcionales pero solo uno es transformado en la reacción, la reacción es llamada *quimioselectiva*.<sup>4</sup>

## 1.2 Hidrosililación catalítica de alquenos

La hidrosililación es un término que describe las reacciones de adición de un silano a enlaces múltiples como carbono-carbono, carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, nitrógeno-nitrógeno, nitrógeno-oxígeno, entre otros; mediante el rompimiento del enlace silicio-hidrógeno y que pueden ocurrir de diferentes formas (Reacción 1.0) y regularmente es catalizada por complejos con algunos metales de transición.<sup>6,7</sup>



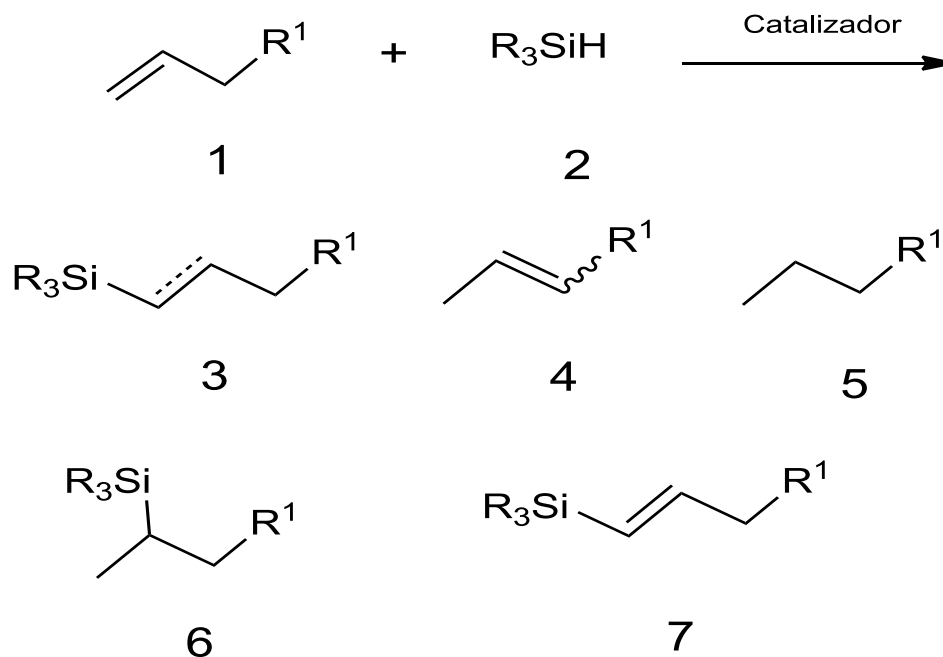
Reacción 1.0.

La hidrosililación es una reacción organometálica ampliamente usada en la industria para la producción de compuestos de silicio que se emplean como adhesivos, aglutinantes, como agentes de acoplamiento, formación de polímeros y, a nivel comercial, en la síntesis de monómeros que contengan silicio, los cuales pueden utilizarse en la obtención doméstica de silicona. A nivel laboratorio permite la síntesis de una gran diversidad de compuestos con enlaces silicio-carbono que tienen gran versatilidad en síntesis orgánica (Figura 1.0).<sup>8,9</sup>

La sililación deshidrogenativa de alquenos es una alternativa muy útil a la hidrosililación de alquenos, una reacción donde existen problemas regio y estereoquímicos. Regularmente compete con la hidrosililación de alquenos bajo ciertas condiciones de reacción, obteniendo así una mezcla de los productos de ambas reacciones.

El exceso de estireno, el aumento de temperatura y un gran efecto estérico y/o electrónico del hidrosilano es esencial para la selectividad del producto de sililación deshidrogenativa.<sup>10</sup>

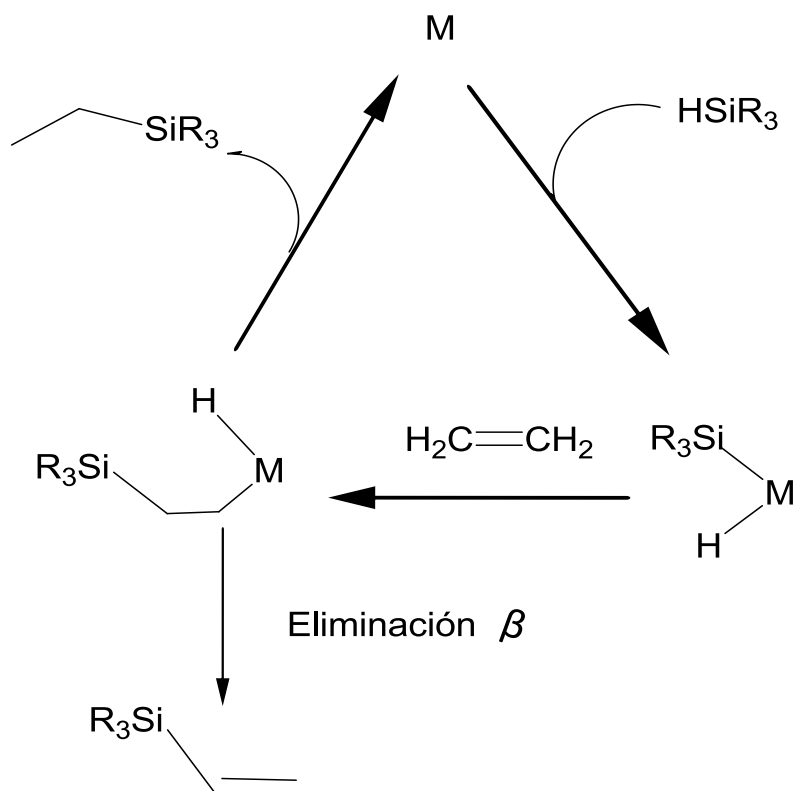
Con base a lo anterior, tenemos una gama amplia de productos posibles en la reacción de hidrosililación (Reacción 1.1).<sup>11</sup>



**Reacción 1.1**

La cantidad de cada producto obtenido depende del catalizador y de la naturaleza de R y R', pero la forma lineal tiende a predominar. El compuesto vinílico insaturado RCH=CHSiR'<sub>3</sub>, es otro producto que se obtiene a pesar de que suele ser minoritario, al cual se le llama producto de sililación deshidrogenativa y puede ser explicado con un mecanismo alterno al propuesto por Chalk-Harrod para la hidrosilación de alquenos,<sup>8</sup> donde el alqueno se inserta primeramente en el enlace M-Si y por medio de la eliminación-β del intermedio alquílico genera directamente el

vinilsilano (Esquema 1.2). Como en el caso de la hidrogenación, suele observarse la adición *syn*. Se ha propuesto que la adición *anti* se debe a la isomerización del intermediario metalvinilo.<sup>8</sup>



**Esquema 1.2.**

Los complejos de rodio son conocidos por su eficiencia en catálisis para la hidrosililación de alquenos y se ha determinado que la forma catiónica del complejo presenta una mejor eficiencia en cuanto a alta regio-estereoselectividad en hidrosililación de alquenos y alquinos. Se sabe que los factores para poder determinar la selectividad de la reacción son muy variados e importantes.<sup>12, 9</sup>



## 1.3 Los catalizadores

Los catalizadores de tipo organometálico con fórmula general  $[\text{RhCOD}(\text{CNH})\text{PPh}_3]\text{SO}_3\text{CF}_3$  constan de un metal central que es rodio, Rh (I), el cual es un metal de transición que tiene coordinado de la forma  $\eta^4$  al 1,5 ciclooctadieno (COD) y por otro lado tiene dos ligandos neutros, uno es trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) y el otro es un carbeno *N*-heterocíclico (CNH) (Figura 1.0). Estas características y la manera en que se enlazan forman un complejo con carga +1, obteniendo así un catalizador catiónico.

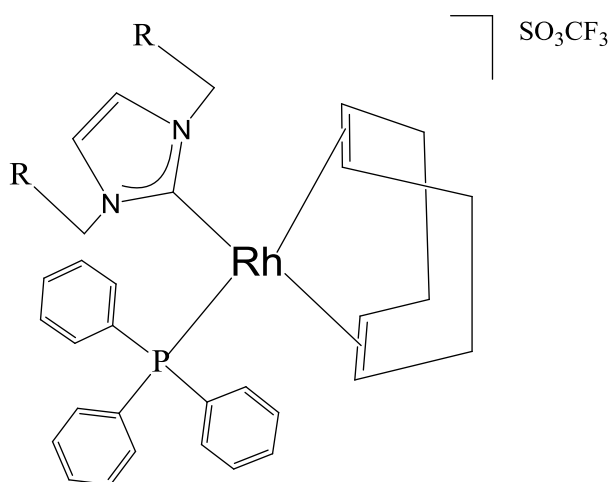
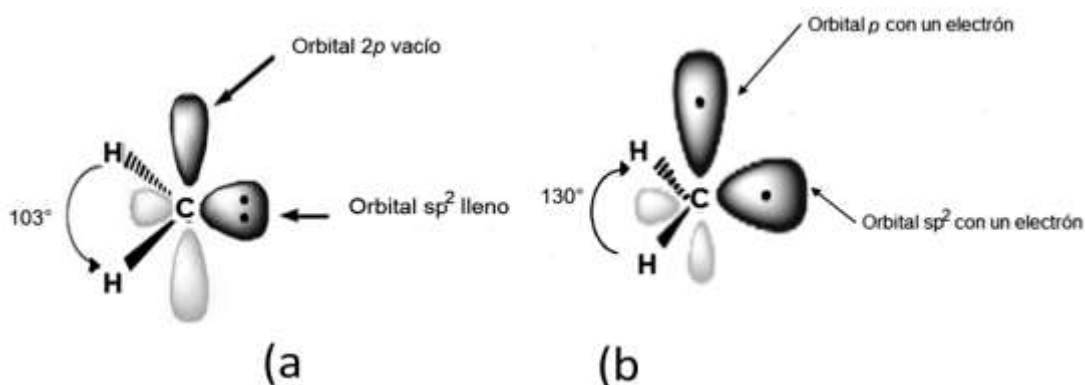


Figura 1.0. Estructura general del catalizador en su forma catiónica.

### 1.3.1 Carbenos

Un carbeno es un compuesto neutro que posee un carbono divalente con seis electrones en su capa de valencia. El carbeno más sencillo es el metileno  $\text{CH}_2$ , que tiene tres orbitales híbridos  $sp^2$  (dos de ellos forman los dos enlaces C-H) y un orbital puro p. El  $\text{CH}_2$  tiene 4 electrones en los dos enlaces CH, y los dos electrones libres, dando lugar a una especie de 6 electrones.

De esta manera, tenemos dos posibles configuraciones, una cuando los dos electrones libres sobre el carbono están ocupando el orbital de más baja energía  $sp^2$ , de modo que tendremos un carbeno *singulete*, con un orbital  $p$  vacío. La otra opción es que los dos electrones libres del carbeno libre se encuentren desapareados con espines paralelos, dando el estado *triplete* (Figura 1.1).<sup>8</sup>

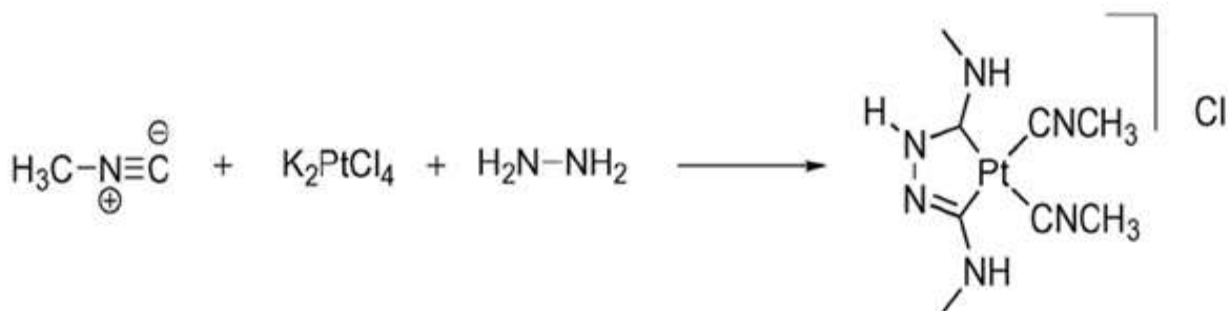


**Figura 1.1. Carbeno estado: (a) singulete y (b) triplete.**

Las diferencias energéticas se establecen por el estado del espín en el carbeno y por las características estero-electrónicas de los grupos sustituyentes. En el caso de los carbenos con multiplicidad singulete e hibridación  $sp^2$ , estos se estabilizan por grupos fuertemente electroattractores, como el nitrógeno, oxígeno y azufre, mientras que los carbenos con multiplicidad singulete, geometría lineal e hibridación  $sp$ , llegan a la estabilización con la combinación de sustituyentes, es decir, uno dador y uno aceptor. En cuanto a los efectos estéricos los ligantes voluminosos estabilizan cinéticamente a los carbenos. Además de la estabilización aportada por los sustituyentes, los carbenos también la adquieren mediante la unión con metales de transición.

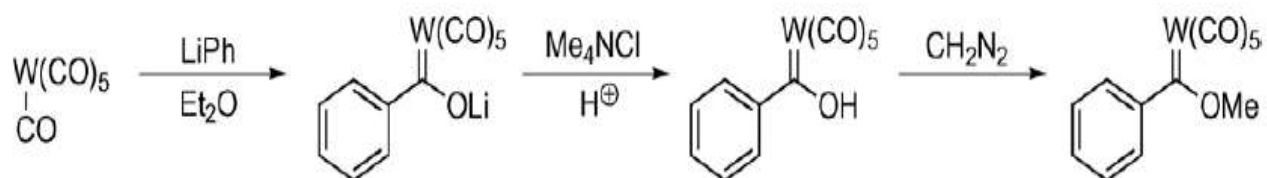
### 1.3.1.1 Carbenos de Fischer y Schrock

En 1915 Chugaev y colaboradores reportan la síntesis del primer complejo metal-carbeno (Reacción 1.2), aunque en ese tiempo no se tenían técnicas espectroscópicas para poder comprobarlo. Y no fue hasta 1973 cuando se definió la estructura de dichos complejos, gracias a las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear y difracción de rayos X.



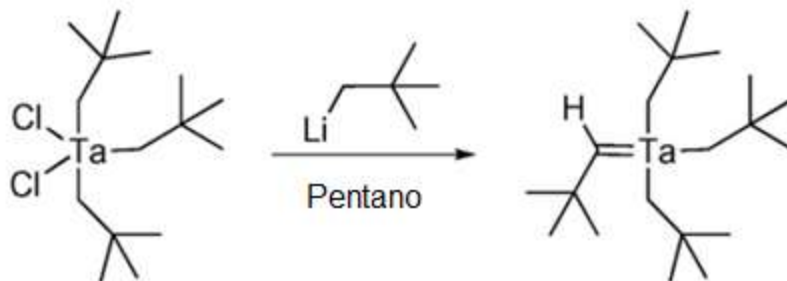
Reacción 1.2

En 1964 Fischer y Öfele reportan la caracterización y síntesis del primer complejo metal-carbeno (Reacción 1.3) y extendieron su estudio a síntesis de complejos con distintos metales.



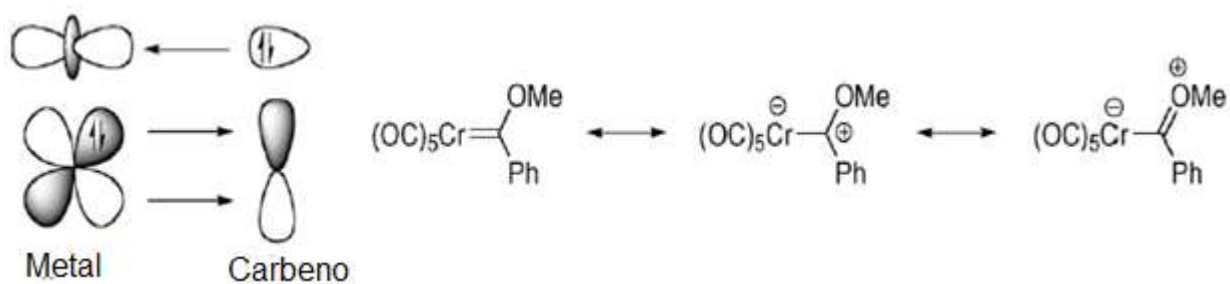
Reacción 1.3

En 1974 Schrock reporta la primera síntesis de un complejo metal-alquilideno (Reacción 1.4) con alto estado de oxidación ( $d^0$ ).<sup>13</sup>



**Reacción 1.4**

Se pueden distinguir dos tipos de carbenos de acuerdo a su coordinación al metal: *Fischer* y *Schrock*. Cada uno representa de forma diferente el enlace del grupo  $CR_2$  al metal. La coordinación  $L_nM = CR_2$ , tiene carácter de *Fischer* en complejos de bajo estado de oxidación con metales situados a la derecha de la serie de transición de la tabla periódica (bloque *d*), que tengan ligantes *L* aceptores  $\pi$ , y sustituyentes *R* dadores  $\pi$ , como  $NMe_2$  sobre el carbono del carbeno. Este tipo de carbenos se comporta como si tuviera una carga parcial positiva  $\delta^+$ , por lo que son electrófilos (Figura 1.2).



**Figura 1.2. Enlace metal-carbono en complejos con carbenos del tipo Fischer.**

Los carbenos con carácter de *Schrock* son aquellos que están coordinados a complejos en alto estado de oxidación, con metales situados a la izquierda de la serie de transición, que tienen ligantes con poco carácter aceptor  $\pi$  y sustituyentes R sobre el carbono con poco carácter dador  $\pi$ . En este último caso, el carbono tiene carácter nucleofílico, ya que tiene una carga parcial negativa  $\delta^-$  sobre el carbono (Figura 1.3). Los casos de carbenos intermedios entre estos dos tipos son bastante frecuentes, especialmente en los carbenos tipo  $M = CX_2$ , ya que el haluro tiene un carácter dador  $\pi$  intermedio entre H y  $-OMe$ .<sup>8</sup>

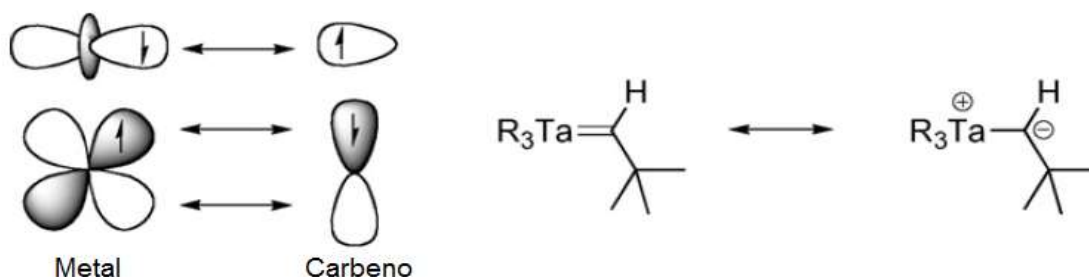
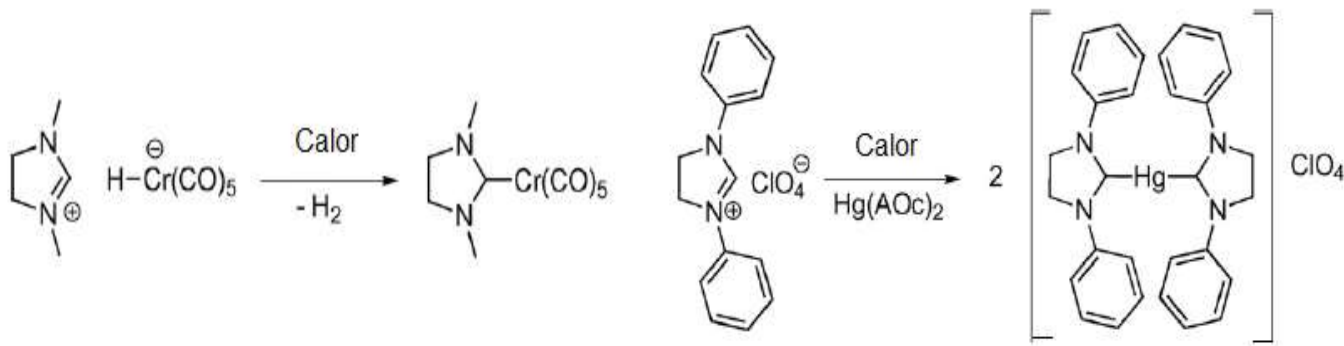


Figura 1.3. Enlace metal-carbono en complejos con carbenos del tipo Schrock.

