



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Licenciatura en Química

**Síntesis, caracterización estructural y evaluación
catalítica de líquidos iónicos derivados de
metilimidazolio.**

Tesis

que para obtener el título de:

Licenciado en Química

Presenta:

Melisa Trejo Maldonado

Asesores:

Dra. Gloria Sánchez Cabrera

Dr. Francisco J. Zuno Cruz



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Licenciatura en Química

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química **Melisa Trejo Maldonado**, quien presenta el trabajo de titulación “**Síntesis, caracterización estructural y evaluación catalítica de líquidos iónicos derivados de metilimidazolio**” después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dra. Noemi Andrade López
PRIMER VOCAL:	Dra. Gloria Sánchez Cabrera
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda
TERCER VOCAL:	Dr. Francisco Javier Zuno Cruz
SECRETARIO:	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
PRIMER SUPLENTE:	Dr. José Antonio Rodríguez Ávila
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. Simplicio González Montiel

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 26 de junio de 2015.

Dra. Susana Rojas Lima
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIONES
QUÍMICAS



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5, Ciudad del Conocimiento,
Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma,
Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 ext. 2218
quimica.icbi@uaeh.edu.mx

El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio número 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Gloria Sánchez Cabrera y el Dr. Francisco Javier Zuno Cruz con el apoyo financiero de:

Proyecto CONACyT-Ciencia Básica CB2011/169067: Uso de líquidos iónicos en reacciones de síntesis de compuestos mono y polinucleares de Ti, Ru, Os, Co e Ir y su potencial aplicación en reacciones catalíticas de hidrodesulfuración.

Y con la beca de licenciatura de CONACyT, número de becario 21446 del proyecto mencionado.

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en los siguientes eventos académicos de química:

1. *"5th Interantional Workshop "Recent Advances in Chemsitry" Síntesis de sales de imidazolio no simétricas. Trejo Maldonado Melisa., Ferreira García Thania A., Zuno-Cruz, Francisco J., Alvarado-Rodríguez, José G., Sánchez Cabrera, Gloria. Celebrado en la Universidad de Colima, Colima del 29 al 31 de agosto de 2012.*
2. *"Encuentro de Química Inorgánica 2013" Estudio de ligantes de tipo carbénico N-Heterocíclicos: síntesis y reactividad con cúmulos de rutenio. González Abrego, Daniel. O., Trejo Maldonado, Melisa, Zuno-Cruz, Francisco. J., Sánchez Cabrera, Gloria. Celebrado en el Complejo Universitario BUAP, Puebla, Puebla del 25 al 28 de junio 2013.*
3. *"Simposium de Química Heterocíclica" Síntesis de tioureas disustituidas y su reactividad con cúmulos trinucleares de rutenio. Ferreira García, T. Alexandra; Trejo Maldonado, Melisa; Alvarado Rodríguez, José G., Zuno Cruz, Francisco. J.; Sánchez Cabrera, Gloria. Celebrado en el CINVESTAV. México los días 28 y 29 de mayo 2015.*

Agradecimientos

Gracias familia por su esfuerzo, gracias por la educación, la confianza y el amor. Todo lo que soy y lo que he logrado se los debo a ustedes mamá, papá, Mez y Alex.

Gracias a mi amor Víctor, gracias por tu apoyo, comprensión, afecto, paciencia y por la felicidad que trajiste a mi vida. Sin duda me ayudaste a encontrar la motivación y pasión por la ciencia.

A todos mis compañeros de laboratorio: ¡muchas gracias! Atesoro los momentos que compartimos en el laboratorio cuatro, las largas horas de trabajo, las risas y las actividades “extraescolares”. Gracias Dany, Ale, Mary, Eric, Abril y Poncho todos ustedes tienen un lugar muy especial en mi corazón.

A la Dra. Gloria gracias por sus enseñanzas, su paciencia y su confianza; al Dr. Zuno gracias por su apoyo en este proyecto y por las clases que me inspiraron a seguir con mis estudios.

Gracias a todos los profesores que me dieron clases durante la licenciatura porque ante cualquier persona puedo afirmar que aprendí de los mejores.

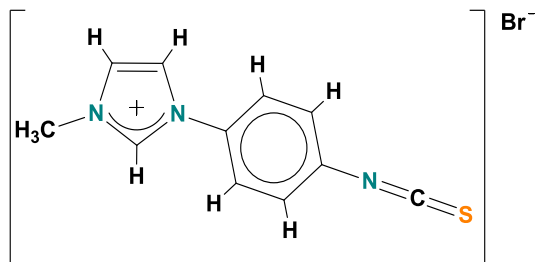
Índice

Índice.....	1
Índice de compuestos.....	4
Resumen	5
Abreviaturas.....	6
1 Introducción	8
2 Generalidades	9
2.1 Líquidos Iónicos.....	9
2.1.1 Propiedades ^[1]	10
2.1.2 Síntesis ^[2]	12
2.1.3 Aplicaciones.....	13
2.2 Catálisis ^[8]	14
2.2.1 Catálisis heterogénea	14
2.2.2 Catálisis homogénea.....	14
2.3 Carbenos	15
2.3.1 Carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos	16
3 Antecedentes	17
3.1 Líquidos iónicos.....	17
3.2 Proceso de Hidrodesulfuración.....	22
4 Objetivos	25
4.1 Objetivo general.....	25
4.2 Objetivos específicos.....	25
5 Resultados y discusión.	26

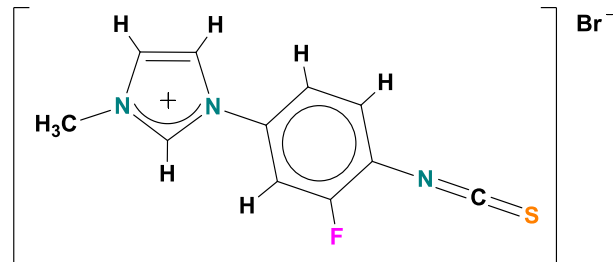
5.1 Síntesis de los compuestos [PhNCSImMe][Br] (1a), [FPhNCSImMe][Br] (1b) y [CF ₃ PhNCSImMe][Cl] (1c).....	26
5.2 Caracterización espectroscópica por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de los compuestos 1a – 1c y 2	29
5.2.1 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} del compuesto [PhNCSImMe][Br] (1a).	29
5.2.2 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} del compuesto [FPhNCSImMe][Br] (1b).	35
5.2.3 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} del compuesto [CF ₃ PhNCSImMe][Cl] (1c).	40
5.2.4 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} del compuesto S=C[N(H)(4-Br-C ₆ H ₄)] ₂ (2).	45
5.3 Caracterización por difracción de Rayos X de monocristal del compuesto S=C[N(H)(4-Br-C ₆ H ₄)] ₂ (2).....	50
5.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos 1a – 1c y 2 . 52	
5.5 Síntesis del cloruro de 1-(hexin-1-ilo)-3-metilimidazolio [HexImMe][Cl] (3) y del cloruro de 1-(pentin-1-ilo)-3-metilimidazolio [PenImMe][Cl] (4)	54
5.6 Caracterización espectroscópica por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} de los compuestos 3 y 4	55
5.6.1 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} compuesto [HexImMe][Cl] (3).....	55
5.6.2 Caracterización por RMN de ¹ H y ¹³ C{ ¹ H} del compuesto [PenImMe][Cl] (4)	60
5.7 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos 3 y 4	66
5.8 Análisis comparativo de desplazamientos químicos de RMN ¹ H y ¹³ C para los compuestos 1a – 1c , 3 y 4	67
5.9 Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)	70
Experimento 1.....	70