### 1.3.1.2 Carbenos *N*-heterocíclicos

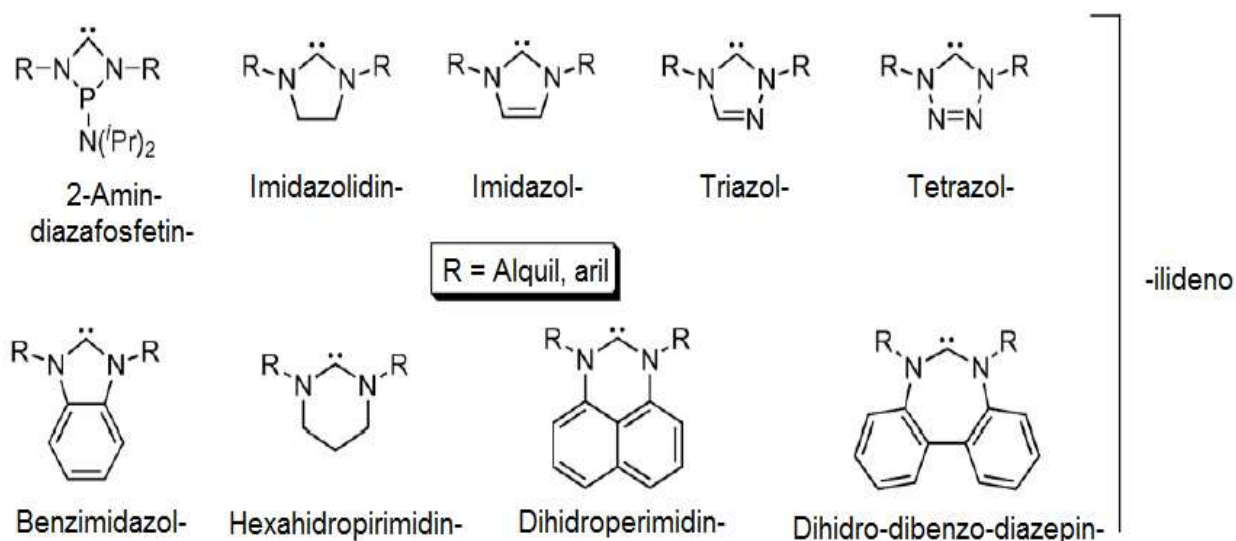
En 1968, Wanzlick y Öfele reportan dos diferentes complejos metal-carbena *N*-heterocíclico (Reacciones 1.5 y 1.6), 20 años antes de que se aislara el primer carbena *N*-heterocíclico (CNH).



Reacción 1.5

Reacción 1.6

En 1991 Arduengo y colaboradores plantean la primer ruta al sintetizar y aislar el primer carbeno *N*-heterocíclico estable, 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno. Desde entonces una gran variedad de carbenos *N*-heterocíclicos han sido sintetizados (Figura 1.4). En la actualidad muchos de esos carbenos son reconocidos como una gran alternativa a las limitaciones que tienen los ligantes fosfina en el campo de la química organometálica enfocada a la catálisis.



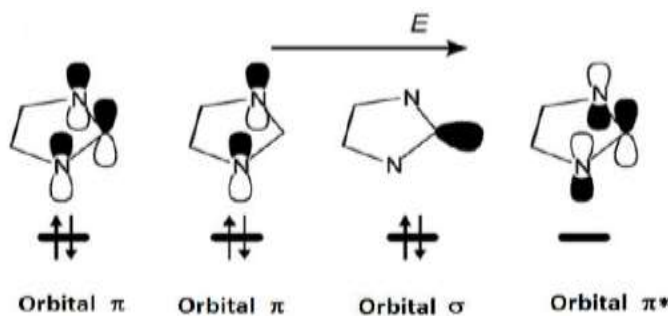
**Figura 1.4. Variedad de carbenos *N*-heterocíclicos más comunes.**

El carbono carbénico puede ser nucleofílico o electrofílico de acuerdo a sus sustituyentes, lo cual se ha tomado como ventaja para poder formar complejos metal-carbeno que son de suma importancia dentro de la síntesis orgánica.

Los carbenos *N*-heterocíclicos o carbenos Arduengo son diaminocarbenos y unidos a un metal de transición forman complejos tipo Fischer, por lo tanto, dichos ligantes juegan un papel muy importante ya que generan complejos estables y con propiedades únicas para reacciones catalíticas y reacciones orgánicas, incluyendo reacciones de acoplamiento, hidrogenación, polimerización, hidrosililación, entre otras.

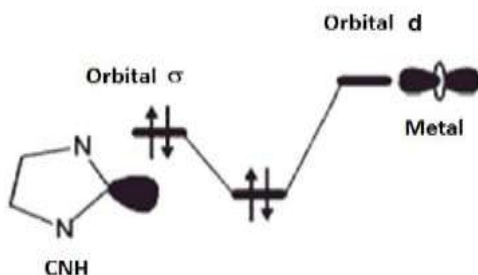
La variedad de modificaciones que se pueden hacer en el diseño de carbenos *N*-heterocíclicos, pueden causar cambios significativos en sus propiedades electrónicas y geométricas, debido a los *N*-sustituyentes, que pueden influir con impedimento estérico y electrónico.<sup>13</sup>

La estabilidad de los complejos con carbenos *N*-heterocíclicos puede ser explicada con base a sus propiedades electrónicas, en base a esto, destacan orbitales moleculares más importantes para los carbenos *N*-heterocíclicos de cinco miembros que están involucrados en el enlace al metal (Figura 1.5).



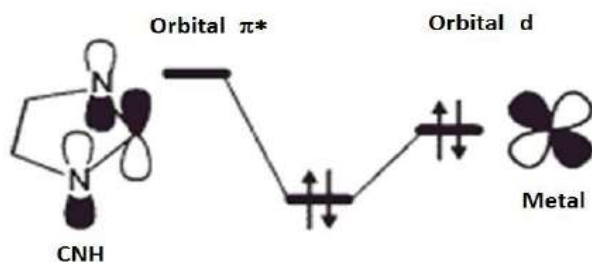
**Figura 1.5. Orbitales moleculares más importantes de los carbenos *N*-heterocíclicos involucrados en el enlace con el metal.**

Con base a lo anterior, los carbenos *N*-heterocíclico pueden ser clasificados como ligantes típicos sigma-básico/ $\pi^*$ -ácido debido a que los carbenos presentan un par de electrones en un orbital sigma de alta energía, lo cual le confiere a los carbenos *N*-heterocíclico una enorme capacidad donadora sigma (Figura 1.6), que es claramente más grande que la de las fosfinas más básicas como la triciclohexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ), lo que genera complejos más estables.<sup>14</sup>



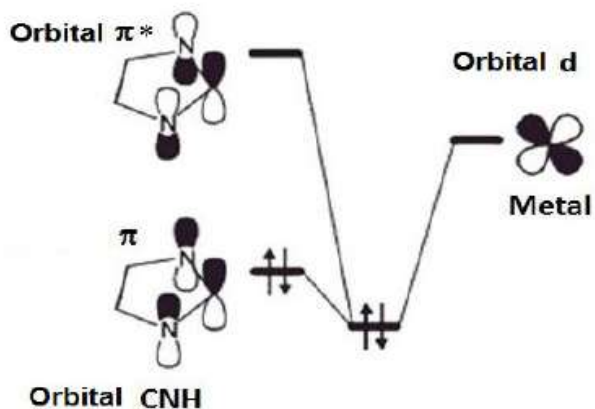
**Figura 1.6. Diagrama de orbitales moleculares de la capacidad donadora  $\sigma$  de los carbenos *N*-heterocíclicos.**

Por otra parte, los orbitales vacíos  $\pi^*$  de baja energía de los carbenos *N*-heterocíclico permiten que los carbenos actúen como aceptores de densidad electrónica (acidez  $\pi$ ) de orbitales *d* de los metales en una clásica retrodonación  $d \rightarrow \pi^*$  (Figura 1.7).



**Figura 1.7. Retrodonación en carbenos *N*-heterocíclicos.**

Con metales deficientes de electrones los carbenos *N*-heterocíclico pueden realizar una donación  $\pi \rightarrow d$  en la cual la densidad electrónica es donada a través de una combinación apropiada de orbitales  $\pi$  ocupados y orbitales  $\pi$  desocupados hacia orbitales *d* vacíos del metal (Figura 1.8).<sup>15</sup>



**Figura 1.8. Donación  $\pi - d$  de los carbenos *N*-heterocíclicos (CNH) hacia el metal.**



Así, la clasificación inicial de los ligantes carbeno *N*-heterocíclico como simples donadores sigma fue reemplazada por la idea de que son mucho más flexibles electrónicamente,<sup>16</sup> por lo que pueden coordinarse con metales ricos o deficientes en densidad electrónica formando complejos estables.

## 1.4 Los disolventes y su naturaleza

El efecto del disolvente es importante para el éxito o fracaso de innumerables reacciones químicas. Debido a las diferencias físicas y químicas entre los numerosos disolventes orgánicos e inorgánicos que existen, es difícil generalizar sus características, sin embargo, según Reichardt y Welton<sup>17</sup> pueden clasificarse de acuerdo a:

1. Constitución química
2. Constantes físicas
3. Comportamiento ácido-base
4. Interacciones soluto/disolvente

A continuación se desarrollará cada una de estas clasificaciones.

### 1.4.1 Constitución química

Se pueden clasificar de acuerdo a su enlace químico: a) líquidos moleculares (moléculas disueltas, sólo enlaces covalentes, por ejemplo: disolventes orgánicos), b) líquidos iónicos (sales disueltas, sólo enlaces iónicos) y líquidos atómicos (metales con bajo punto de fusión como mercurio líquido o sodio líquido, enlaces metálicos), así como diferentes transiciones al mezclar estos tipos.<sup>17</sup>

### 1.4.2 Constantes físicas

Una usual clasificación es con base a las constantes físicas características de los disolventes: punto de fusión, punto de ebullición, presión de vapor, calor de vaporización, índice de

refracción, densidad, viscosidad, tensión superficial, *momento dipolar*, *permitividad relativa*, polarizabilidad, conductividad específica, etc. de ellas las constantes físicas más importantes a considerar involucran:

*Momento dipolar* ( $\mu$ ). Se define como la magnitud de la carga  $Q$  en cualquier extremo del dipolo molecular, multiplicada por la distancia  $r$  entre las cargas,  $\mu = Qr$ . Los momentos dipolares se expresan en Debyes, D, donde  $1D = 3.336 \times 10^{-30}$  Coulomb metro (C·m) en unidades SI. Esta medida expresa la polaridad molecular neta que es resultado de sumar las polaridades de los enlaces individuales.

*Permitividad relativa* ( $\epsilon_r$ ). La permitividad relativa o constante dieléctrica representa una medida de capacidad del disolvente para aislar cargas una de la otra (separar cargas y orientar sus dipolos). Su nombre es debido a la relación  $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$  es una constante de permitividad del vacío. Su importancia radica en la simplicidad de modelos electrostáticos de solvatación que pueden ser muy útiles para determinar la polaridad del disolvente. Juega un particular papel en la caracterización de los disolventes.

Disolventes con valores de  $\epsilon_r \leq 10$  (por ejemplo: hidrocarburos, halohidrocarburos, éteres, aminas, etc.) son considerados con baja permitividad relativa, ya que los pares iónicos (ionóforos) no se disocian apreciablemente en iones libres en dichos disolventes. Disolventes con valores de  $\epsilon_r \leq 30$  (por ejemplo agua, metanol, amidas, nitrometano, dimetilsulfóxido, HMPT, etc.) permiten una completa disociación de ionóforos y comúnmente son considerados como altamente polares. Disolventes con valores intermedios de  $\epsilon_r$  permiten cierta disociación de ionóforos pero sigue predominando el efecto iónico de enlace.

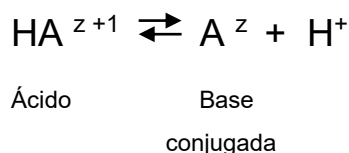
Desde que la permitividad relativa y el momento dipolar se volvieron importantes propiedades para la caracterización de los disolventes, se ha recomendado que los disolventes orgánicos se clasifiquen de acuerdo al factor electrostático (*electrostatic factor* EF), que no es más que el factor de  $\epsilon_r$  y  $\mu$ , y así se toma en cuenta la influencia de estas dos propiedades.

*Índice de refracción* ( $\eta$ ): es el cociente de la velocidad de la luz a una específica longitud de onda en el vacío,  $c_0$ , con respecto a su velocidad en el líquido,  $c$ , de acuerdo a  $\eta_D = c_0 / c$ . El índice de refracción a una específica frecuencia de la luz visible es relacionado con la

permitividad relativa por  $\eta_D = \epsilon_r^{1/2}$ .<sup>17</sup> El índice de refracción en el aire es de 1,00029 pero para efectos prácticos se considera como 1, ya que la velocidad de la luz en este medio es muy cercana a la del vacío. Otros ejemplos de índices de refracción son: agua 1.333, vacío 1.0, benceno 1.50, metanol 1.32, solución de azúcar al 30% 1.38, diamante 2.42, etc.

### 1.4.3 Comportamiento ácido-base

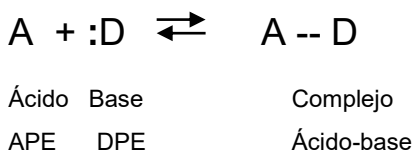
De acuerdo a Bronsted-Lowry son ácidos o bases si son donadores o aceptores de protón, respectivamente, como se expresa en la siguiente reacción:



#### Reacción 1.7

Ya que en solución el protón aislado no puede existir, una reacción ácido-base toma lugar solo en presencia de una base con alta afinidad al protón mayor que la base conjugada. Ejemplos con este comportamiento son: HCl/Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O/OH<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH/COO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.

De acuerdo a Lewis, los ácidos son especies químicasceptoras de pares de electrones (APE) y las bases son donadoras de pares de electrones (DPE), al relacionarse queda como el siguiente equilibrio:



#### Reacción 1.8

El complejo ácido-base, según Lewis, se forma a través del traslape entre el orbital ocupado (HOMO) del donador D y un orbital vacío (LUMO) del aceptor A.<sup>17</sup>

Todos los ácidos y bases de Bronsted-Lowry son ácidos y bases de Lewis, ya que la definición de Bronsted es un caso particular de Lewis, sin embargo, muchos ácidos de Lewis no son ácidos de Bronsted, por ejemplo  $\text{BF}_3$  o  $\text{SO}_3$ . Las sustancias que pueden actuar como ácidos y bases de Lewis, se denominan anfóteras. Por ejemplo, el óxido de aluminio.

#### 1.4.4 Interacciones soluto/disolvente

Parker divide los disolventes en tres grupos de acuerdo a las interacciones con aniones y cationes: próticos, apróticos apolares y apróticos polares.<sup>17</sup>

##### *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, amidas primarias, entre otros.

##### *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, sulfóxido de dimetilo, nitrometano, entre otros.

##### *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 hidrógeno, pero pueden interactuar 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.<sup>18</sup>

## 1.5 Interacciones moleculares

Los enlaces covalentes son el resultado de la compartición de electrones entre átomos de una molécula y son muy estables desde el punto de vista energético: se requiere mucha energía para romperlos. Sin embargo, existen otras fuerzas entre moléculas que determinan las propiedades físicas de las sustancias, por ejemplo, el estado de agregación, el punto de fusión, el punto de ebullición, la solubilidad, la tensión superficial, la densidad, etc. Son conocidas como *fuerzas intermoleculares* y por lo general son fuerzas débiles pero, al ser numerosas, su contribución es importante.

En función de la naturaleza de los reactivos y el medio de reacción, es importante tomar en cuenta las interacciones intermoleculares que se presentan, porque influyen en la formación de ciertos productos y muchas veces en el rumbo de una reacción química.

El disolvente puede actuar sobre el soluto solvatándolo, venciendo las fuerzas intermoleculares que lo mantienen unido, pero sin dar lugar a una reacción. En función de la naturaleza del soluto y del disolvente, las fuerzas de solvatación entre ambos pueden ser de diferentes tipos: puentes de hidrógeno, interacciones polares y fuerzas de London.<sup>19</sup>

El término “fuerzas de van der Waals” engloba colectivamente las fuerzas de atracción entre las moléculas. Son fuerzas de atracción débiles que se establecen entre moléculas eléctricamente neutras (tanto polares como no polares) y que al ser numerosas desempeñan un papel muy importante, sobre todo en multitud de procesos biológicos.

Las fuerzas de van der Waals incluyen: fuerzas dipolo-dipolo (Keesom), fuerzas dipolo-dipolo inducido (Debye), fuerzas dipolo instantáneo-dipolo inducido (fuerzas de dispersión o de London) y su relación entre ellas y las electrostáticas.

### 1.5.1 Interacciones intermoleculares.

Las interacciones electrostáticas y de van-der-Waals son punto importante como fuerzas intermoleculares para la estabilización entre moléculas. Entre estas interacciones están:

- (a) Interacciones dipolo-dipolo: interacciones entre las diferentes distribuciones de carga molecular, permanentes y estáticas.
- (b) Interacciones dipolo-dipolo inducido: se dan entre moléculas con una distribución de carga molecular estática y con una distribución de carga inducida. Un grupo A se ve inducido por la proximidad de un grupo B.
- (c) Interacciones dipolo instantáneo-dipolo inducido: la fluctuación electrónica de una nube polarizada crea un dipolo instantáneo en una molécula, la cual origina un dipolo inducido en una molécula vecina generando una fuerza débil de atracción entre las dos moléculas (Figura 1.9).<sup>20</sup>

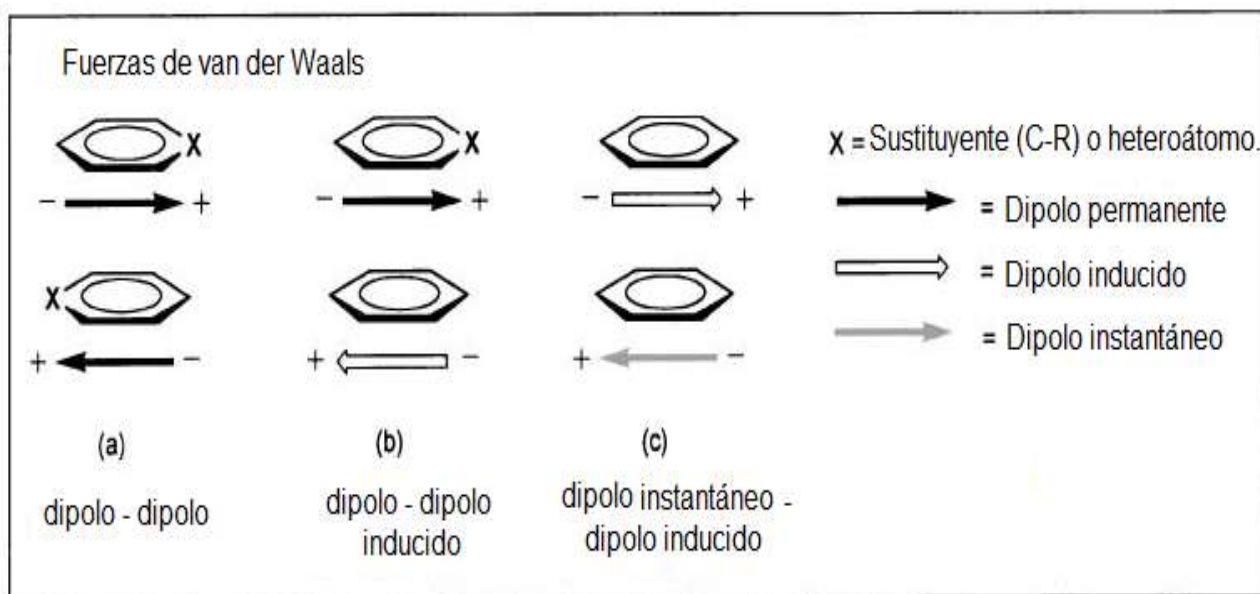


Figura 1.9. Ilustración de algunas interacciones intermoleculares.

### 1.5.2 Importancia de las interacciones $\pi$ - $\pi$ .

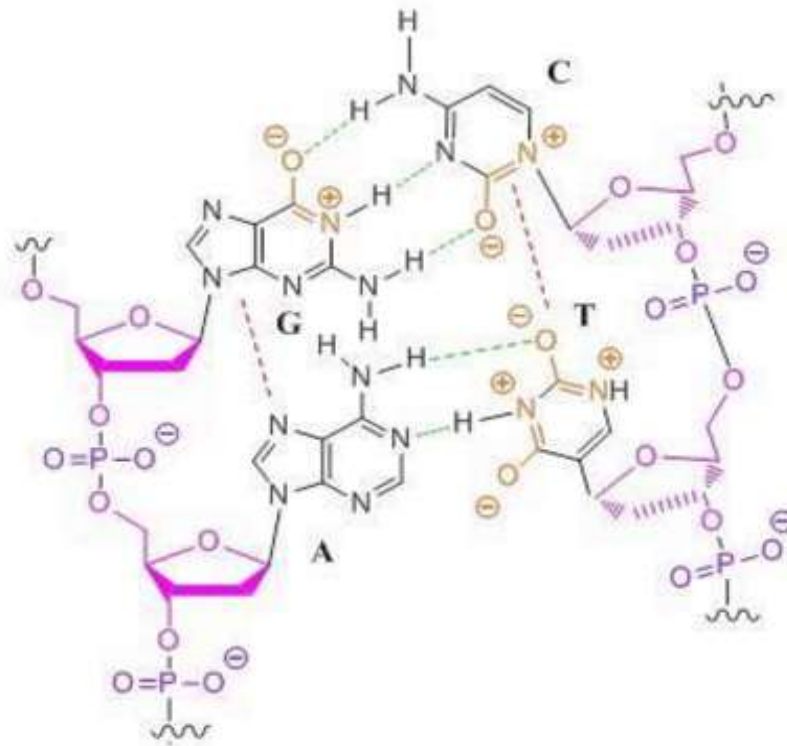
La interacción aromático-aromático o  $\pi$ - $\pi$  es un tipo de fuerza intermolecular importante que participa en el autoensamblaje o en procesos de reconocimiento molecular, donde estructuras complejas son formadas a partir de fracciones con partes aromáticas. Tal ejemplo, son las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que se encuentran en los largos sistemas biológicos por moléculas relativamente pequeñas. Las interacciones no covalentes entre grupos aromáticos juegan un rol importante en la formación y conformación de moléculas desde ácidos nucleicos y proteínas hasta benceno.<sup>20</sup>

Algunos de los mejores ejemplos que se tiene de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  en sistemas biológicos son en los ácidos nucleicos ya que dichas interacciones entre base-base son complementarias para la torsión de una hélice del ADN (Figura 1.10), por lo tanto, también estas interacciones han sido fundamentales para la inserción de fármacos dentro del ADN. Además, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  son un factor importante en las técnicas de autoensamblado molecular en nanotecnología.

Burley y Petsko demostraron en un estudio de 34 proteínas que en promedio el 60% de las cadenas laterales de aromáticos involucran interacciones  $\pi$ - $\pi$  <sup>20-21</sup>

Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  también se han observado en las estructuras de las proteínas y son una importante fuerza que determina cierta preferencia geométrica, por ejemplo en interacciones entre fenilalanina-fenilalanina. La magnitud de una simple interacción  $\pi$ - $\pi$  para un pequeño sistema  $\pi$  puede no ser muy significativo, pero puede tener una gran influencia cuando hablamos de una estructura terciaria de una proteína.

La química supramolecular resulta de la asociación de dos o más especies moleculares mediante fuerzas intermoleculares. Su estudio requiere de la comprensión de la química molecular o química del enlace covalente y de los conceptos asociados a la formación de las interacciones de tipo no covalente.

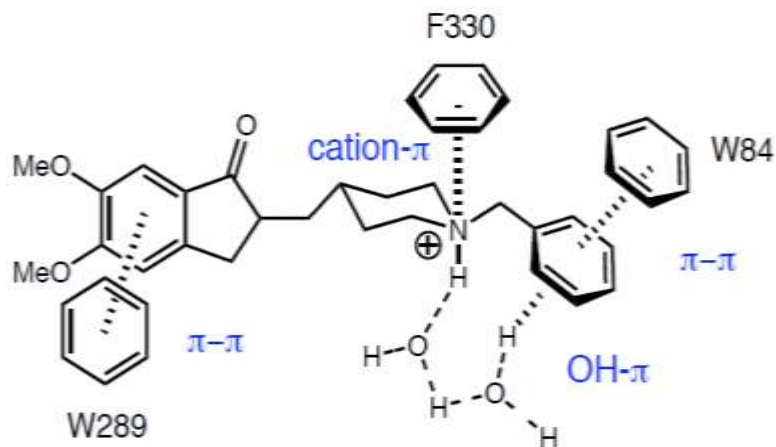


- Puento de hidrógeno      ribosa (rosa)
- Apilamiento  $\pi - \pi$       fosfato (morado)

**Figura 1.10. Interacciones intermoleculares en una fracción del ADN.**

Las interacciones moleculares son las responsables de numerosos procesos biológicos tales como reacciones enzimáticas, asociaciones antígeno-anticuerpo, señales de inducción por neurotransmisores, transcripción del código genético, etc. Con base a estos procesos, es posible construir y diseñar moléculas o supermoléculas capaces de imitar procesos biológicos e incluso de generar nuevas formas de reconocimiento y activación. Un ejemplo sobre la importancia del diseño de moléculas a partir del estudio de las interacciones moleculares es la implementación y la mejora de las drogas usadas para el tratamiento del Alzheimer, a través de la modificación de los sitios de activación, que en este caso, muchas se dan gracias a interacciones aromáticas en residuos de aminoácidos (Figura 1.11).<sup>22</sup>





**Figura 1.11. Unión de la droga E2020 (Aricept®) al sitio activo de acetilcolinesterasa *Torpedo californica*.**

La unión de un sustrato receptor para formar una supermolécula, constituye el pilar en el que se fundamenta la química supramolecular. Esta unión requiere de un reconocimiento molecular, que se puede definir como un proceso en el que la molécula receptora selecciona y se une al sustrato para realizar una unión específica. La especie reconocida es la que presenta mayor grado de complementariedad electrónica y estructural con el receptor. Si el receptor tiene además centros reactivos se puede realizar una transformación química sobre el sustrato y si el receptor contiene grupos lipófilos puede actuar como transportador a través de una membrana.<sup>23</sup>

# **CAPÍTULO 2**

# **METODOLOGÍA**

## 2.1 Condiciones Generales.

Todos los reactivos químicos utilizados fueron grado reactivo de alta pureza (Sigma-Aldrich) y los disolventes con grado reactivo de pureza grado HPLC (Honeywell Burdick & Jackson).


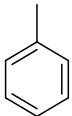
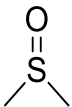


Las diferentes mezclas de productos fueron estudiados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de protón ( $^1\text{H}$ ) y de flúor ( $^{19}\text{F}$ ), Cromatografía de Gases (CG) y Espectrometría de Masas (EM) en equipos ubicados en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

Para RMN se disolvió la muestra en alrededor de 0.8 mL de  $\text{CDCl}_3$  Cambridge Isotope Laboratories (que contiene 0.05% V/V de TMS como referencia interna). Se agitó manualmente hasta la completa disolución, se ajustó el equipo y el espectro de  $^1\text{H}$  se adquirió siguiendo el procedimiento técnico PT-USAI-FQ-RM-001 en el equipo de Resonancia Magnética Nuclear marca Varian modelo Unity INOVA a 300 MHz. Se utilizó TMS para referencia del espectro a 0.0 ppm. Posteriormente en el mismo equipo se adquirió el espectro de  $^{19}\text{F}$  utilizando TFA como referencia externa a -77 ppm.

Para los espectros de masas, la muestra fue disuelta en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , J.T. Baker, y se adquirió el espectro siguiendo el procedimiento técnico PT-USAI-FQ-RM-001 (IE) en un Espectrómetro de Masas marca LECO, modelo Pegasus 4D, a una temperatura de cámara de ionización de  $200^\circ\text{C}$  por medio de electroionización (70 eV con detección de iones positivos) y acoplado a Cromatógrafo de Gases Agilent 6890N donde se inyectó 1  $\mu\text{L}$  de muestra por medio de un inyector automático Agilent 7683B a temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , el gas acarreador fue Helio grado 5.0 (ultra alta pureza), las temperaturas programadas del horno fueron  $40^\circ\text{C}$  (3 min),  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $300^\circ\text{C}$  (15 min) y usando PFTBA (Perfluoroterbutilamina) como estándar de calibración. Dicho equipo está ubicado en la USAI de la Facultad de Química de la UNAM.

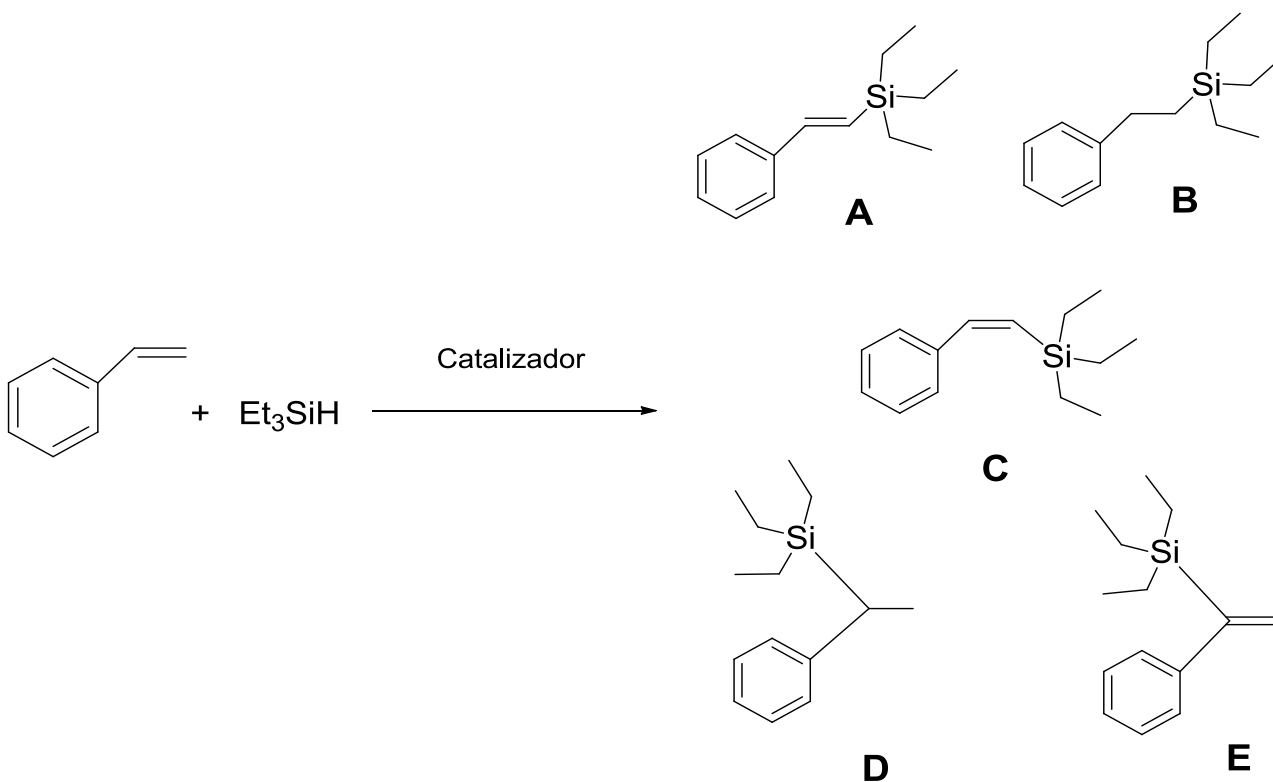
- ✓ Los catalizadores neutros se sintetizaron de acuerdo al método publicado por nuestro grupo<sup>2</sup>, usando un procedimiento de transmetalación similar a lo reportado por Crabtree y Wang.<sup>24, 25</sup>
- ✓ Los disolventes se secaron previamente a su uso para eliminar cualquier rastro de humedad (Tabla 2.1).<sup>17, 26</sup>

Las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza (grado 5.0), utilizando una línea doble vacío/nitrógeno con técnica tipo Schlenk.<sup>27</sup>

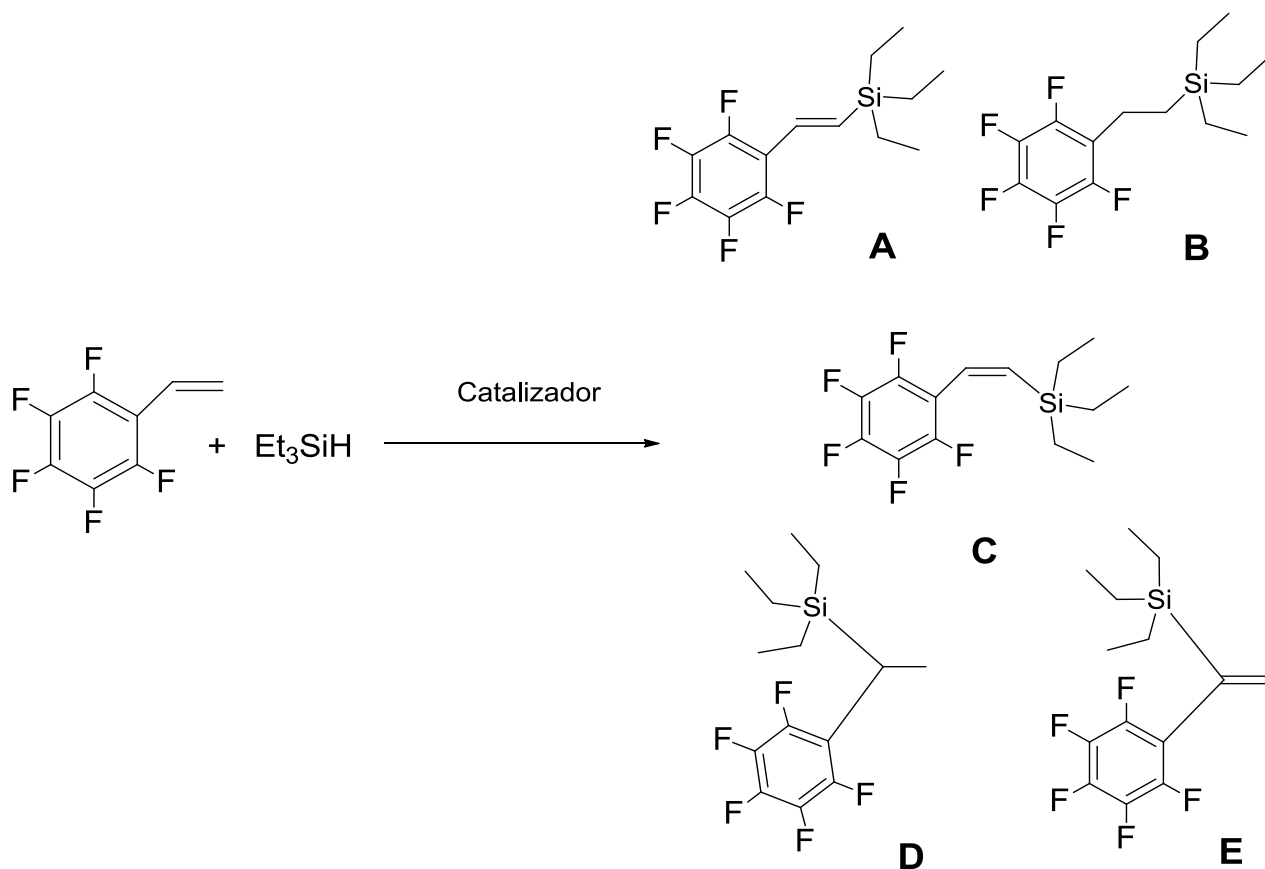
Tabla 2.1. Secado de los disolventes.		
Disolvente	Desecante	Método
THF 	Sodio metálico (Na <sup>0</sup> ) y benzofenona (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O) como indicador	Reflujo hasta cambio de vire (incoloro- azul)
TOLUENO 	Sodio metálico (Na <sup>0</sup> ) y benzofenona (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O) como indicador	Reflujo hasta cambio de vire (incoloro- azul)
DMSO 	Hidruro de Calcio (CaH <sub>2</sub> )	Reflujo por 2 h
ACETONITRILLO 	Hidruro de Calcio (CaH <sub>2</sub> )	Reflujo por 2 h
BENCENO 	Sodio metálico (Na <sup>0</sup> ) y benzofenona (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O) como indicador	Reflujo hasta cambio de vire (incoloro- azul)

## 2.2 Desarrollo experimental

Las reacciones a estudiar (2.1 y 2.2) en el presente trabajo son las correspondientes a la hidrosililación homogénea de estireno y 2,3,4,5,6-pentafluorostireno con trietilsilano,<sup>10, 12, 28</sup> respectivamente, las cuales se presentan a continuación junto a los posibles productos:



Reacción 2.1

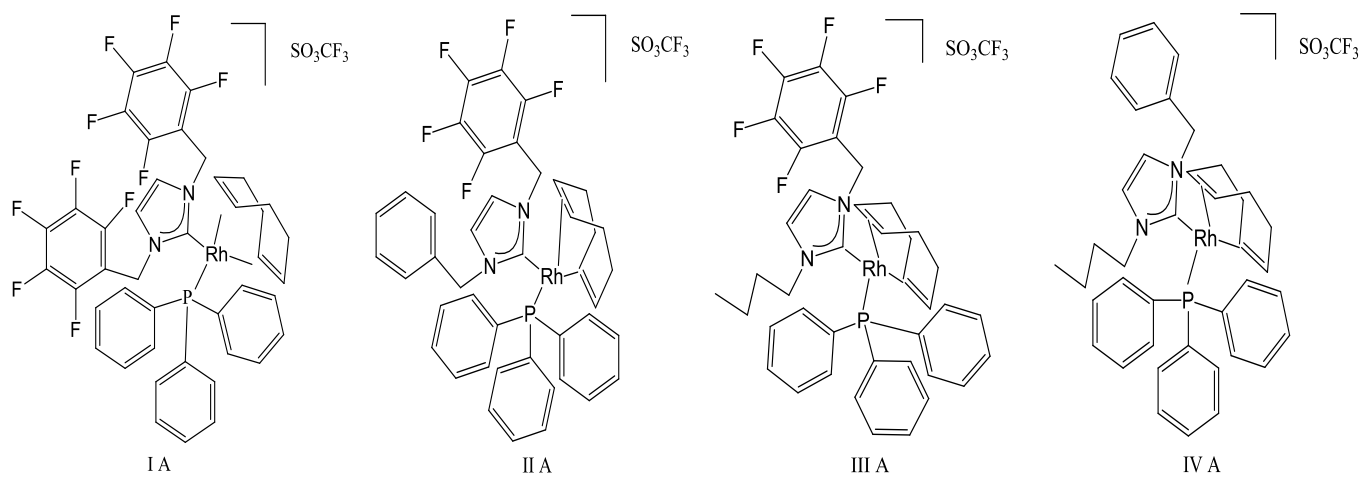


### Reacción 2.2

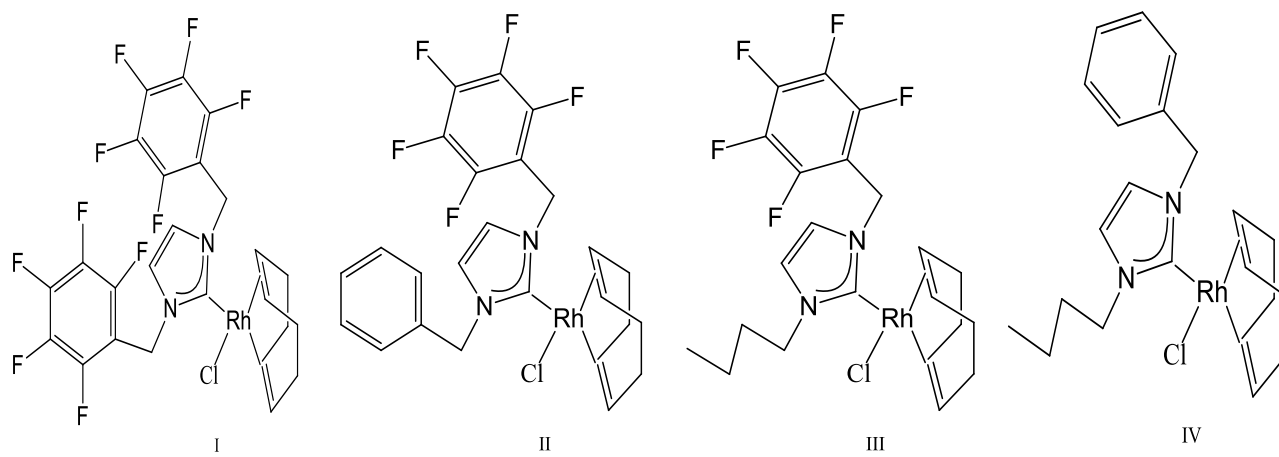
Para las dos reacciones en estudio (Reacciones 2.1 y 2.2) los catalizadores catiónicos (Figura 2.1) fueron preparados *in situ* a partir de los complejos neutros correspondientes (Figura 2.2), los cuales se utilizaron al 1% mol y de acuerdo a eso se adicionaron las cantidades respectivas de los demás reactivos (Tablas 2.2 y 2.3).

Tabla 2.2. Cantidades usadas en las reacciones de hidrosililación de estireno.					
Reactivos (mol) / Catalizador catiónico formado <i>in situ</i>	Catalizador de rodio neutro	AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH
IA	1.48x10 <sup>-5</sup>	1.48x10 <sup>-5</sup>	1.48x10 <sup>-5</sup>	0.0014	0.0014
IIA	1.71x10 <sup>-5</sup>	1.71x10 <sup>-5</sup>	1.71x10 <sup>-5</sup>	0.0017	0.0017
IIIA	1.81x10 <sup>-5</sup>	1.81x10 <sup>-5</sup>	1.81x10 <sup>-5</sup>	0.0018	0.0018
IVA	2.17x10 <sup>-5</sup>	2.17x10 <sup>-5</sup>	2.17x10 <sup>-5</sup>	0.0021	0.0021

Tabla 2.3. Cantidades usadas en las reacciones de hidrosililación de pentafluoroestireno.					
Reactivos (mol) / Catalizador catiónico formado <i>in situ</i>	Catalizador de rodio neutro	AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiH
IA	1.48x10 <sup>-5</sup>	1.48x10 <sup>-5</sup>	1.48x10 <sup>-5</sup>	0.0014	0.0014
IIA	1.71x10 <sup>-5</sup>	1.71x10 <sup>-5</sup>	1.71x10 <sup>-5</sup>	0.0017	0.0017
IIIA	1.81x10 <sup>-5</sup>	1.81x10 <sup>-5</sup>	1.81x10 <sup>-5</sup>	0.0018	0.0018
IVA	2.17x10 <sup>-5</sup>	2.17x10 <sup>-5</sup>	2.17x10 <sup>-5</sup>	0.0021	0.0021



**Figura 2.1. Catalizadores catiónicos formados *in situ*.**



**Figura 2.2. Catalizadores neutros.**



Para todas las reacciones se siguió el mismo orden de adición de reactivos y fue el siguiente:

1. Catalizador de rodio neutro,
2. Disolvente,
3. Triflato de plata,
4. Trifenilfosfina,
5. Estireno o pentafluoroestireno,
6. Trietilsilano y
7. Disolvente.