Experimento 2.....	72
Experimento 3.....	74
Experimento 4.....	76
6 Conclusiones.....	79
7 Parte experimental.....	80
7.1 Condiciones generales	80
7.2 Síntesis de las sales cuaternarias.	80
7.2.1 Síntesis del compuesto [PhNCSImMe][Br] (1a) en THF.....	81
7.2.2 Síntesis del compuesto [PhNCSImMe][Br] (1a) en Dioxano.....	81
7.2.3 Síntesis del compuesto [FPhNCSImMe][Br] (1b) en THF.....	81
7.2.4 Síntesis del compuesto [FPhNCSImMe][Br] (1b) en dioxano.....	82
7.2.5 Síntesis del compuesto [CF ₃ PhNCSImMe][Br] (1c).....	82
7.2.6 Síntesis compuesto [HexImMe][Cl] (3).....	83
7.2.7 Síntesis compuesto [PenImMe][Cl] (4).....	83
7.3 Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración	83
Experimento 1	83
Experimento 2	84
Experimento 3	84
Experimento 4	84
8 Bibliografía	85

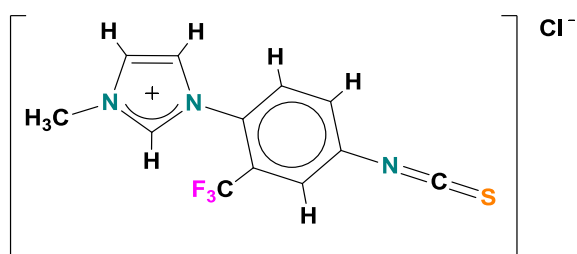
Índice de compuestos



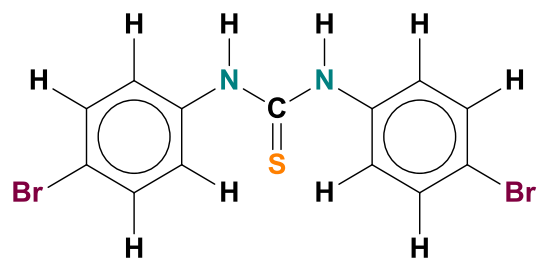
1a



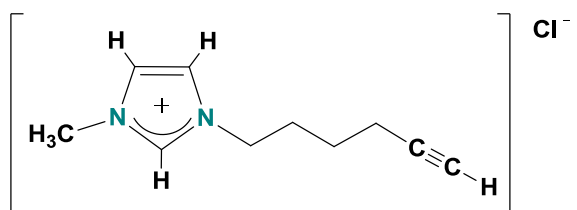
1b



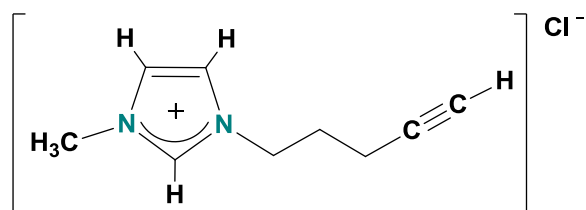
1c



2



3



4

Resumen

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización estructural mediante técnicas espectroscópicas de los líquidos iónicos [PhNCSImMe][Br] (**1a**), [FPhNCSImMe][Br] (**1b**), [CF₃PhNCSImMe] (**1c**), [HexImMe] (**3**) y [PenImMe] (**4**).

El método utilizado para la síntesis de estos compuestos consistió en la funcionalización del átomo de nitrógeno en la posición 3 del anillo, utilizando distintos halogenuros de arilo o alquilo para generar la sal de imidazolio dejando como grupo saliente al respectivo halógeno, el cual será el contraión del compuesto sintetizado. Mediante esta técnica se obtuvieron los líquidos iónicos deseados, además de un producto adicional la tiourea $S=C[N(H)(4-Br-C_6H_4)]_2$ (**2**) en la reacción de formación del compuesto **1a**. Este último compuesto también fue caracterizado espectroscópicamente.

Adicionalmente, se presenta un breve estudio del proceso catalítico de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), como molécula modelo. Se realizaron pruebas de catálisis utilizando al [Ru₃(CO)₁₂] y al líquido iónico [PhNCSImMe][Br] (**1a**) como catalizadores y heptano como disolvente. En estas pruebas se analiza el porcentaje de conversión del DBT y el porcentaje de formación de las especies generadas en el proceso catalítico un seguimiento de reacción.