Se utilizaron en total 10 mL de disolvente, la mezcla de reacción se mantuvo en calentamiento y agitación en un baño de arena a 100°C durante un período de 2 horas en un sistema tipo Schlenk (Figura 2.3). Después de esto se evaporó el disolvente de la mezcla de reacción para proseguir a la separación de los productos y el catalizador.

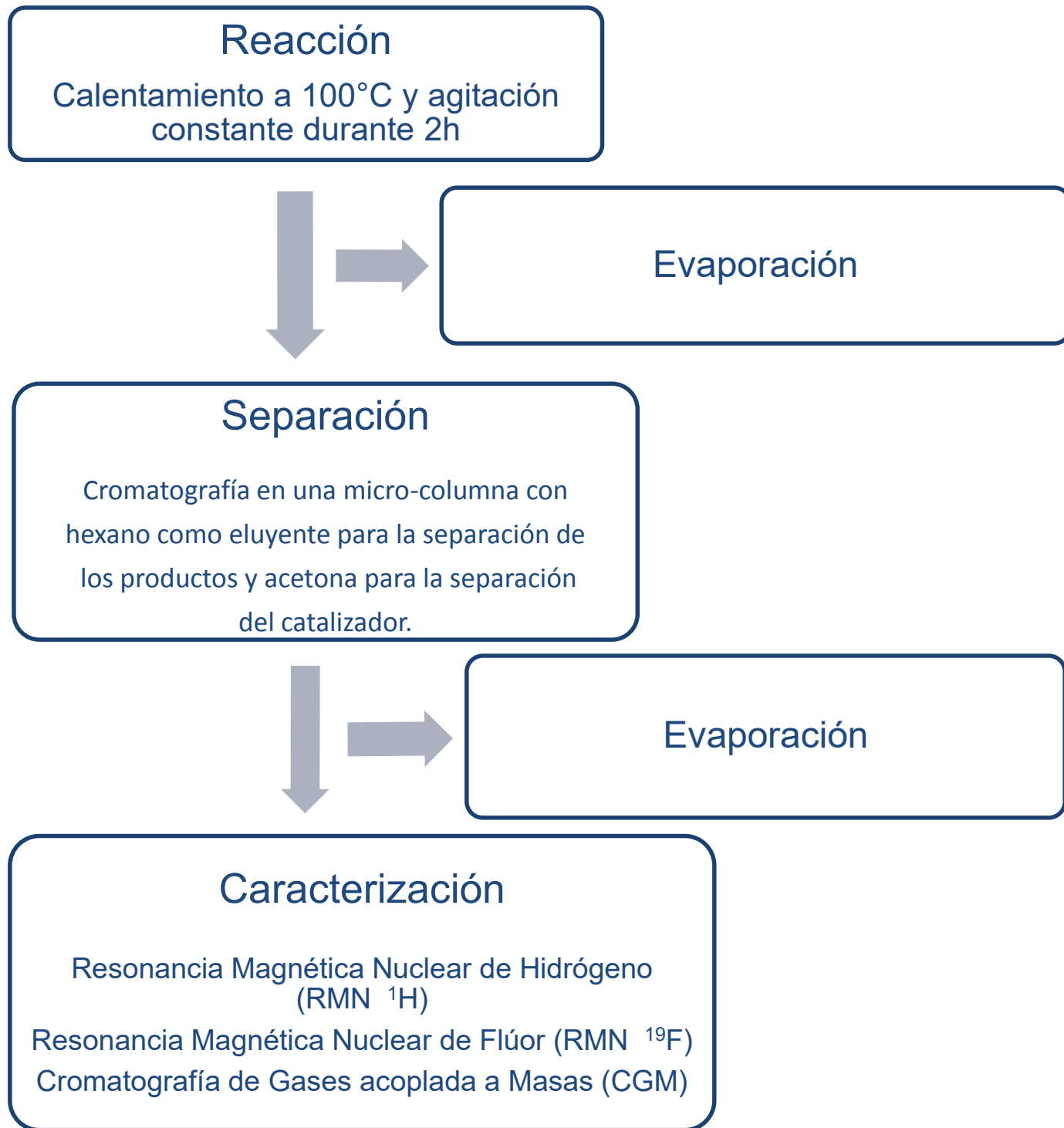


**Figura 2.3. Sistema empleado para las reacciones catalíticas.**

Las condiciones de reacción fueron establecidas con base a un estudio previo en nuestro grupo de investigación<sup>1</sup>, considerando que los sistemas desarrollados habían sido exitosos, además al realizar el estudio del efecto del catalizador se determinó el tiempo final de reacción monitoreando la transformación de materia prima en productos por medio de RMN de <sup>1</sup>H, lo cual nos permitió definir el tiempo para el estudio del efecto del disolvente. De acuerdo a lo anterior las reacciones se mantuvieron en calentamiento y agitación en un baño de arena a 100°C durante un período de 2 horas. Después de esto, se evaporó el disolvente de la mezcla de reacción para proseguir a la separación de los productos y el catalizador.


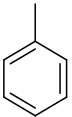
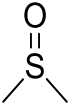


La separación se llevó a cabo por medio de una micro-columna con una pipeta Pasteur y sílica gel, utilizando hexano como eluyente para la separación de los productos y posteriormente acetona para la separación del catalizador.

Una vez evaporado el disolvente, de la mezcla de reacción, se preparó la muestra para resonancia magnética nuclear, utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente (Esquema 2.0). A partir de estos resultados se realizó el análisis para la evaluación de la actividad y selectividad. Cada una de las reacciones se realizó por triplicado para verificar su reproducibilidad y con estos datos se realizó un análisis estadístico (*ver capítulo 3*).



**Esquema 2.0 .Diagrama de flujo del procedimiento experimental.**

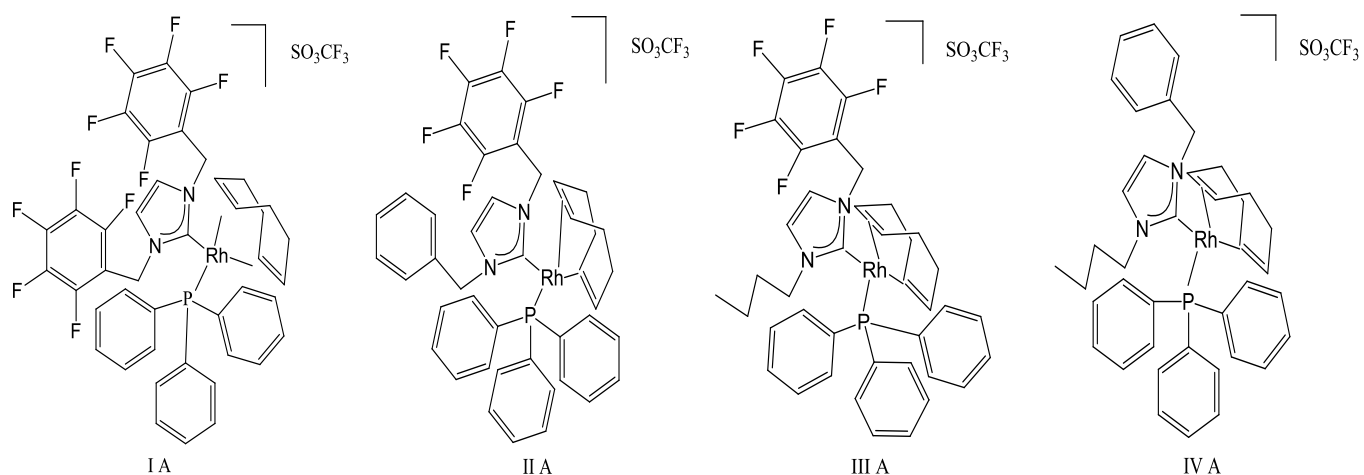
Tomando en cuenta que el principal objetivo de estudio se basa en una comparación entre diferentes disolventes, en la tabla 2.4 se enlistan algunas de las propiedades de los disolventes utilizados.<sup>17</sup>

Tabla 2.4. Disolventes y algunas de sus propiedades.					
Disolvente	Tipo	$\epsilon$	$\mu$ (Cm)	Pe (°C)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
THF 	Polar aprótico	7.58	5.8	66	0.886
TOLUENO 	Ligeramente polar	2.38	1.0	110.6	0.867
DMSO 	Polar aprótico	46.4	13.5	189	1.092
ACETONITRILO 	Polar aprótico	35.94	13	82	0.786
BENCENO 	No polar	2.27	0	80	0.876
$\epsilon$ =constante dieléctrica, $\mu$ =momento dipolar, Pe=punto de ebullición y $\rho$ =densidad.					

**CAPÍTULO 3**  
**RESULTADOS**  
**Y DISCUSIÓN**

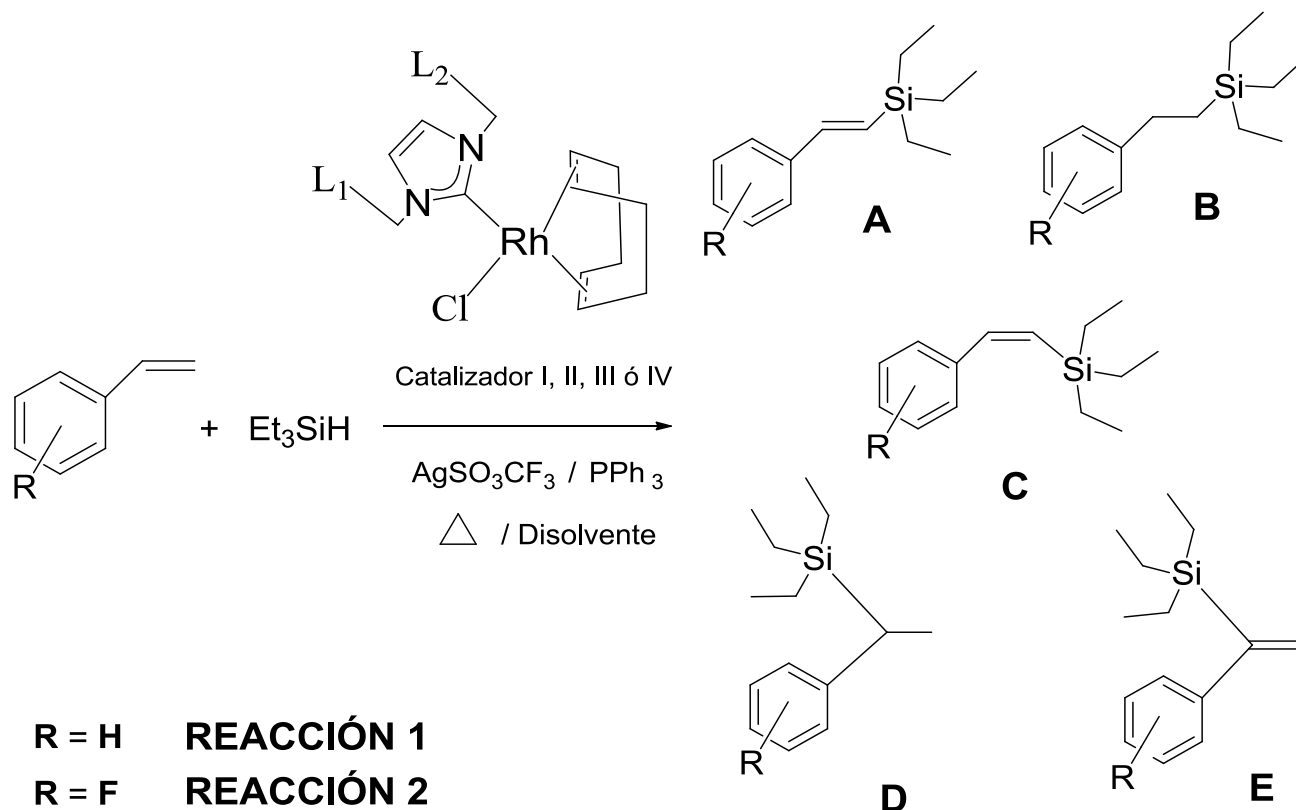
Este capítulo está organizado en dos partes principales, en forma previa se describirá la reacción general y la forma en que fueron analizados los resultados para llegar a deducir los productos obtenidos, los datos de actividad y selectividad de cada una de las reacciones. Al final se presenta un análisis general, para comparar los diferentes resultados obtenidos y poder cumplir los objetivos planteados.

- 1) *Efecto del catalizador.* Se presentarán los resultados y la discusión de la selectividad para las reacciones de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno con trietilsilano, utilizando 4 catalizadores iónicos preparados *in situ*, tres de ellos fluorados y uno no fluorado<sup>1</sup> (Figura 3.1).
- 2) *Efecto del disolvente.* Se presentarán los resultados obtenidos en las reacciones de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno con diferentes disolventes utilizando solo dos catalizadores, uno fluorado (III A) y otro no fluorado (IV A). También se hará una discusión de los mismos.



**Figura 3.1. Catalizadores iónicos sintetizados *in situ*.**

Las reacciones en estudio y sus posibles productos se muestran en la reacción 3.1.



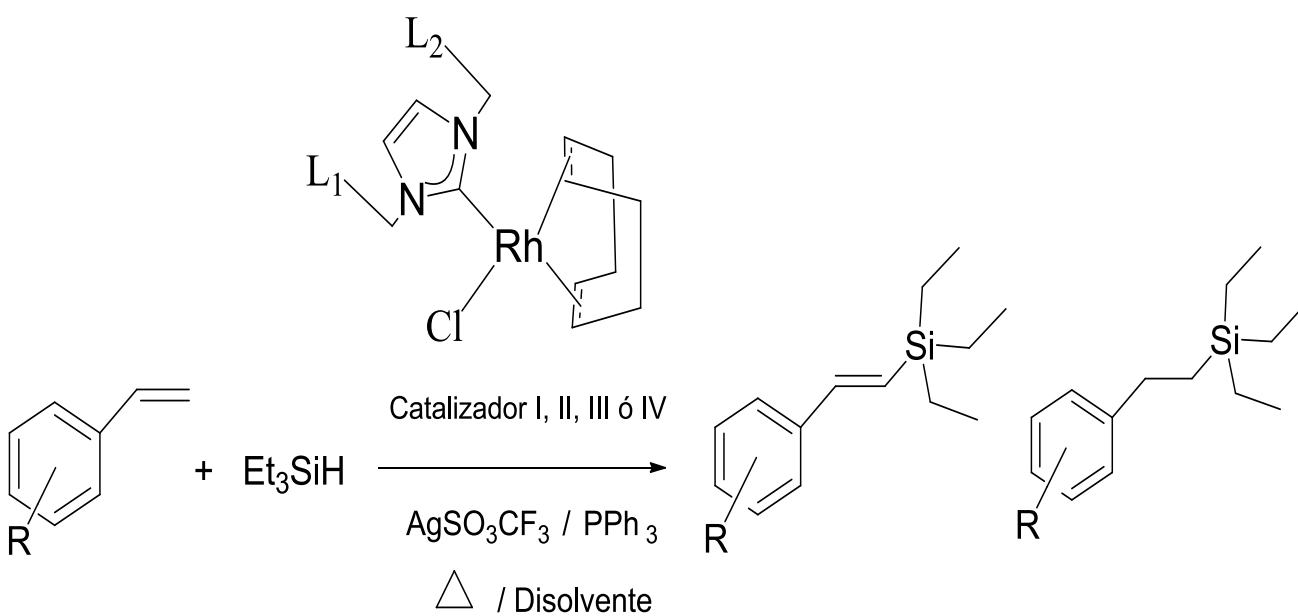
**Reacción 3.1. Reacción general y sus posibles productos para las dos reacciones en estudio.**

### 3.1 Productos obtenidos y caracterización

Para el análisis de los productos se tomó una muestra de la mezcla de reacción para ser analizada por resonancia magnética nuclear de protón después de dos horas de reacción, de esta manera se evaluó el avance de la reacción mediante el seguimiento de las señales correspondientes a la materia prima.

Como primer punto del análisis fue necesario identificar las señales que pertenecen a cada producto en cada una de las reacciones. En la figura 3.2 se presenta el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  correspondiente a los productos obtenidos en la reacción de hidrosililación de estireno y en la figura 3.3 los correspondientes a pentafluoroestireno.

La asignación de señales (Tablas 3.1 y 3.2) se hizo con base a lo reportado por Takeuchi Ryo<sup>10</sup> y Fuchikami Ojima<sup>28</sup>, respectivamente, y de esta manera se identificaron dos productos de acuerdo con la reacción 3.1, dando como resultado lo que se presenta en la reacción 3.2.



**R = H REACCIÓN 1**

**1A** (*E*)-1-(triethylsilyl)-2  
feniletano

**1B** 1-(triethylsilyl)-2 feniletano

**R = F REACCIÓN 2**

**2A** (*E*)-1-(triethylsilyl)-2  
pentafluorofeniletano

**2B** 1-(triethylsilyl)-2  
pentafluorofeniletano

**L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> = de acuerdo al catalizador: I, II, III ó IV.**

**Reacción 3.2. Reacción general y los productos obtenidos para las dos reacciones en estudio.**



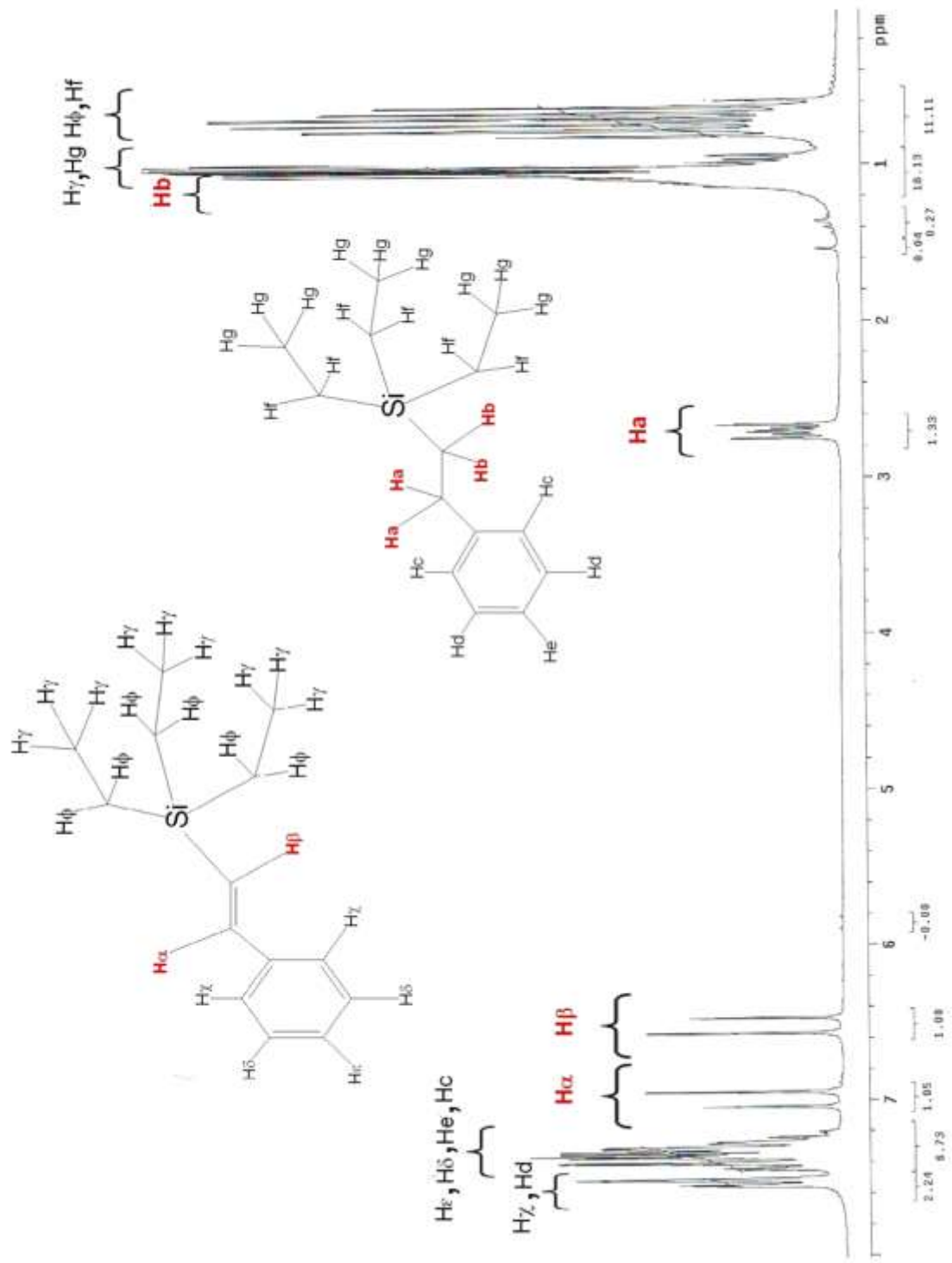


Figura 3.2. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los productos obtenidos de la reacción de hidrosililación de estireno.