Abreviaturas

Å	Angstrom
Δ	Calor
δ	Desplazamiento químico/vibración de deformación
γ	Vibración de esqueleto
BIF	Bifenilo
BHX	Biciclohexilo
CC	Cromatografía en columna
CG	Cromatografía de gases
CHB	Ciclohexilbenceno
COSY	Correlation spectroscopy
cP	Centipoise (unidad de viscosidad)
d	Banda de vibración débil (IR), señal doble (RMN)
DBT	Dibenzotiofeno
f	Banda de vibración fuerte (IR)
gHMBC	Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation
gHSQC	Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HexImMe	1-hexin-3-metilimidazol
Hz	Hertz
ILs	Ionic Liquids (por sus siglas en inglés)
IR	Espectroscopía infrarrojo

J	Constante de acoplamiento
m	Banda de vibración media (IR)
μL	Microlitro
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
-NCS	Grupo isotiocianato
PenImMe	1-pentin-3-metilimidazol
PhNCSImMe	1-fenilisotiocianato-3-metilimidazol
FPhNCSImMe	1-(3-fluorofenil)isotiocianato-3-metilimidazol
CF ₃ PhNCSImMe	1-(2-trifluorofenil)isotiocianato-3-metilimidazol
ppm	Partes por millón
RMN de ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C desacoplada a protón.
RMN de ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
S=C[N(H)(4-Br-C ₆ H ₄)] ₂	4-bromofeniltiourea
s	Señal simple (RMN)
sa	Señal simple ancha (RMN)
st	Banda de vibración de estiramiento (IR)
t	Señal triple (RMN)
THF	Tetrahidrofurano
v	Frecuencia

1 Introducción

El interés por estudiar líquidos iónicos surge a partir de la multifuncionalidad que presentan estos compuestos; el diseño estructural puede permitir la síntesis de ellos de acuerdo a las necesidades que deba cumplir, lo cual nos permite predecir las propiedades que tendrá el producto. En este trabajo se estudiaron algunos líquidos iónicos desde su síntesis hasta su uso potencial en procesos catalíticos de HDS.

Los líquidos iónicos (ILs) como precursores de carbenos son ampliamente utilizados. Estos compuestos han demostrado ser excelentes ligantes en procesos catalíticos con metales de transición e incluso en catálisis orgánica; esto se debe a que el carbeno puede formar un enlace covalente con el centro metálico favoreciendo su estabilidad mediante su aportación electrónica.^[1]

Los líquidos iónicos descritos en este trabajo tienen como esqueleto base al 1-metilimidazol, en el cual se lleva a cabo la funcionalización de uno de los átomos de nitrógeno por grupos alquilo o arilo, para obtener *N,N*-heterociclos disustituídos.^[2] Las propiedades electrónicas y espectroscópicas de los ligantes varían de acuerdo al tipo de sustituyentes que se encuentren en los átomos de nitrógeno, lo cual brinda las características para que este tipo de compuestos sean de mayor utilidad en procesos catalíticos.

El uso que tienen los líquidos iónicos como disolventes ha sido ampliamente estudiado en el área de catálisis. En muchos procesos el líquido iónico actúa simplemente como el disolvente, en algunos otros se encuentra en un sistema bifásico donde un disolvente orgánico lo acompaña.

Como parte final de este trabajo se evalúa el comportamiento de uno de los líquidos sintetizados en un sistema catalítico para la HDS del DBT. Mediante el porcentaje de conversión del DBT hacia sus productos respectivos, se analizó la efectividad del líquido iónico en este proceso.

2 Generalidades

2.1 Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos son sales que se encuentran en estado líquido; estas especies poseen un catión orgánico y un anión inorgánico (Figura 2.1).^[1] Dentro de las distintas clases de líquidos iónicos se encuentran aquellos que contienen cationes *N*-heterocíclicos los cuales han sido ampliamente utilizados ya que tienen una mayor accesibilidad comercial y poseen numerosas propiedades.^[2] Debido a que estas especies pueden funcionalizarse mediante el átomo de nitrógeno con sustituyentes arilo o alquilo, las propiedades en el líquido iónico son versátiles incluyendo la conductividad, viscosidad, solubilidad y miscibilidad con un amplio rango de disolventes.^[3]

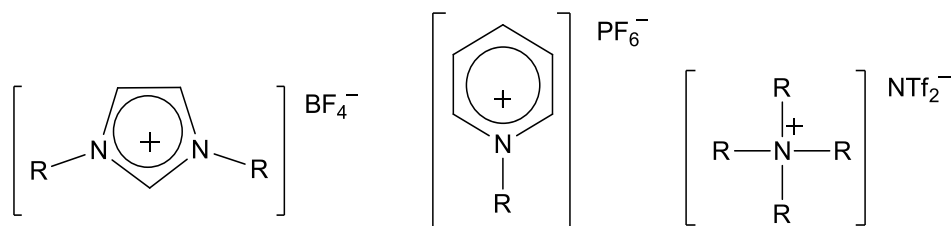


Figura 2.1 Ejemplos de líquidos iónicos comúnmente utilizados.

Este tipo de compuestos ofrecen un panorama bastante amplio para su estudio ya que poseen propiedades que los hacen adecuados para un sin número de procesos químicos. Los líquidos iónicos brindan una nueva opción donde las propiedades del catión y del anión pueden ser modificadas de manera independiente, creando así materiales con características definidas para procedimientos específicos.

De acuerdo a sus propiedades y aplicaciones los líquidos iónicos según Rogers y colaboradores se clasifican en tres tipos.^[4] En el primer tipo se encuentran el uso de líquidos iónicos como disolventes debido a su baja volatilidad, estabilidad térmica, entre otras. En el segundo tipo son clasificados de acuerdo a su aplicación potencial como materiales energéticos o lubricantes. Por último en el tercer tipo, los ILs son vistos como materiales precursores de ingredientes farmacológicos activos (Figura 2.2). A partir de la facilidad de diseño catiónico y

aniónico en estas especies se pueden generar nuevos materiales donde sus propiedades puedan ser moduladas de acuerdo a los requerimientos.

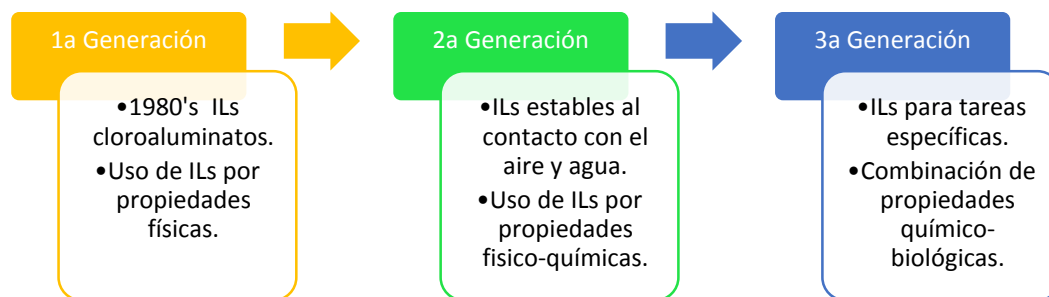


Figura 2.2 Clasificación de ILs por tipos.

2.1.1 Propiedades ^[1]

Para un líquido iónico existen propiedades importantes que deben ser analizadas, una de ellas es la viscosidad. La viscosidad es la fricción o la fuerza que opone un líquido para fluir en una determinada superficie; dado que los líquidos iónicos son especies con una elevada viscosidad es importante revisar esta propiedad. Los valores de viscosidad de un líquido iónico a temperatura ambiente se encuentran en un intervalo entre 10 y 500 cP considerando que el valor de viscosidad para el agua es de 0.890 cP. Existe una tendencia de incremento de la viscosidad cuando el líquido iónico posee sustituyentes alquilo en el catión imidazolio, para hacer posible esta comparación todos los compuestos analizados deben poseer el mismo anión. Aunado a esto, la viscosidad de estas especies puede variar con la presencia de impurezas o por defectos en los métodos de medición.

Otra propiedad importante en estos compuestos es la densidad; de acuerdo a lo reportado los valores de densidad van desde 1.12 a 2.4g/cm³. La densidad no se ve afectada de manera significativa con respecto a los cambios en la temperatura o con respecto a la cantidad de impurezas, en comparación con la viscosidad en la cual es más notable este cambio.