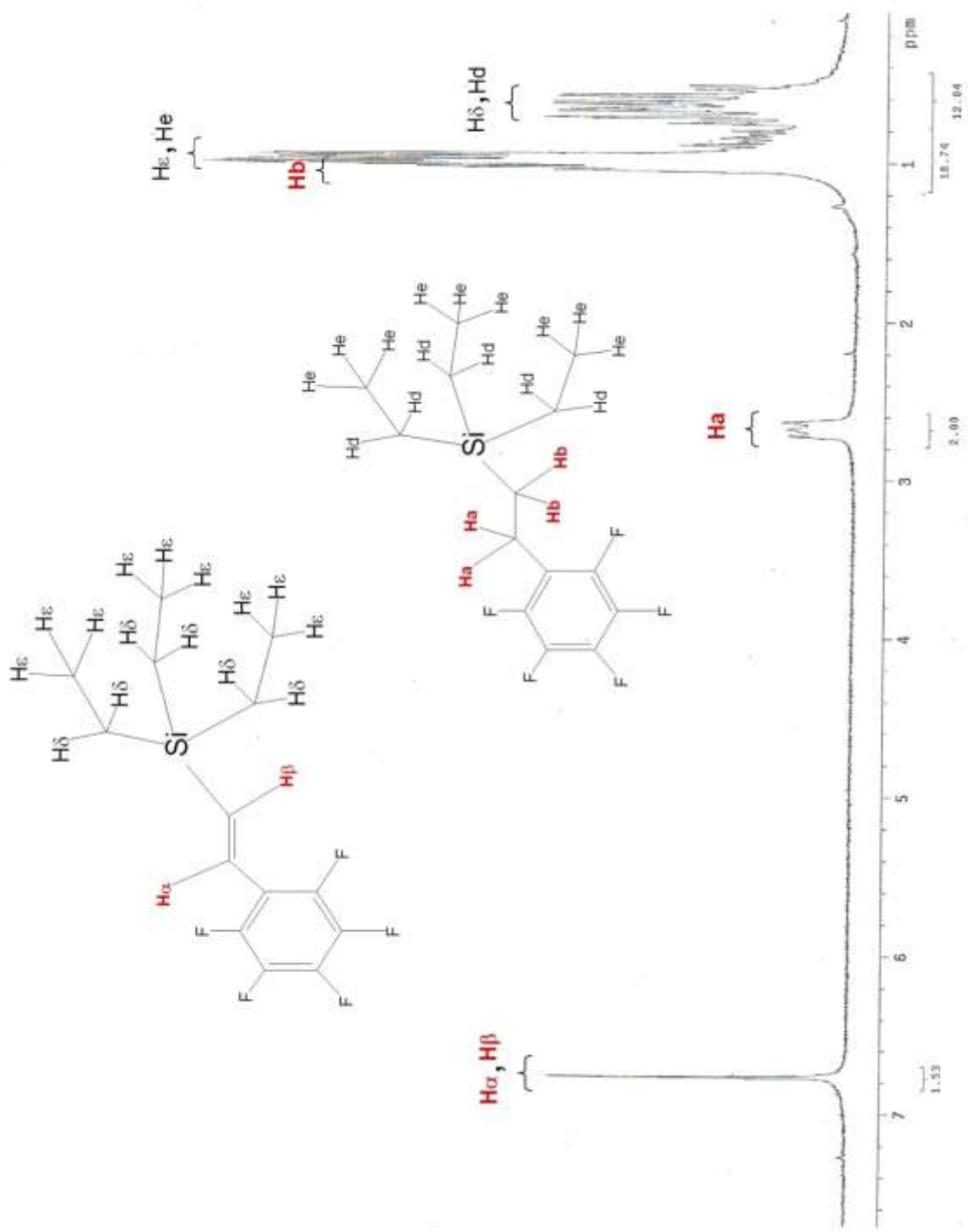


Figura 3.3. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los productos obtenidos de la reacción de hidrosililación de pentafluoroestireno.

Tabla 3.1. Señales de RMN de $^1\text{H}$ para reacciones de hidrosililación de estireno con trietilsilano.	
PRODUCTO 1A ( <i>E</i> )-1-(Trietilsilil)-2-feniletano	PRODUCTO 1B 1-(Trietilsilil)-2-feniletano
$\delta$ (ppm) 0.66 (q, 6H), 0.99 (t, 9H), <b>6.42 (d, 1H, <math>J=19.5</math> Hz)</b> , <b>6.89 (d 1H, <math>J=19.5</math> Hz)</b> , 7.18-7.44 (m, 5H).	$\delta$ (ppm) 0.55 (q, 6H), 0.85-0.92 (m, 2H), 0.96 (t, 9H), <b>2.58-2.64 (m, 2H)</b> , 7.15-7.44 (m, 5H).

Tabla 3.2. Señales de RMN de $^1\text{H}$ para reacciones de hidrosililación de pentafluoroestireno con trietilsilano.	
PRODUCTO 2A ( <i>E</i> )-1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano	PRODUCTO 2B 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano
$\delta$ (ppm) 0.64 (q, 6H), 0.93 (t, 9H), <b>6.78 (s, 2H)</b> .	$\delta$ (ppm) 0.64 (q, 6H), 0.79-1.00 (m, 2H), 0.93 (t, 9H), <b>2.62-2.70 (m, 2H)</b> .

En las tablas 3.1 y 3.2 se resaltaron las señales de RMN de  $^1\text{H}$  más representativas, las cuales fueron importantes para el seguimiento de la reacción, así como la identificación y determinación de proporciones de los productos. Para su completa caracterización fue necesario apoyarse en otras técnicas como Resonancia Magnética Nuclear de Flúor (RMN de  $^{19}\text{F}$ ) y Cromatografía de Gases acoplada a Masas (CGM).

La RMN de  $^{19}\text{F}$  fue una técnica que sirvió de complemento para identificar y caracterizar los productos de las reacciones con pentafluoroestireno (Tabla 3.3).

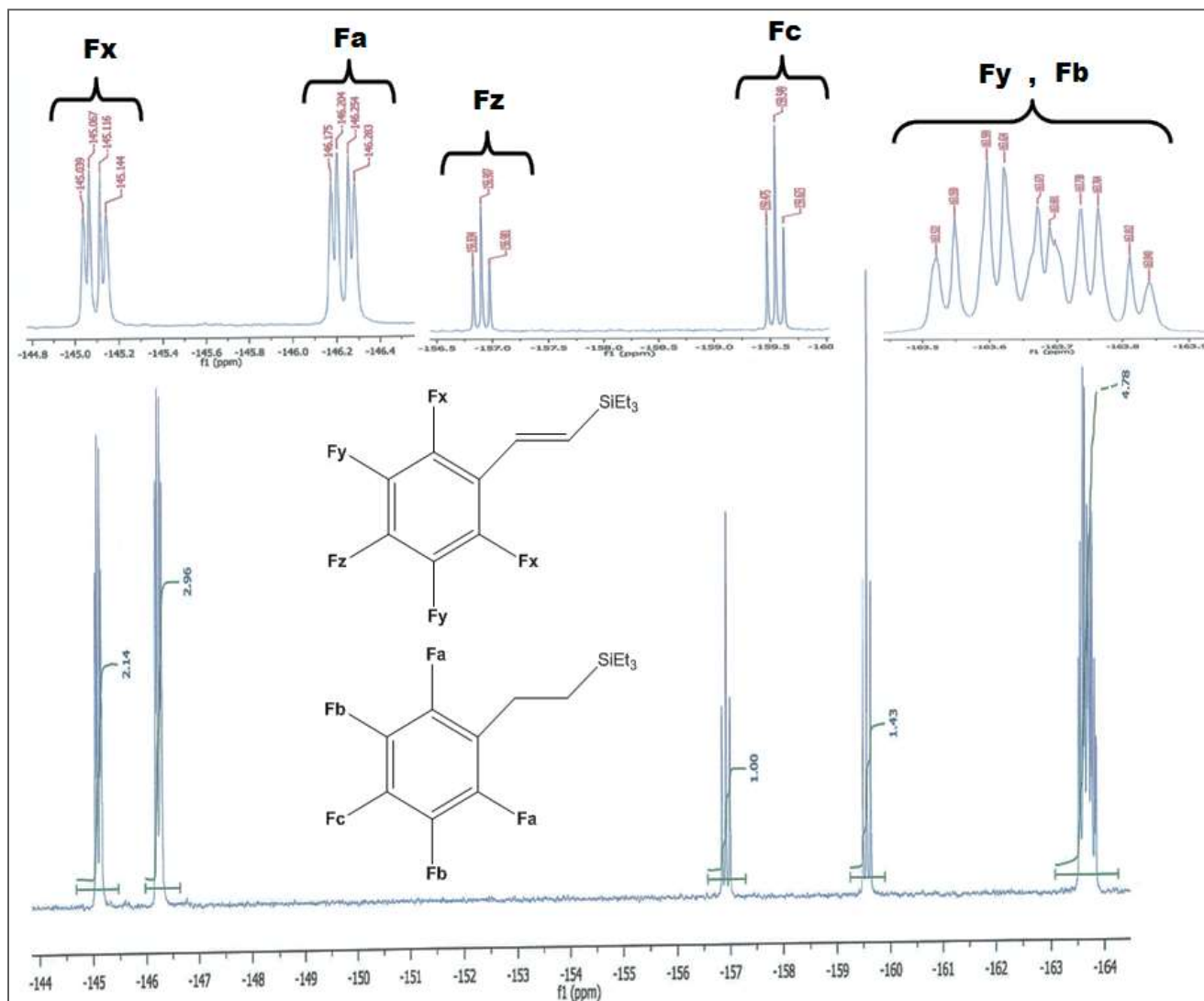


Figura 3.4. Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  de una muestra de la reacción 2 (parte inferior) y la ampliación de las señales (parte superior).

El espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  muestra la presencia de dos productos que corresponden a dos de los esperados en las reacciones de hidrosililación de pentafluoroestireno (Reacción 3.1), con base a que se observan dos conjuntos de señales en la figura 3.4, en la cual también se muestran las ampliaciones de esas señales y en la tabla 3.3 se muestran los desplazamientos del espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$ .

Tabla 3.3. Resultados de RMN de $^{19}\text{F}$ para reacciones de hidrosililación de pentafluoroestireno.	
PRODUCTO <b>2A</b> ( <i>E</i> )-1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano	PRODUCTO <b>2B</b> 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano
$\delta$ (ppm) -145.1 (d, 2F), -156.9 (t, 1F), -163.6 (dd, 2F).	$\delta$ (ppm) -146.2 (d, 2F), -159.5 (t, 1F), -163.7 (dd, 2F)

Como parte de la identificación de productos fue necesario complementar la información obtenida de la RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$ , así fue como se utilizó la técnica de cromatografía de gases tomando en cuenta que se tenía una mezcla de la cual se obtuvieron dos productos de reacción para cada una de las reacciones. En la separación se observan dos productos principales obtenidos tanto de la reacción de hidrosililación de estireno con trietilsilano (a) como de la reacción de hidrosililación de pentafluoroestireno con trietilsilano (b) (Figura 3.5).

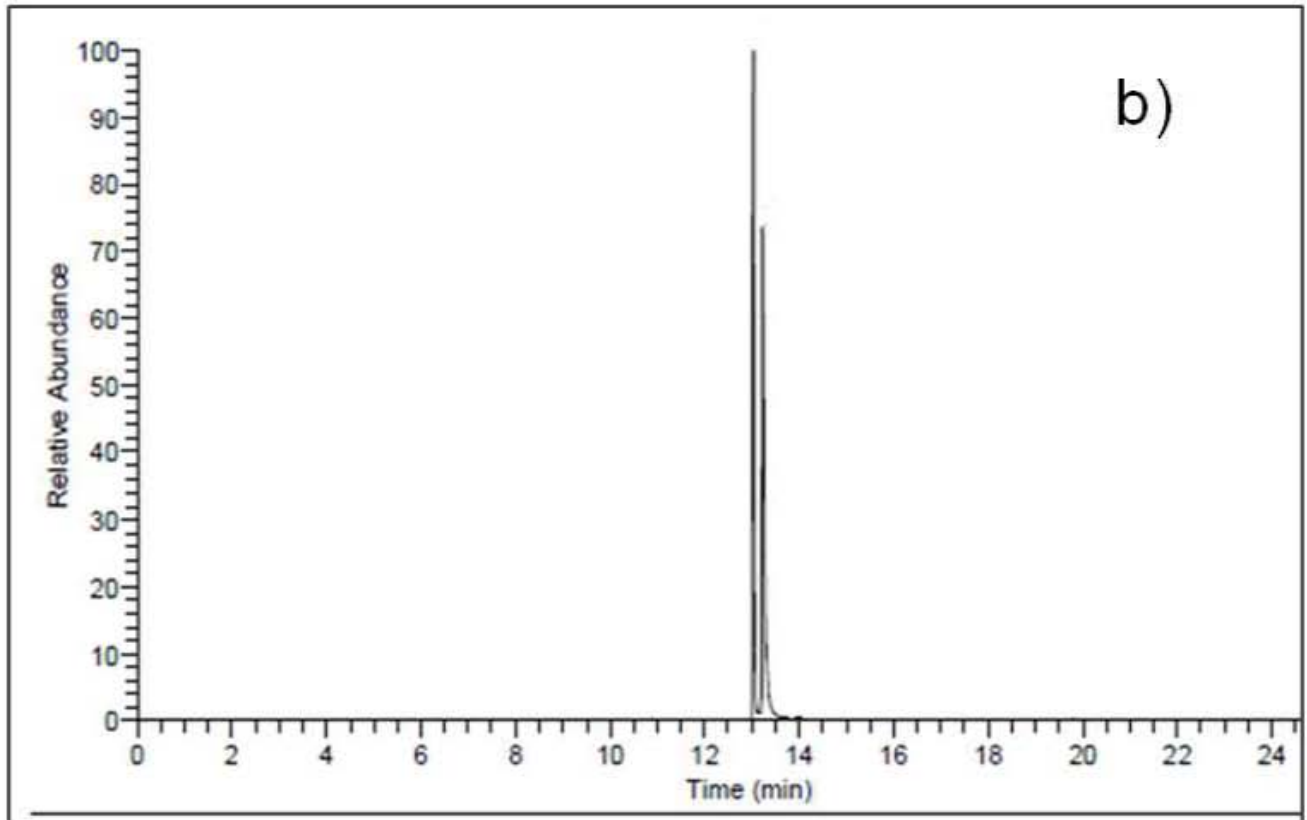
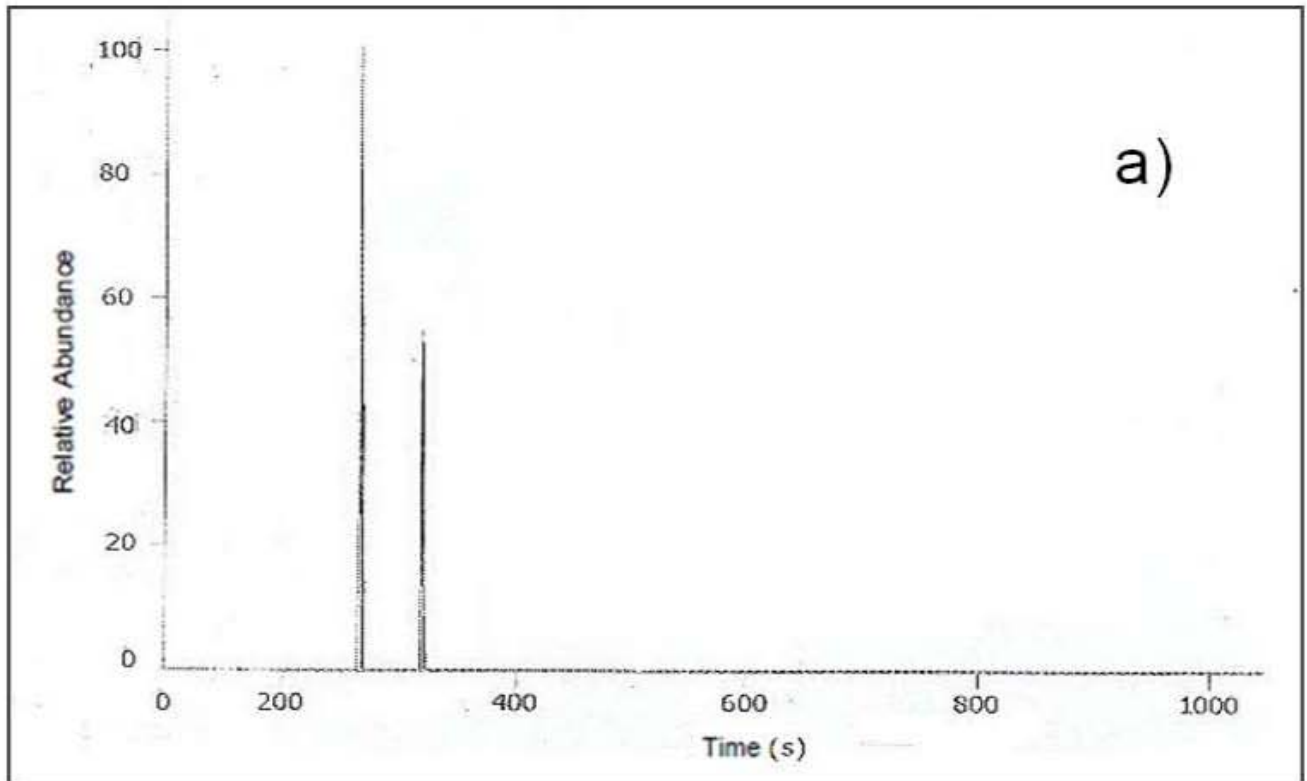


Figura 3.5. Resultados de Cromatografía de Gases para muestras de las reacciones 1 (a) estireno y 2 (b) pentafluoroestireno.

A su vez para complementar la caracterización de los productos se utilizó la técnica de espectrometría de masas (Figuras 3.6 y 3.7) que mostró el ión molecular y los fragmentos más estables correspondientes a cada molécula (tablas 3.4 y 3.5).

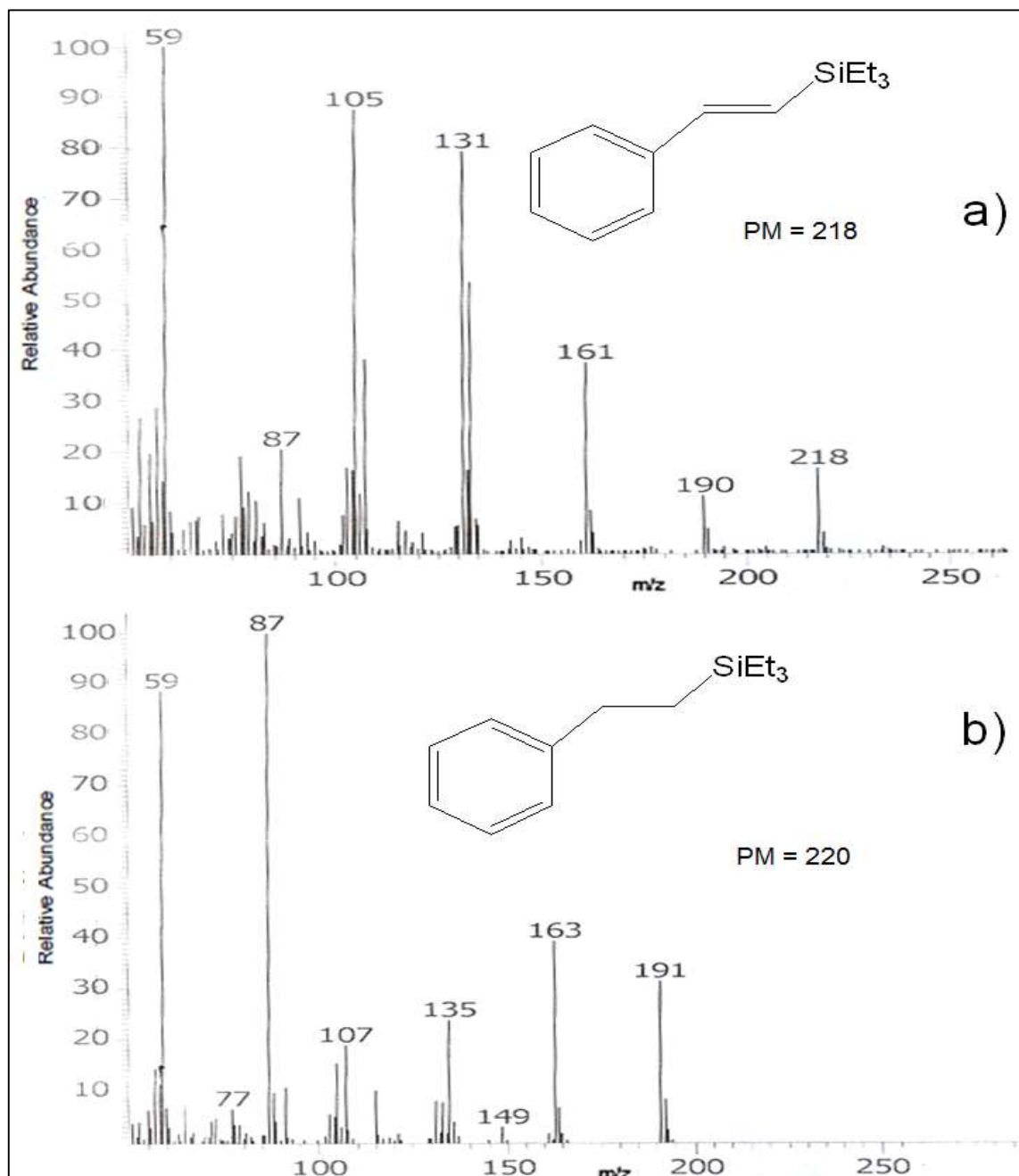


Figura 3.6. Espectrometría de masas de los productos derivados de la hidrosililación de estireno a) **1A** y b) **1B**.