Con respecto a la solubilidad, los líquidos iónicos son considerados disolventes polares, sin embargo la naturaleza del anión que posean será el factor que determine la miscibilidad de ellos

en distintos disolventes. Comúnmente son especies inmiscibles en disolventes orgánicos no polares, esto puede deberse a los grupos que sustituyen al catión o al anión presente.

Dentro de los procesos electroquímicos, los líquidos iónicos prometen ser disolventes deseables para esta área ya que ofrecen propiedades como la conductividad eléctrica o la solubilidad de un gran número de especies orgánicas, inorgánicas u organometálicas; incluso como fluidos de transporte.

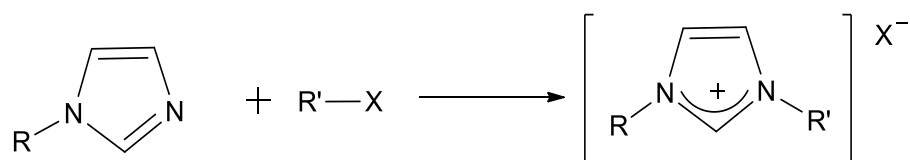
A continuación se mencionan algunas de sus propiedades con mayor relación en su aplicación y estudio ^[3,5]:

- La presión de vapor es prácticamente despreciable.
- Son capaces de disolver una gran cantidad de especies que son insolubles en disolventes comúnmente utilizados.
- Debido sus propiedades conductoras puede tener aplicaciones en baterías, capacitores, etc.
- Son especies que pueden actuar como ácidos de Lewis o Brönsted.
- Debido a su naturaleza iónica poseen alta polaridad
- En algunos procesos pueden reutilizarse.
- Pueden sintetizarse a partir de reactivos comercialmente accesibles.

El contacto de los líquidos iónicos con el aire o el agua aún es tema de discusión con respecto al cambio de sus propiedades una vez que están expuestos a cualquiera de estos. La reactividad que puedan tener este tipo de compuestos hacia oxígeno o agua podría depender en gran medida de los iones que conforman al líquido iónico; por ejemplo, aquellas especies que contienen contraiones $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ y $[\text{BF}_4]^-$ y que se encuentren en presencia de agua experimentan una reacción de hidrólisis de tal manera que el líquido iónico cambia su estructura original y por lo tanto pierde sus propiedades. En el caso de otros iones no hay evidencia suficiente para asegurar que la presencia de humedad o exposición al aire sean un factor determinante en la estabilidad de estas especies. Sin embargo el contacto prolongado con la humedad podría dar como resultado elevadas concentraciones de agua y por lo tanto disminuir la pureza del compuesto. ^[6]

2.1.2 Síntesis [2]

La preparación de los cationes puede llevarse a cabo mediante la funcionalización del átomo de nitrógeno, donde se coloca a reaccionar un halogenuro de alquilo con la amina respectiva. De acuerdo al compuesto deseado se considera el cambio de contraión del líquido sintetizado. En el esquema de reacción 2.1 se representa a grosso modo el proceso de funcionalización de la amina, en este caso la amina es un alquilimidazol.



Esquema 2.1 Síntesis de un halogenuro de alquilimidazolio.

En general la reacción consiste en la colocación del halogenuro de alquilo a la amina, los reactivos se colocan a reflujo temperaturas moderadas, usualmente entre 50-80°C, con tiempos de reacción entre 24-48h para asegurar la formación del catión. Para una síntesis más óptima se recomienda la utilización de atmósfera de argón o nitrógeno para disminuir la cantidad de oxígeno y agua en el medio de reacción, en su mayoría los productos de estas reacciones son altamente higroscópicos.

Uno de los materiales de partida más comunes es el 1-metilimidazol ya que puede enlazarse a una gran cantidad de halogenuros de alquilo o arilo, es relativamente asequible y de fácil manejo. Los alquilimidazoles pueden ser obtenidos como se ha mencionado anteriormente.

La remoción de la materia prima contenida en la mezcla de reacción usualmente es fácil ya que los productos obtenidos son poco volátiles en comparación con los materiales de partida.