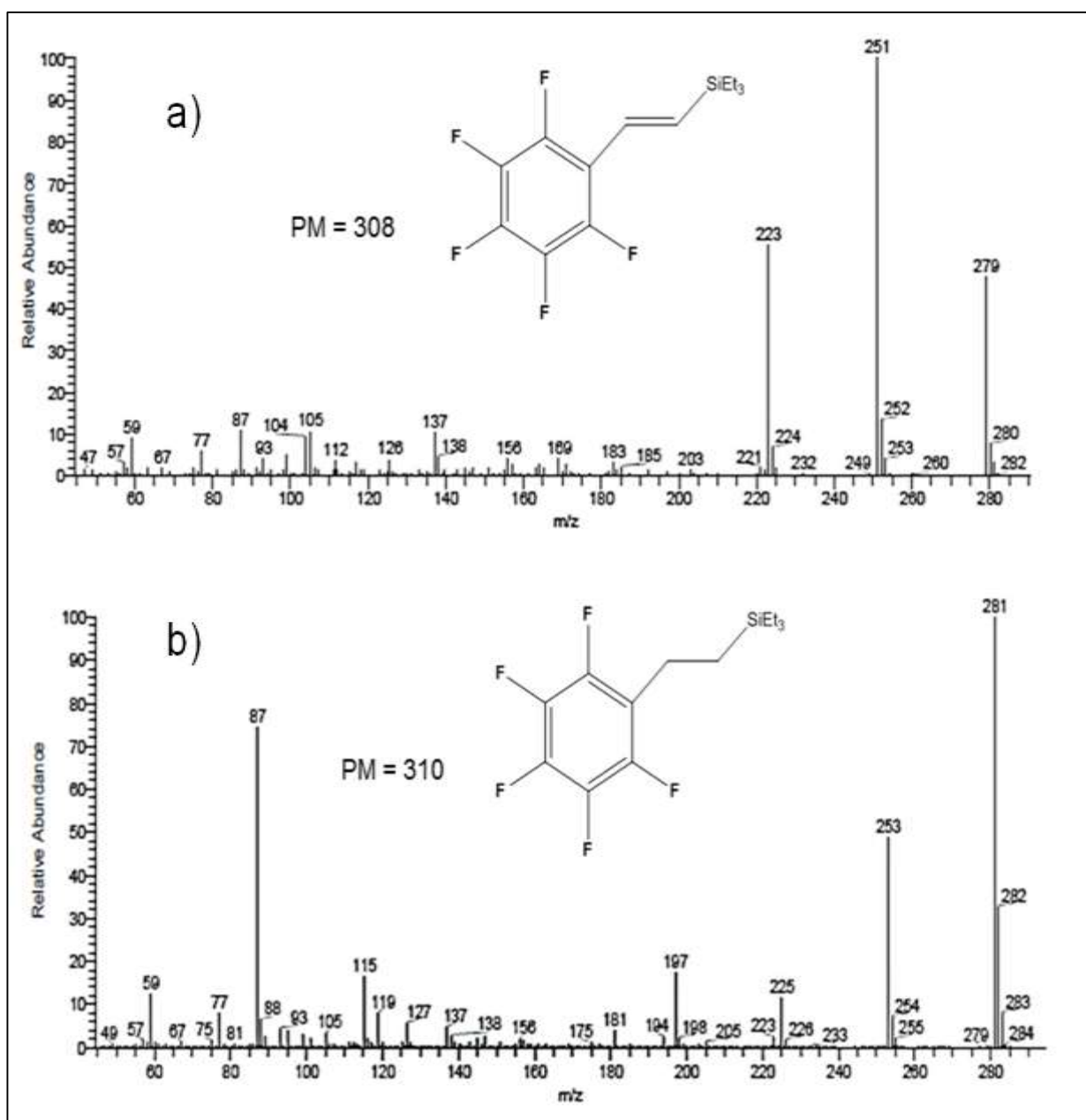


Figura 3.7. Espectrometría de masas de los productos de hidrosilación de pentafluoroestireno a) 2A y b) 2B.



Tabla 3.4. Fragmentos moleculares y su abundancia relativa (%) de los productos de las reacciones de hidrosililación de estireno.			
PRODUCTO 1 A		PRODUCTO 1 B	
FRAGMENTOS	m / z	FRAGMENTOS	m / z
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> Si	218	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Si	220
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Si	190 (10)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Si	191 (32)
C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Si	161 (37)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Si	163 (40)
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Si	131 (79)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Si	149 (3)
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub>	105 (87)	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Si	135 (23)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77 (6)	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	107 (19)

Tabla 3.5. Fragmentos moleculares y su abundancia relativa (%) de los productos de las reacciones de hidrosililación de pentafluoroestireno.			
PRODUCTO 2 A		PRODUCTO 2 B	
FRAGMENTOS	m / z	FRAGMENTOS	m / z
C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> F <sub>5</sub> Si	308	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> F <sub>5</sub> Si	310
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> F <sub>5</sub> Si	279 (88)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> F <sub>5</sub> Si	281 (100)
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> F <sub>5</sub> Si	251 (100)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> F <sub>5</sub> Si	253 (50)
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>5</sub> Si	223 (86)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> F <sub>5</sub> Si	225 (12)

Con estos datos complementamos los resultados de Cromatografía de Gases asignando el producto correspondiente a cada señal en los tiempos de retención que se muestran en la figura 3.8.

Auxiliándonos con los datos de la literatura y correlacionando los datos experimentales de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  junto con lo obtenido en la Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas, se pudo corroborar la obtención de los productos: (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1A**), 1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1B**), (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2A**) y 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2B**), para posteriormente hacer un análisis acerca de las proporciones entre dichos productos.

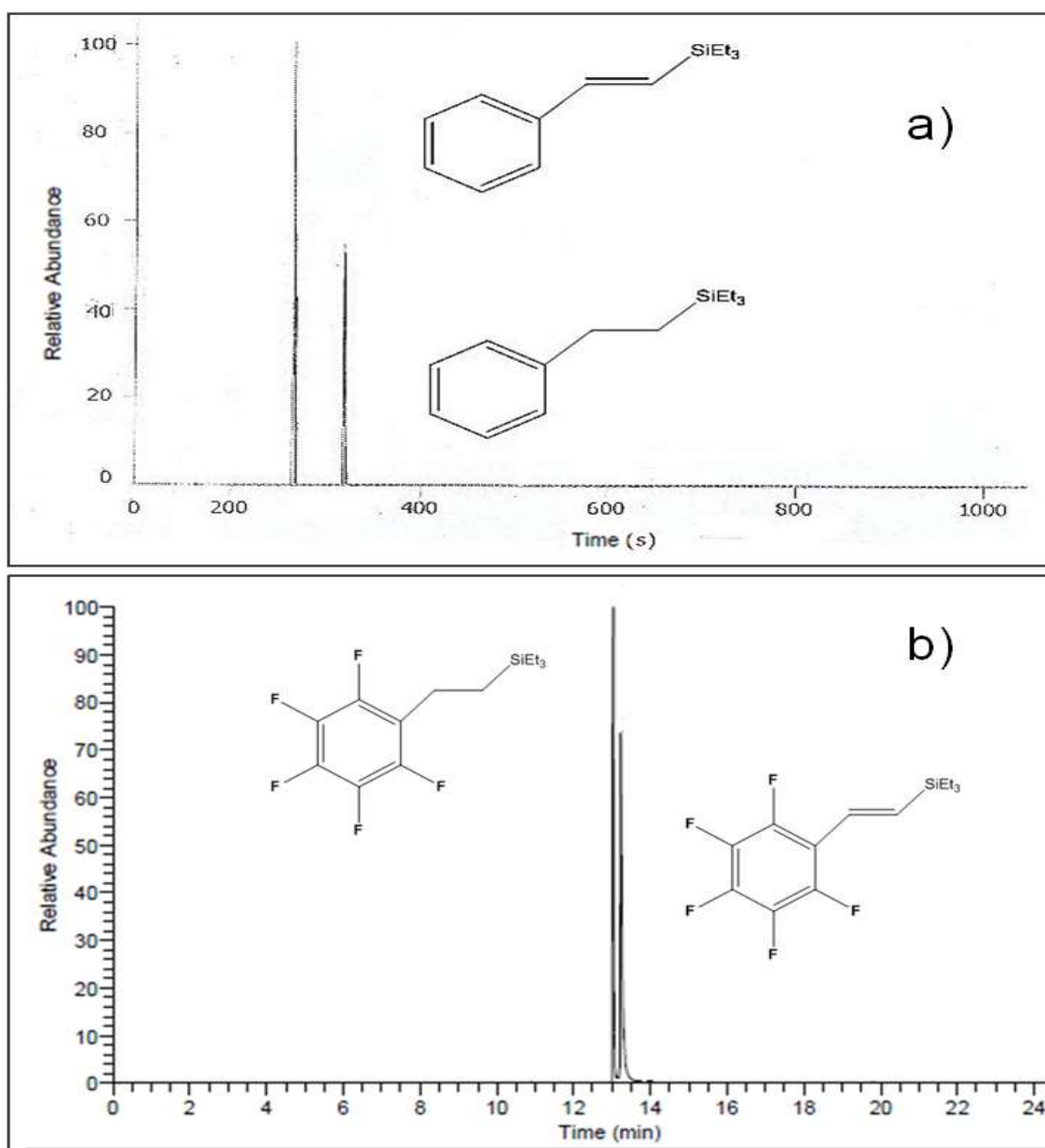


Figura 3.8. Productos asignados en la Cromatografía de Gases para las reacciones 1 (a) estireno y 2 (b) pentafluoroestireno.

### 3.2 Selectividad en reacciones del efecto del catalizador.

Una vez identificados los productos, se conoce que en la reacción de hidrosililación de estireno se obtuvo (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1A**) y 1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1B**), y como productos de la reacción con pentafluoroestireno, (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2A**) y 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2B**) (Figura 3.9). A partir de ello, se evaluó la relación de selectividad de los productos tomando en cuenta el área bajo la curva (*integrales*) de cada señal de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtenidos de la mezcla de reacción.

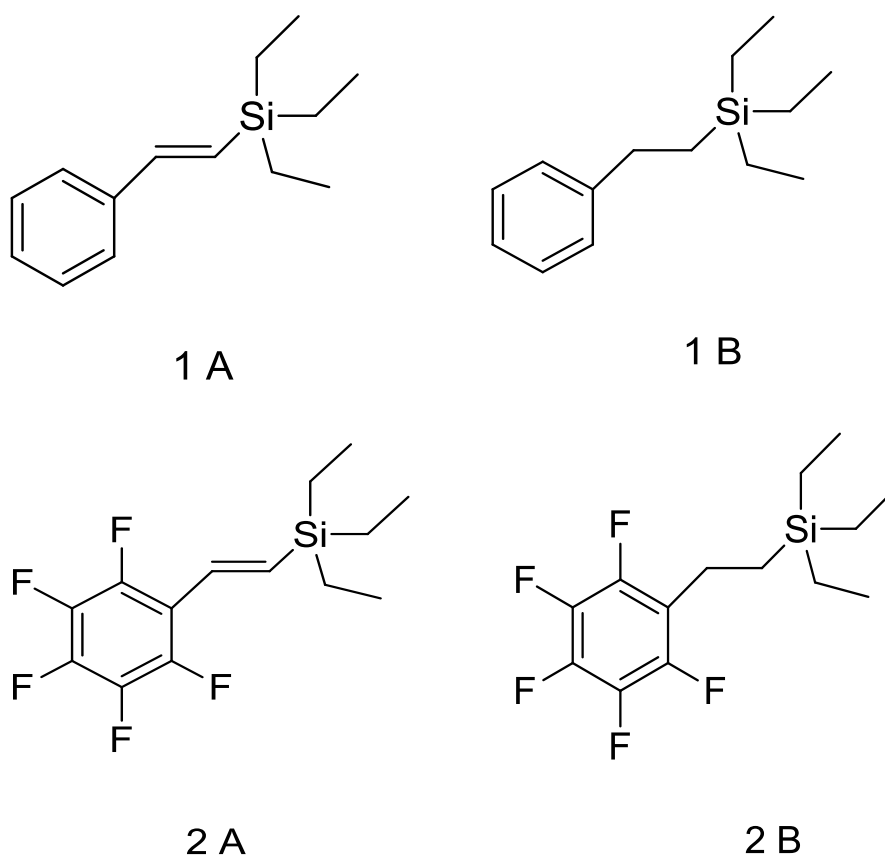


Figura 3.9. Productos de reacción para las reacciones de hidrosililación (1 y 2).

El tiempo de reacción se determinó monitoreando las reacciones por medio de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de muestras de la mezcla de reacción tomadas en diferentes intervalos de tiempo<sup>1</sup> y el consumo total de la materia prima marcó el fin de reacción, así como la obtención de un rendimiento mayor al 99% en todas las reacciones.

En las tablas 3.6 y 3.7 se muestran las proporciones de los productos obtenidos en las reacciones en THF con cuatro catalizadores, realizadas para el estudio del efecto del catalizador.

Tabla 3.6. Tiempos de reacción y proporciones de productos para reacciones de hidrosililación de <i>estireno</i> . <sup>29</sup>		
Catalizador	Tiempo de reacción (min)	<b>1A : 1B</b> (DESV EST)
I A	240	1.0 : 0.5 ( $\pm 0.04$ )
II A	90	1.0 : 0.7 ( $\pm 0.17$ )
III A	90	1.0 : 1.3 ( $\pm 0.24$ )
IV A	90	1.0 : 0.9 ( $\pm 0.05$ )

Tabla 3.7. Tiempos de reacción y proporciones de productos para reacciones de hidrosililación de <i>pentafluoroestireno</i> .		
Catalizador	Tiempo de reacción (min)	<b>2A : 2B</b> (DESV EST)
I A	240	1.0 : 1.3 ( $\pm 0.10$ )
II A	90	1.0 : 1.6 ( $\pm 0.46$ )
III A	90	1.0 : 2.5 ( $\pm 0.30$ )
IV A	90	1.0 : 1.6 ( $\pm 0.10$ )

Las tablas presentan para cada serie el catalizador empleado, el tiempo en que terminó la reacción, el promedio de la proporción entre los productos obtenidos y el valor de la desviación estándar considerando que cada serie se realizó por triplicado. Las gráficas de estos datos se presentan en las figuras 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13.

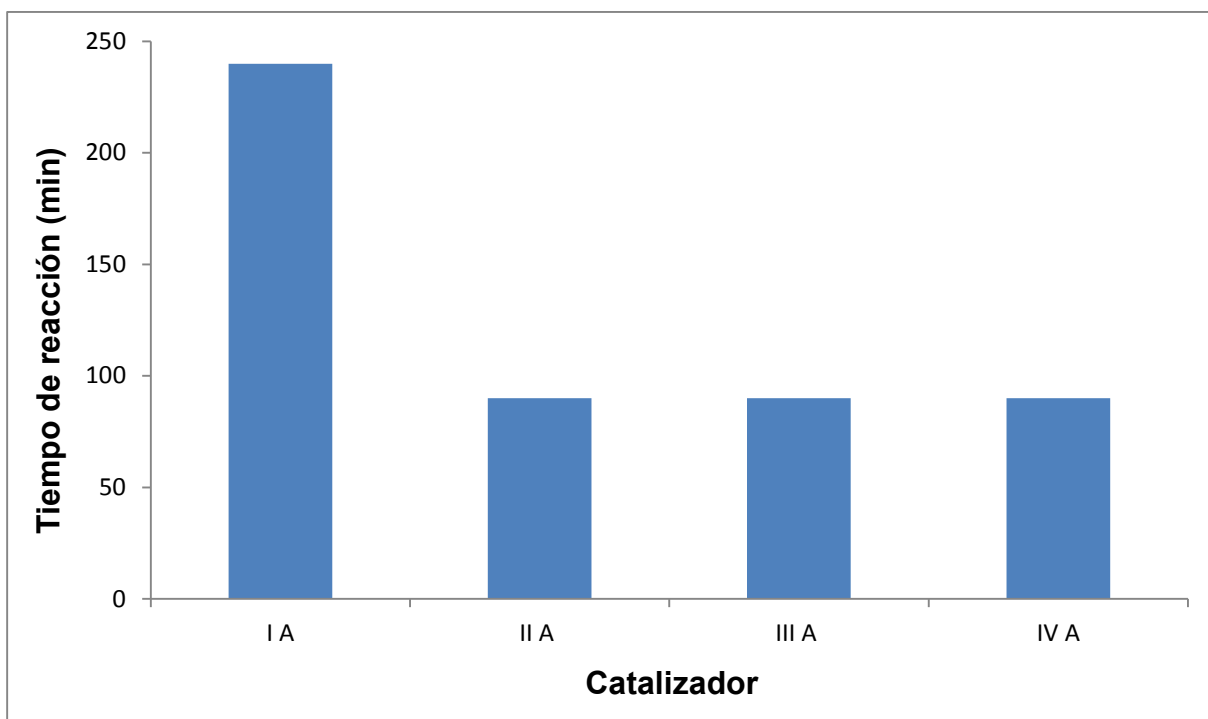


Figura 3.10. Gráfica de tiempos de reacción de la hidrosililación de estireno en THF.

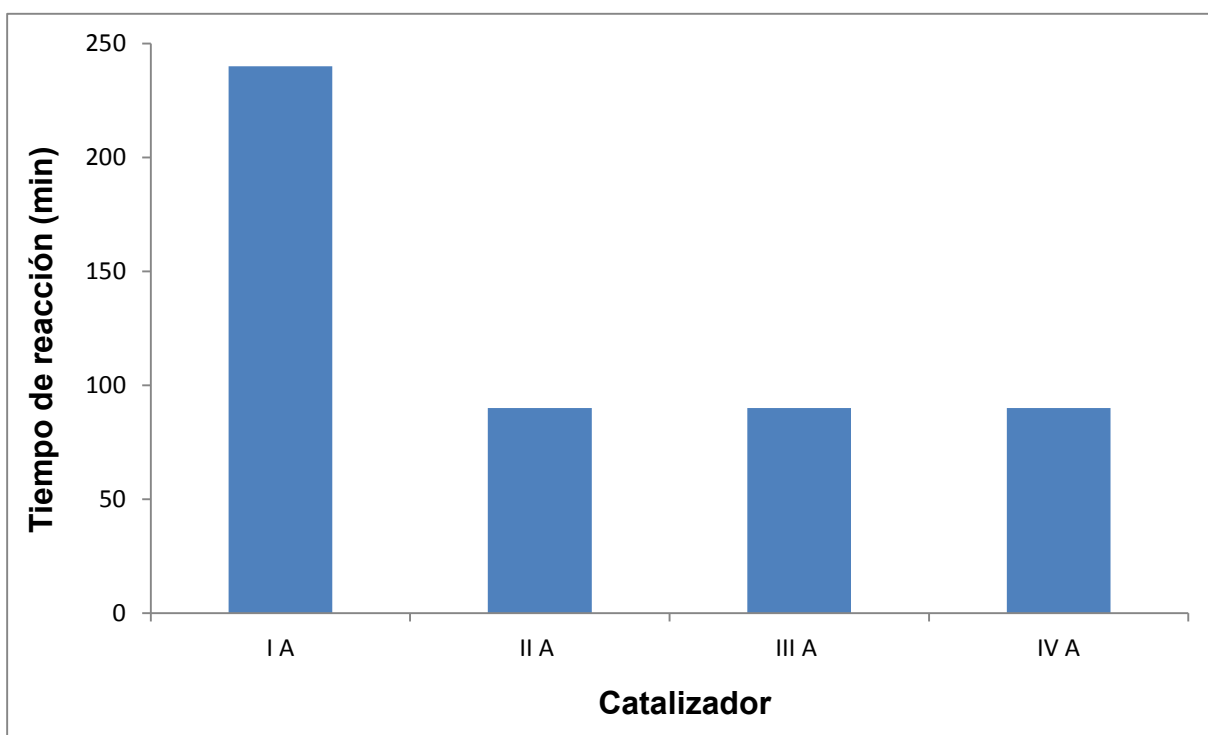


Figura 3.11. Gráfica de tiempos de reacción de la hidrosililación de pentafluoroestireno en THF

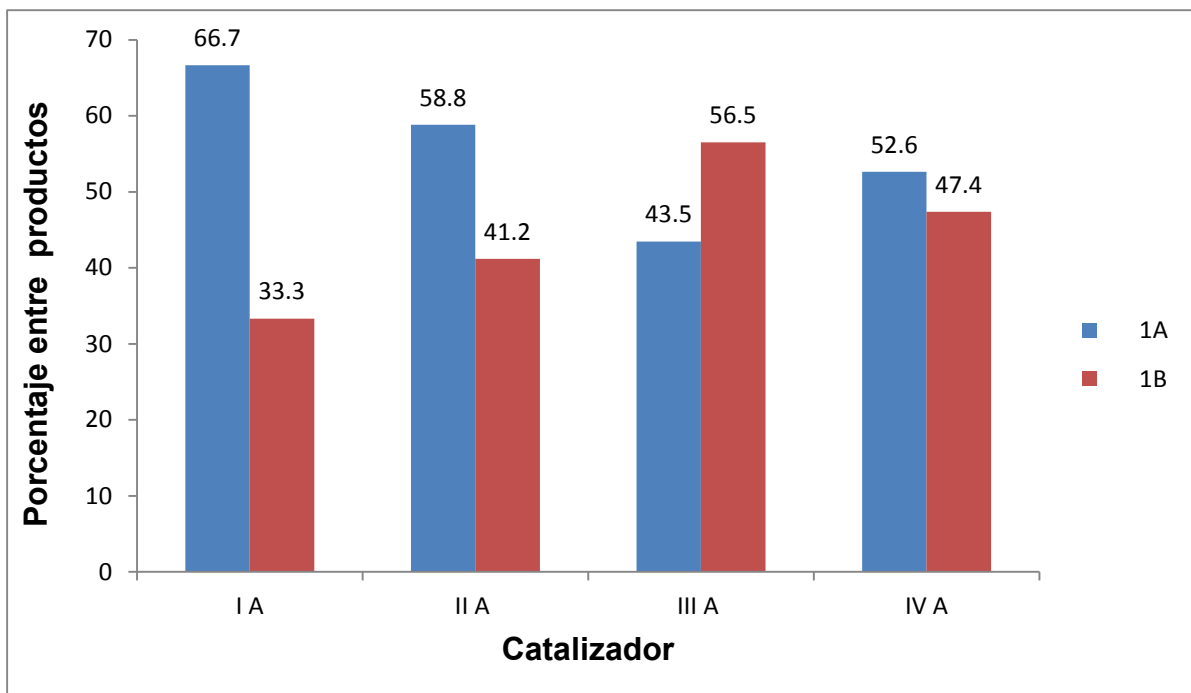


Figura 3.12. Gráfica de porcentajes entre los productos de la hidrosililación de estireno en THF.

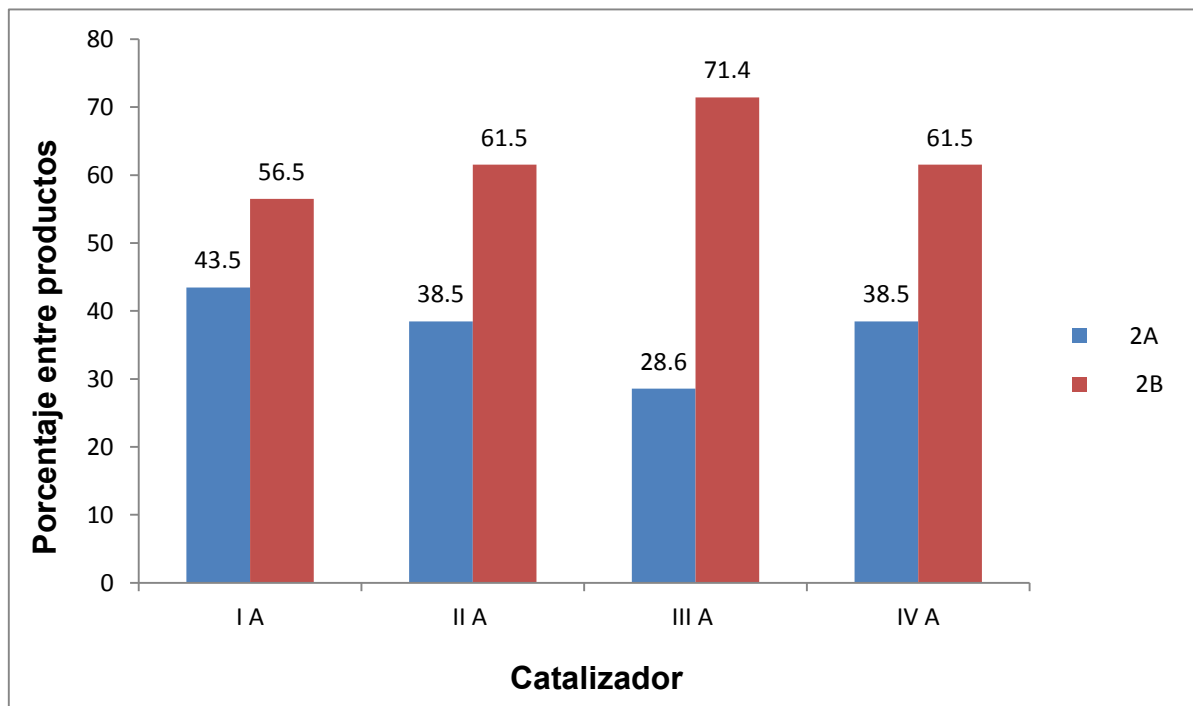


Figura 3.13. Gráfica de porcentajes entre los productos de la hidrosililación de pentafluoroestireno en THF.

A partir de los datos de las tablas 3.6 y 3.7 y la tendencia de los gráficos en las figuras 3.1 y 3.2 tenemos que las reacciones de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno tienen un tiempo de reacción de 90 minutos con tres de los catalizadores y 240 minutos con el catalizador con dos grupos fluorados (IA), lo cual nos indica que dos grupos flúor afectan la actividad en el catalizador. Por otra parte los tiempos de reacción para los cuatro catalizadores en las dos reacciones de hidrosililación son bastante buenos al comparar las reacciones realizadas en este trabajo con catalizadores catiónicos preparados *in situ* y las correspondientes con catalizadores neutros con un tiempo de reacción mayor a 72 horas, también reportadas por nuestro grupo.<sup>30</sup>

Por otra parte, tomando en cuenta los datos de las tablas 3.6 y 3.7 y la tendencia en las gráficas de las figuras 3.3 y 3.4, la proporción entre los dos productos formados es muy variada entre los diferentes catalizadores.

En las reacciones con estireno (figura 3.3), al comparar los resultados entre los catalizadores, el mejor resultado de selectividad es aquel con el catalizador con dos grupos fluorados (IA), ya que presenta mayor proporción del producto (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1A**) y en cuanto a la tendencia relacionada con los grupos fluorados se observa que al cambiar un grupo fluorado por un grupo no fluorado en el catalizador disminuye la proporción del producto (**1A**) y aumenta la del producto (**1B**). Sin embargo con el catalizador sin grupos fluorados (IVA) se produjo casi la misma proporción entre sus productos.

En las reacciones con pentafluoroestireno (figura 3.4), al comparar los resultados entre los catalizadores, el mejor resultado de selectividad es el que tiene un grupo fluorado y un grupo alquilo (III A) ya que presenta mayor proporción del producto 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2B**) y en cuanto a la tendencia relacionada con los grupos fluorados se observa que al cambiar un grupo fluorado por un grupo no fluorado en el catalizador disminuye la proporción del producto **2A** y aumenta la del producto **2B**.

Debido a lo anterior, al comparar las reacciones de estireno con las de pentafluoroestireno, tenemos que utilizando el sustrato fluorado (pentafluoroestireno) aumentan las cantidades del producto de hidrosililación (**B**).

Por otra parte comparando los catalizadores se observa que los mejores resultados de selectividad para reacciones con estireno se dan con el catalizador con dos grupos fluorados formando el producto **1A**, mientras que para las reacciones con pentafluoroestireno se dan con el catalizador con un grupo fluorado y otro alquilo pero formando el producto de hidrosililación **2B**.

*En resumen:*

En las reacciones con estireno, mientras más grupos fluorados hay en el catalizador, más producto *E* se forma. La interacción del anillo aromático del carbeno del catalizador es importante en la formación de los productos, ya que al verse afectado por los grupos flúor tiende más hacia un producto, comparado con el catalizador que no tiene flúor en el anillo.

En las reacciones con pentafluoroestireno, mientras menos grupos fluorados hay en el catalizador, más producto de hidrosililación se forma. Al igual que con estireno, el flúor en el anillo aromático del carbeno del catalizador tiene cierta influencia que favorece el producto de hidrosililación, pero comparada con las reacciones de estireno, este producto es predominante y con mayor porcentaje, con lo cual se demuestra un efecto por parte del sustrato fluorado.

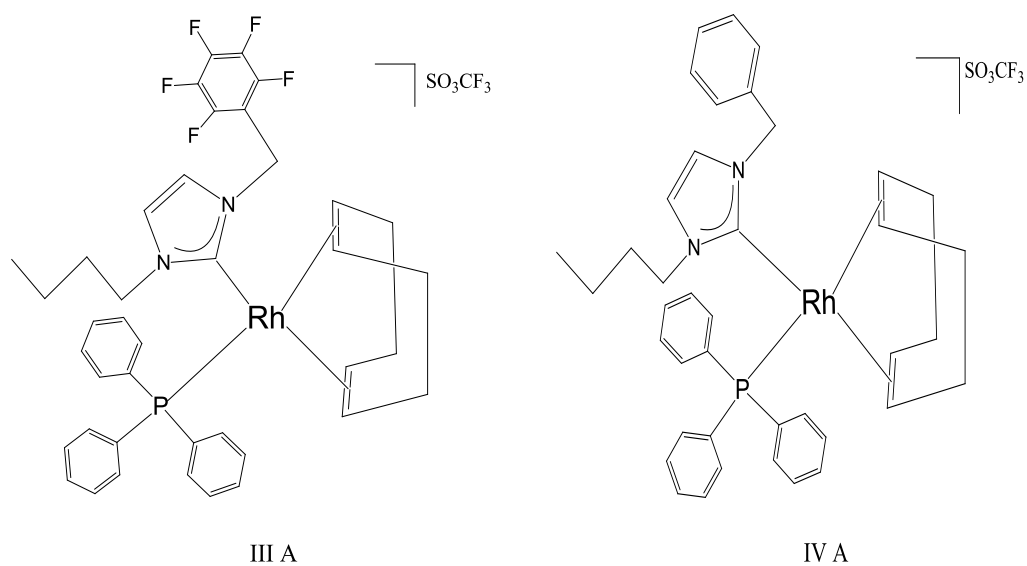
### **3.3 Efecto del disolvente.**

Con base en los resultados anteriores se estudió el efecto de disolvente utilizando solo dos de los catalizadores, un catalizador fluorado (III A) y otro no fluorado (IV A) (Figura 3.14), tomando en cuenta que al hacer un estudio y comparación entre catalizadores (*ver* sección 3.2) fueron los que presentaron mejor actividad. Las condiciones de reacción utilizadas y los procedimientos fueron determinados con base a los experimentos en THF (*ver* sección 2.2), quedando de la siguiente manera: 2 horas de reacción, temperatura de baño de arena a 100°C, catalizador al 1%, 10 mL del disolvente correspondiente, síntesis del catalizador iónico *in situ* y atmósfera inerte.

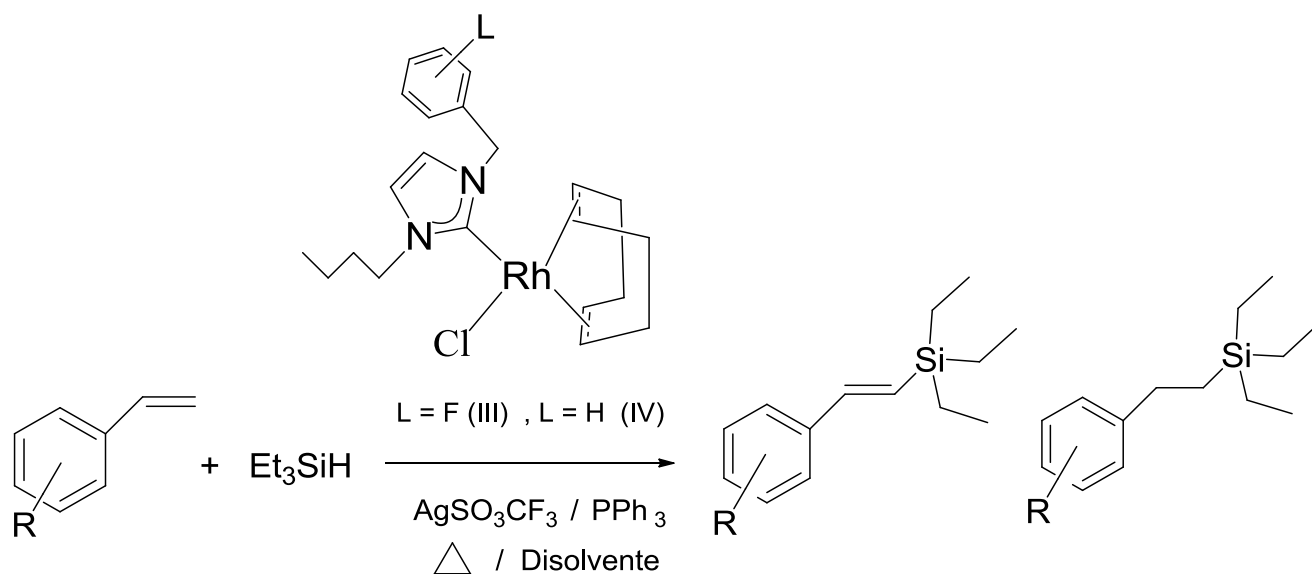


Cabe mencionar que el tiempo de reacción se determinó monitoreando las reacciones por medio de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de muestras de la mezcla de reacción tomadas en diferentes intervalos de tiempo<sup>1</sup> y el consumo total de la materia prima marcó el fin de reacción, así como la obtención de un rendimiento mayor al 99% en todas las reacciones.

La reacción general y los productos obtenidos para las dos reacciones en el estudio del efecto del disolvente se muestran en la reacción 3.3.



**Figura 3.14. Catalizador fluorado (III A) y catalizador no fluorado (IV A).**



**R = H REACCIÓN 1**

**R = F REACCIÓN 2**

**L = de acuerdo al catalizador: III ó IV.**

**1A** (*E*)-1-(triethylsilyl)-2-feniletano

**2A** (*E*)-1-(triethylsilyl)-2-pentafluorofeniletano

**1B** 1-(triethylsilyl)-2-feniletano

**2B** 1-(triethylsilyl)-2-pentafluorofeniletano

### Reacción 3.3.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las siguientes series de reacciones:

1) Hidrosililación de **estireno con:**

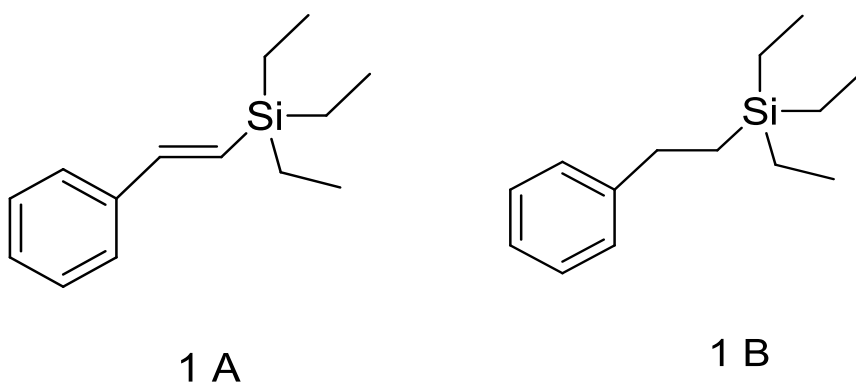
- a) **catalizador fluorado** (tabla 3.8)
- b) **catalizador no fluorado** (tabla 3.8)

2) Hidrosililación de **pentafluoroestireno**

- a) **catalizador fluorado** (tabla 3.9)
- b) **catalizador no fluorado** (tabla 3.9).

### 3.3.1 Reacciones con estireno

En las reacciones de hidrosililación de estireno con diferentes disolventes se obtuvieron dos productos principales, al igual que en el estudio del efecto del catalizador: (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-fenileteno (**1A**) y 1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1B**) (Figura 3.15). La selectividad de las reacciones se determinó tomando en cuenta el área bajo la curva (*integrales*) correspondiente a cada señal de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , los cuales fueron obtenidos de la mezcla de reacción y se muestran en la tabla 3.8. Posteriormente, para un mejor análisis, se presentan los datos en forma porcentual en las tablas 3.8a y 3.8b.



**Figura 3.15. Productos de reacción en la hidrosililación de estireno en diferentes disolventes.**

Tabla 3.8. Proporción entre productos de las reacciones de hidrosililación de estireno con catalizador fluorado (III A) y no fluorado (IV A).

<b>Disolvente</b>	(III A) <b>1A : 1B</b> (DESV EST)	(IV A) <b>1A : 1B</b> (DESV EST)
TOLUENO	1.0 : 1.4 ( $\pm 0.21$ )	1.0 : 1.2
TETRAHIDROFURANO	1.0 : 1.3 ( $\pm 0.24$ )	1.0 : 0.9 ( $\pm 0.05$ )
BENCENO	1.0 : 0.8 ( $\pm 0.14$ )	1.0 : 1.5 ( $\pm 0.84$ )
DMSO	0.0 : 0.0	0.0 : 0.0
ACETONITRILO	0.0 : 0.0	0.0 : 0.0

Tabla 3.8a. Comparación porcentual de los productos de hidrosililación de estireno con catalizador IIIA en diferentes disolventes.

<b>Disolvente</b>	<b>1A (%)</b>	<b>1B (%)</b>
Tolueno	41.66	58.33
THF	43.47	56.52
Benceno	55.55	44.44
DMSO	0	0
Acetonitrilo	0	0

Tabla 3.8b. Comparación porcentual de productos de hidrosililación de estireno con catalizador IVA en diferentes disolventes.

<b>Disolvente</b>	<b>1A (%)</b>	<b>1B (%)</b>
Tolueno	45.45	54.54
THF	52.63	47.36
Benceno	40	60
DMSO	0	0
Acetonitrilo	0	0

Las gráficas de estos datos se presentan en las figuras 3.16 y 3.17.

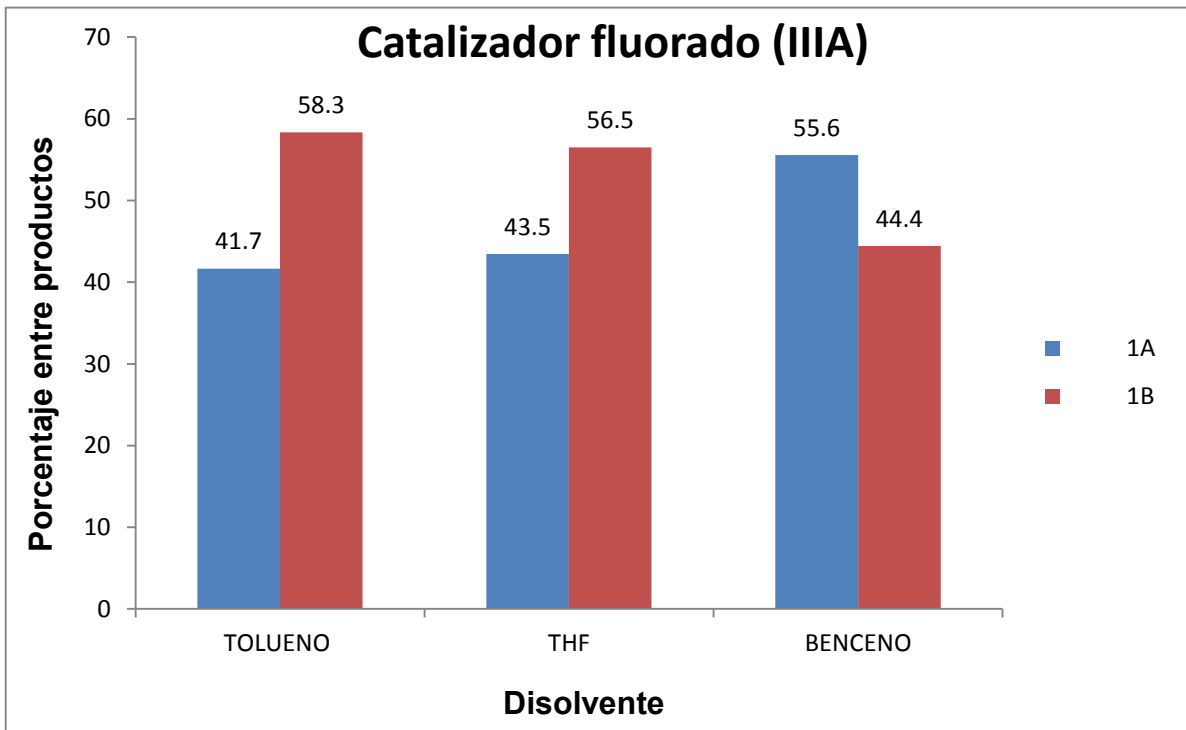


Figura 3.16. Gráfica de porcentajes entre los productos de la hidrosililación de estireno con catalizador fluorado.