Es importante considerar las impurezas contenidas en el líquido iónico una vez sintetizado ya que no tendrá un funcionamiento óptimo de esta manera, por lo cual requiere de una purificación previa a su uso. Para la síntesis o para su utilización como reactivo deben emplearse disolventes puros y secos para que no proporcionen impurezas adicionales a la reacción. Los cationes más comunes como los imidazoles o piridinas hacen que el líquido iónico sea incoloro,

sin embargo en el paso de funcionalización algunos pueden tomar una ligera tonalidad amarilla lo cual nos indica la presencia de contaminantes, aunque por lo general esta es despreciable.

2.1.3 Aplicaciones

Como se ha mencionado, los líquidos iónicos se utilizan en muchas áreas dentro de la química, una de ellas es la catálisis donde estas especies pueden participar de distintas maneras: como catalizadores, ligantes o disolventes. En este trabajo se menciona el uso de líquidos iónicos como disolventes en reacciones de catálisis; en esta área existe la mayor cantidad de trabajos reportados.

Es posible que algunos reactivos sólidos en la reacción de catálisis tengan poca solubilidad en el líquido iónico, en estos casos es recomendable utilizar un disolvente adicional el cual sea capaz de extraer la mayor cantidad posible de materia prima; de esta manera se podrán obtener con una mayor pureza los productos de reacción. A este tipo de catálisis se le conoce como sistema bifásico líquido-líquido. [5]

Los líquidos iónicos se han utilizado en distintas reacciones para procesos catalíticos, de acuerdo a lo reportado se menciona a continuación los tipos de reacciones más comunes donde han participado [7]:

1. Hidrogenación y rearrreglo de alquenos o compuestos aromáticos.
2. Ruptura de enlaces C-C y C-O en compuestos cíclicos.
3. Acoplamiento de enlaces C-C o C-heteroátomo en procesos de polimerización o reacciones tipo Diels-Alder.

El líquido iónico al ser un compuesto con una viscosidad relativamente alta podría considerarse que tiene la capacidad de combinar la catálisis homogénea con la heterogénea ya que puede fungir como el soporte que inmoviliza al catalizador, pero aun así se encuentra en contacto constante con la solución y la fase gaseosa.

2.2 Catálisis^[8]

Una reacción de catálisis se define como aquel proceso químico donde además de los reactivos de partida existe la participación de una sustancia que disminuye la energía de activación de las especies involucradas haciendo que la reacción trascorra con mayor rapidez conocida como catalizador. Si bien, el catalizador puede incrementar la velocidad a la que se lleve a cabo cierto proceso, no altera la composición del producto final. La cantidad de catalizador varía para cada caso; en algunas reacciones incluso se requiere de una sustancia que mejore la actividad del catalizador (co-catalizador). La conversión del catalizador indica la actividad que posee en el proceso de acuerdo a la cantidad que se adiciona a la reacción. Como en cualquier reacción química existe la presencia de contaminantes, esto puede disminuir de manera significativa la actividad catalítica; en los soportes sólidos es común encontrar impurezas en la superficie.

Otro factor importante es la selectividad del catalizador, es decir, cuán efectivo es para acelerar la reacción deseada en lugar de las reacciones paralelas dentro del proceso. La conversión del compuesto deseado es lo que nos indicará la selectividad de la especie catalítica.

El proceso de catálisis se puede llevar a cabo mediante dos vías: heterogénea u homogénea.

2.2.1 Catálisis heterogénea

En este tipo de reacción el catalizador es usualmente un soporte sólido con un área superficial grande. El soporte sólido consiste, generalmente, de un metal que se encuentra disperso uniformemente en toda el área superficial de éste. Los reactivos interactúan con la superficie del catalizador en una serie de pasos hasta formar los productos deseados y una vez que ya se haya regenerado el catalizador.^[9]

2.2.2 Catálisis homogénea

En este proceso, el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase la cual puede ser fase gas o en solución. Los complejos de metales de transición han sido utilizados para la catálisis de diversas reacciones químicas como la formación de compuestos organometálicos.

^[10] En los últimos años ha incrementado el interés en estudiar este tipo de catálisis con énfasis al

comportamiento de metales de transición y su uso como catalizadores en transformaciones orgánicas.