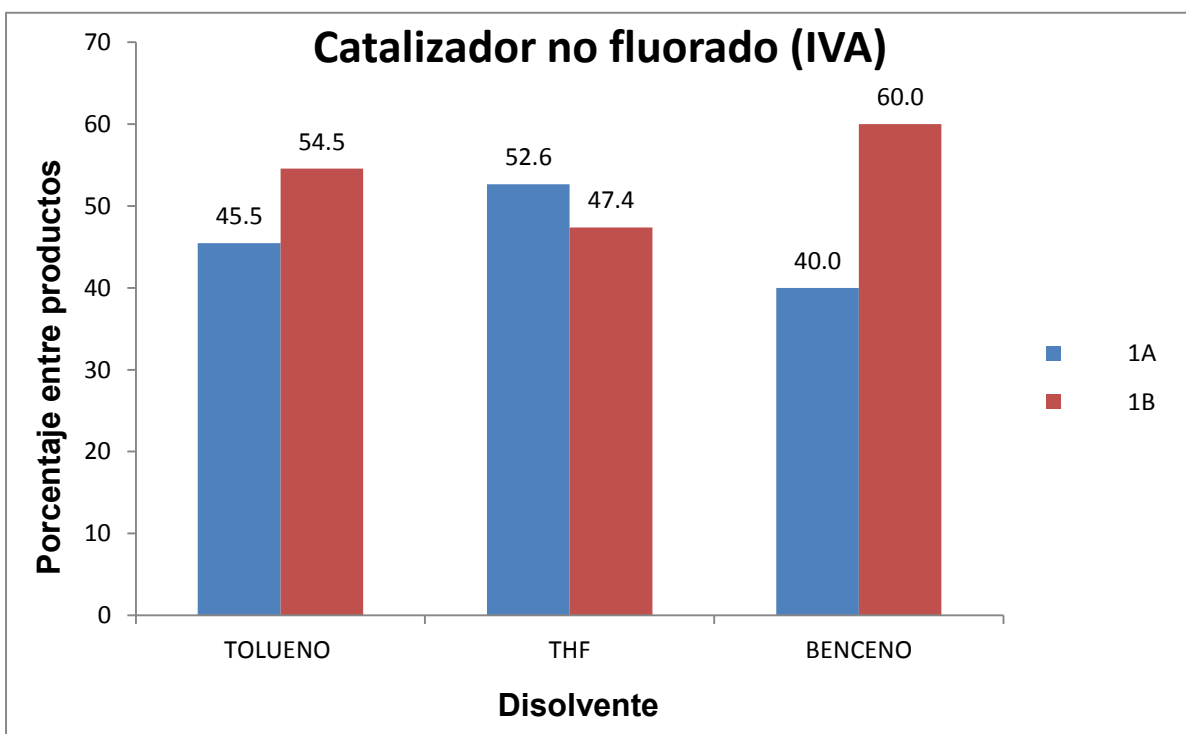


Figura 3.17. Gráfica de porcentajes entre los productos de la hidrosililación de estireno con catalizador no fluorado.

En las reacciones de estireno con catalizador fluorado (IIIA) la proporción entre productos dio similar entre los disolventes tolueno y THF, pero en benceno se invierte la proporción dando preferencia al producto (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1A**). Sin embargo, en los tres casos no se observa buena selectividad.

En las reacciones de estireno con el catalizador sin grupo fluorado (IVA) la proporción entre productos dio similar entre los disolventes tolueno y THF, pero en benceno se vuelve un poco más selectiva a la formación del producto de hidrosililación 1-(Trietilsilil)-2-feniletano (**1B**).

En cuanto a actividad, ésta se pierde en disolventes muy polares y con altas constantes dieléctricas; no observándose producto alguno cuando se utilizaron como disolventes dimetil sulfóxido y acetonitrilo, mientras que con los demás disolventes los rendimientos fueron superiores al 99% a las 2 horas de reacción.

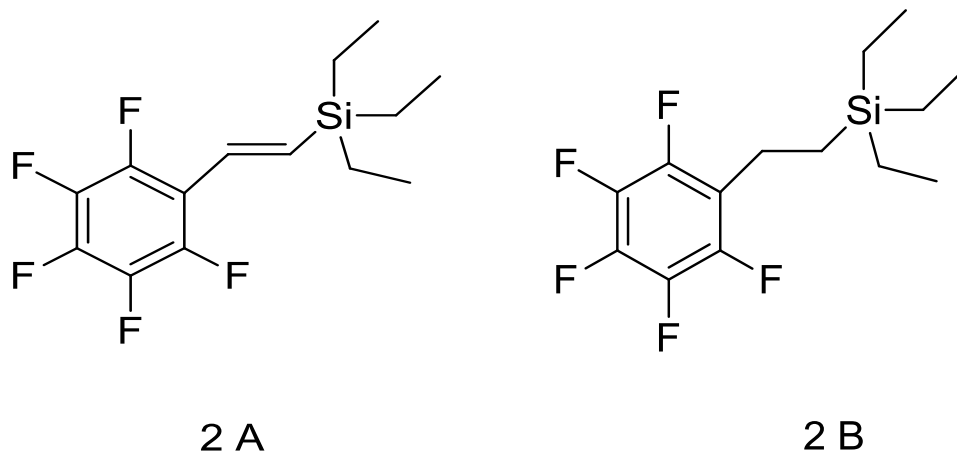
*En resumen:*

En el estudio del disolvente en las reacciones de estireno no se obtuvo una selectividad muy significativa, pero está presente una tendencia con respecto a los disolventes.

En el estudio del disolvente, con el disolvente no polar, benceno, se observó que en las reacciones de estireno con catalizador fluorado, se generó mayor proporción del producto de hidrosililación (1B). Sin embargo, con el catalizador no fluorado, en el mismo disolvente se generó mayor proporción del producto *E* (1A).

### 3.3.2 Reacciones con pentafluoroestireno

En las reacciones de hidrosililación de pentafluoroestireno con diferentes disolventes se obtuvieron dos productos principales, al igual que en el estudio del efecto del catalizador: (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofenileteno (**2A**) y 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2B**) (Figura 3.18). La selectividad de las reacciones se determinó tomando en cuenta el área bajo la curva (*integrales*) correspondiente a cada señal de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , los cuales fueron obtenidos de la mezcla de reacción y se muestran en la tabla 3.9. Además, para mejor análisis, también se presentan los datos en forma porcentual en las tablas 3.9a y 3.9b.



**Figura 3.18. Productos de reacción en la hidrosililación de pentafluoroestireno en diferentes disolventes.**

Tabla 3.9. Proporción entre productos de las reacciones de hidrosililación de pentafluoroestireno con catalizador fluorado (III A) y no fluorado (IV A).

<b>Disolvente</b>	(III A) <b>2A : 2B</b> (DESV EST)	(IV A) <b>2A : 2B</b> (DESV EST)
TETRAHIDROFURANO	1.0 : 2.5 ( $\pm 0.30$ )	1.0 : 1.6 ( $\pm 0.10$ )
BENCENO	1.0 : 1.2 ( $\pm 0.07$ )	1.0 : 1.3 ( $\pm 0.05$ )
TOLUENO	1.0 : 0.6 ( $\pm 0.42$ )	1.0 : 1.2
DMSO	0.0 : 0.0	0.0 : 0.0
ACETONITRILO	0.0 : 0.0	0.0 : 0.0

Tabla 3.9a. Comparación porcentual de productos de hidrosililación de pentafluoroestireno con catalizador IIIA en diferentes disolventes.

<b>Disolvente</b>	<b>2A (%)</b>	<b>2B (%)</b>
THF	28.57	71.42
Benceno	45.45	54.54
Tolueno	62.50	37.50
DMSO	0	0
Acetonitrilo	0	0

Tabla 3.9b. Comparación porcentual de productos de hidrosililación de pentafluoroestireno con catalizador IVA en diferentes disolventes.

<b>Disolvente</b>	<b>2A (%)</b>	<b>2B (%)</b>
THF	38.46	61.53
Benceno	43.47	56.52
Tolueno	45.45	54.54
DMSO	0	0
Acetonitrilo	0	0

Una representación gráfica de estos datos se presenta en las figuras 3.19 y 3.20.



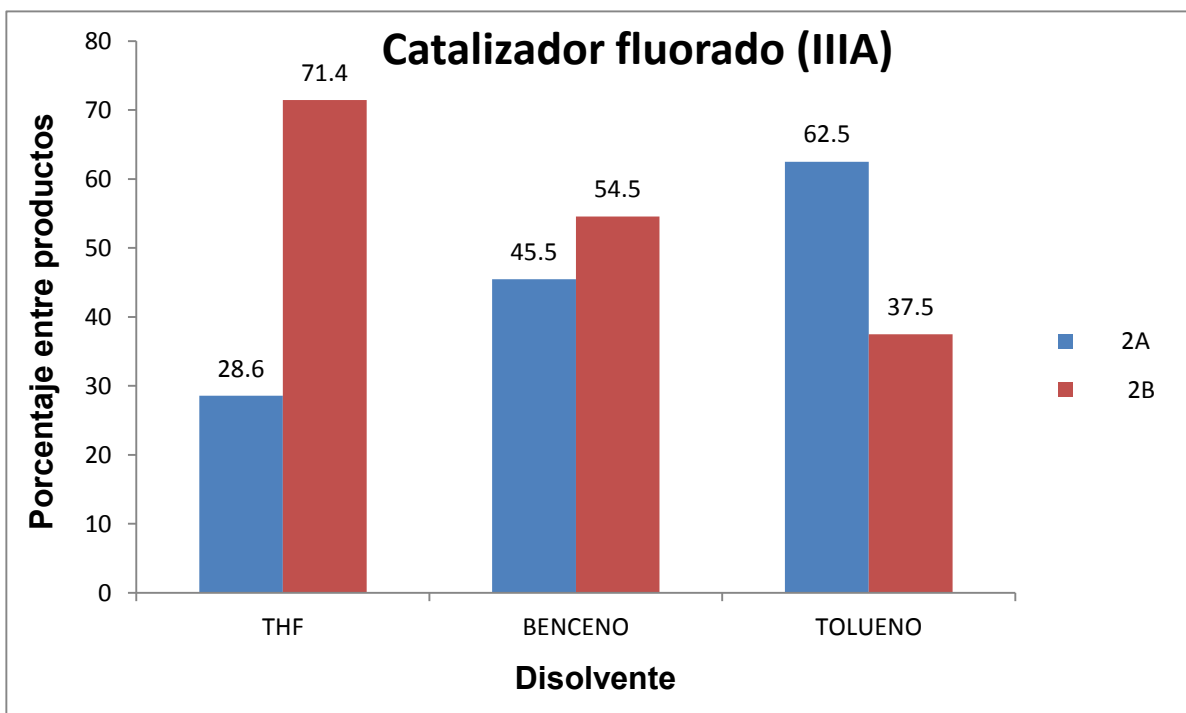


Figura 3.19. Porcentaje entre los productos de la hidrosililación de pentafluoroestireno con catalizador fluorado.

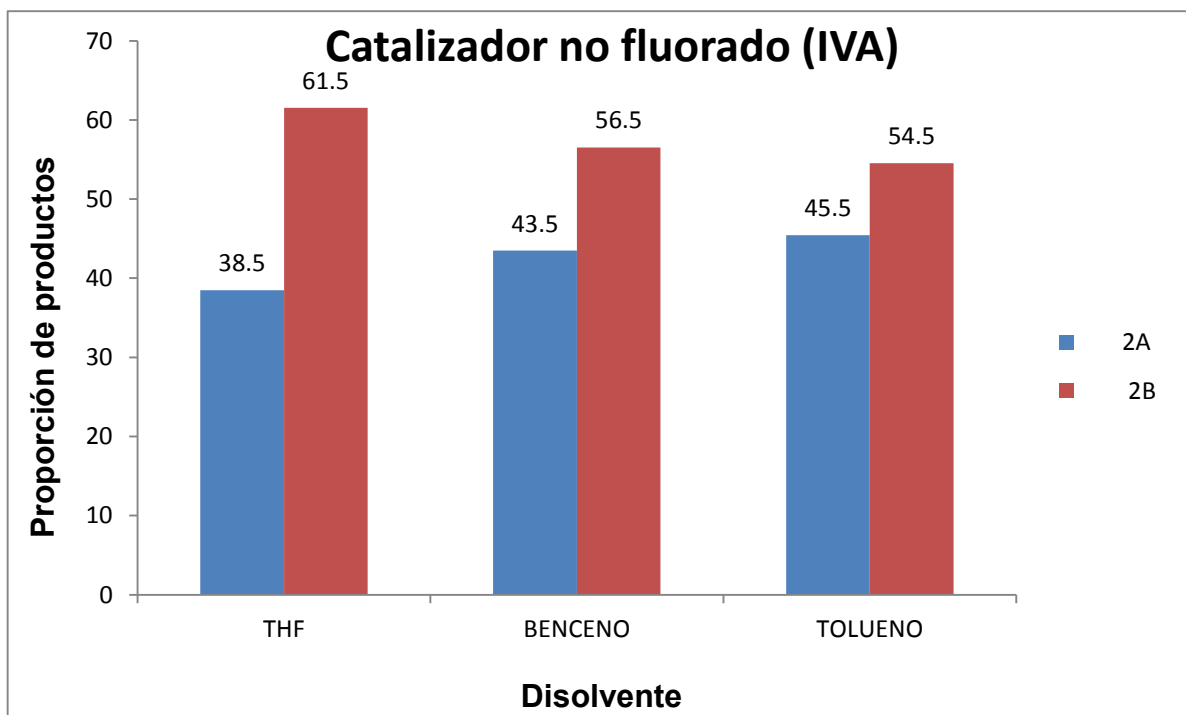


Figura 3.20. Porcentaje entre los productos de la hidrosililación de pentafluoroestireno con catalizador no fluorado.

En reacciones con pentafluoroestireno usando catalizador fluorado (IIIA) en THF se favorece la formación del producto de hidrosililación 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2B**), mientras que en tolueno es la formación del producto (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2A**), y finalmente, en benceno la proporción entre productos es similar.

En reacciones con pentafluoroestireno usando el catalizador sin grupo fluorado (IVA) en los tres disolventes se forma en mayor proporción el producto de hidrosililación 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano (**2B**), pero el comportamiento de las proporciones entre productos es similar.

Debido al comportamiento entre catalizadores en THF, la selectividad por el producto **2B** se pierde en un 10 % usando catalizador no fluorado, a pesar de ello dicho producto se mantiene en mayor proporción con respecto al producto **2A**.

Las reacciones en benceno con catalizador fluorado y no fluorado dieron resultados similares.

En cuanto a actividad, ésta se pierde en disolventes muy polares y con altas constantes dieléctricas, el avance de reacción no es significativo en los disolventes dimetilsulfóxido y acetonitrilo, mientras que con los demás disolventes los rendimientos fueron mayores a 99% a las 2 horas de reacción.

Las reacciones con pentafluoroestireno con catalizador fluorado y no fluorado en los disolventes estudiados (a excepción de tolueno con catalizador fluorado) forman en mayor proporción el producto principal de hidrosililación (**2B**).

*En resumen:*

En el estudio del disolvente, en las reacciones de pentafluoroestireno con catalizador fluorado y THF se favorece el producto de hidrosililación (**2B**), mientras que en tolueno y catalizador fluorado se promueve el producto *E* (**2A**). Sin embargo, con catalizador no fluorado, se favorece el producto de hidrosililación (**2B**), aunque las proporciones entre productos no son relevantes, el mejor resultado se obtiene con THF.

**CAPÍTULO 4**  
**CONCLUSIONES**

- La actividad catalítica de los catalizadores iónicos de rodio preparados *in situ* para la hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno fue mejor que con los catalizadores en su forma neutra obtenidos previamente por nuestro grupo de investigación.<sup>30</sup>
- Para la reacción de hidrosililación de estireno se obtuvieron dos productos: (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-feniletano y 1-(Trietilsilil)-2-feniletano.
- Para la reacción de hidrosililación de pentafluoroestireno se obtuvieron dos productos: (*E*)-1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano y 1-(Trietilsilil)-2-pentafluorofeniletano.
- Del estudio del efecto del catalizador en la reacción de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno catalizadas por cuatro complejos catiónicos de rodio, con ligantes carbeno *N*-heterocíclico fluorados y uno no fluorado, en tetrahidrofurano, se obtuvo que:
  - ✓ Hay cierta interacción entre *sustrato* y *catalizador* que se ve favorecida cuando estos *dos* presentan grupos fluorados, lo que determina la proporción entre productos.
  - ✓ En cuanto a la actividad, el catalizador con dos grupos fluorados consume casi el triple de tiempo de reacción comparado con el catalizador con un solo grupo fluorado o sin grupo fluorado.
- En el estudio del efecto del disolvente en la reacción de hidrosililación de estireno y pentafluoroestireno catalizadas por dos complejos catiónicos de rodio con ligantes carbeno *N*-heterocíclico, uno fluorado y el otro no fluorado, se obtuvo que:
  - ✓ Hay mejor resultado con el uso de un disolvente de baja polaridad.
  - ✓ Las reacciones son poco favorables en disolventes polares apróticos con constante dieléctrica alta.

## BIBLIOGRAFÍA

1. C. Leyva. "Síntesis de compuestos inorgánicos y organometálicos para usos catalíticos". *Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. UNAM. 2010*. Servicio social registrado con clave: 2010-12/41-92.
2. G. Rivera, O. Elizalde, G. Roa, I. Montiel, S. Bernès. *Journal Organometallic Chemistry. 2012. 699. 82-86*.
3. G. Aguilar. J. Salmones. *Fundamentos de catálisis*. Alfa Omega. **2003**. 21-28.
4. D. Steinborn. *Fundamentals of organometallic catalysis*. Wiley-VCH. **2012**. 9-15.
5. J. Blanco, R. Linarte. *Catálisis. Fundamento y aplicaciones industriales*. Trillas. **1976**. 14, 15 y 29.
6. R. Jiménez. J. Cervantes. *Información tecnológica. 2001. 12. 81-87*.
7. B. Marciniac. *Comprehensive Handbook of Hydrosilylation*. Pergamon Press. Oxford. **1992**. 3-7.
8. R. Crabtree, E. Peris. *Química Organometálica de los Metales de Transición*. Universitat Jaume I. **1997**. 299-303.
9. B. Marciniac. *Coordination Chemistry Reviews. 2005. 249. 2374–2390*.
10. T. Ryo, H. Yasue. *Organometallics. 1996. 15. 2098-2102*.
11. S. P. Nolan. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*. Wiley-VCH. **2006**. 120-160.
12. I. Ojima, N. Clos, R. Donovan, P. Ingallina. *Organometallics. 1990. 9. 3127-3133*.
13. P. De Frémonta, N. Marionb, S. Nolanb. *Coordination Chemistry Reviews. 2009. 253. 862–892*.
14. N. M. Lee. *Organometallics. 2004. 23. 976-983*.
15. N.M Scott, R. Dorta, E.D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S.P. Nolan. *Journal of the American Chemical Society. 2005. 127. 3516-3526*.

16. L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen. *Journal of Organometallic Chemistry*. **2005**. 690. 5407–5413.
17. C. Reichardt, T. Welton. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3<sup>rd</sup> ed. Wiley-VCH. **2003**. 65-106. 549-553, 558-559.
18. J. Cook, C. Hunter, C. Low, V. Perez, J. Vinter. *Angewandte Chemie International Edition*. **2007**. 46. 3706-3709.
19. A. Wingrove, R. Caret. *Química Orgánica*. Harla. **1984**. 195-196.
20. C. Janiak. *Journal Chemical Society*. Dalton Transactions. **2000**. 3885-3896.
21. C. Hunter, J. Sanders. *Journal of the American Chemical Society*. **1990**. 112. 5525-5534.
22. A. Saxena. *European Journal of Biochemistry*. **2003**. 270. 4447-4458.
23. C. Núñez. *Diseño, Síntesis y Propiedades de Nuevos Receptores aza-, oxaaza- y tioaza- Macrocíclicos y de sus Complejos Metálicos*. Ed. Universidad Santiago de Compostela. **2009**. 18-19.
24. R.H. Crabtree. *Organometallics*. **2003**. 22. 1663-1667.
25. H.M.J. Wang. *Organometallics*. **1998**. 17. 972-975.
26. D. Perrin. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>rd</sup> ed. Pergamon Press. **1988**. 10, 16-18. 68-69, 91-92, 157-161, 217, 290-291.
27. D. Shriver, M. Drezdson. *The manipulation of air-sensitive compounds*. John Wiley and Sons. **1986**. 30-40.
28. F. Ojima, M. Yatabe. *Journal of Organometallic Chemistry*. **1984**. 260. 335-346.
29. G. Rivera, C. Leyva. *Boletín de la Sociedad Química de México*. Número 5. Página 41 de la versión digital. Sección de Química Organometálica. Cartel estudiantil 141. Sede del congreso en Querétaro. México. **2011**.
30. H. Torres, G. Rivera. *Resultados sin publicar*.