2.3 Carbenos

Debido a que los líquidos iónicos de derivados de metilimidazol son precursores de carbenos *N*-heterocíclicos, a continuación se menciona de manera general las características principales de éstos.

Los carbenos son compuestos neutros que poseen en su estructura un átomo de carbono con cuatro electrones de valencia.^[11] Este tipo de compuestos pueden adoptar geometría lineal o angular. En una geometría lineal el átomo de carbono del carbeno posee una hibridación sp , donde dos orbitales p se encuentran degenerados. En la mayoría de los carbenos la geometría es angular, donde el átomo de carbono posee hibridación sp^2 ; la energía de uno de los orbitales p no muestra cambio significativo en la transición de hibridación sp a sp^2 . Una vez formado el orbital híbrido sp^2 muestra parcialmente carácter s y por lo tanto se encuentra estabilizado en mayor medida si lo comparamos con la hibridación sp inicial. En el estado de mayor energía el carbono del carbeno posee dos electrones sin enlazar que pueden ocupar dos orbitales vacíos con una misma orientación de espín generando un estado basal triplete. En cambio, cuando los espines poseen orientaciones distintas se genera un estado basal singulete.^[12]

La multiplicidad del estado basal depende en gran medida de los sustituyentes y de los efectos electrónicos que estos posean, por ejemplo, aquellos sustituyentes que son más electronegativos estabilizan estados singuletes, ya que reducen la energía del orbital s no enlazante sin cambiar significativamente la energía del orbital π . Los sustituyentes que tienen la capacidad de donar electrones disminuyen la distancia energética entre el orbital s y π que existe en un estado triplete.

Por ejemplo, en el estado singulete el efecto inductivo de los grupos amino estabiliza el orbital del carbono del carbeno, esto hace que la diferencia energética entre estado singulete y triplete sea mayor lo cual brinda una mayor estabilidad al compuesto. El efecto de donación por

parte de los orbitales p de los átomos de nitrógeno hacia el centro del carbeno aumenta la estabilización. ^[13]

2.3.1 Carbenos *N*-Heterocíclicos

Los carbenos *N*-heterocíclicos, NHCs, son compuestos que contienen un átomo de carbono donde se encuentra el carbeno y al menos un átomo de nitrógeno dentro de la estructura. ^[14] De acuerdo con lo anterior, se pueden incluir una gran variedad de carbenos con distinto número de heteroátomos, tamaño de anillo, sustituyentes, etc. En un sistema de esta clase, cambios pequeños en la estructura del NHC pueden ser de gran influencia en las propiedades electrónicas del carbeno. Los sustituyentes en el átomo de nitrógeno, permiten modular la presión estérica en el carbeno y el metal coordinado. Los anillos de cinco miembros como los derivados de sales de imidazol (Figura 2.3) son ampliamente utilizados para sintetizar complejos NHC. ^[15]

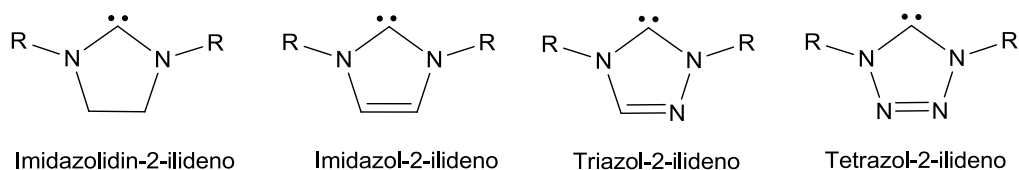


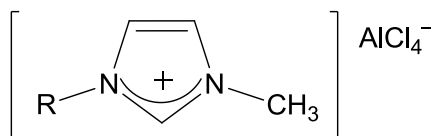
Figura 2.3 Estructura de carbenos derivados de sales de imidazolio.

3 Antecedentes

El interés por estudiar líquidos iónicos ha tenido un crecimiento exponencial en los últimos años debido a la utilidad que presentan estos compuestos; algunas de estas aplicaciones son: su uso como disolventes, precursores de carbenos e incluso como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica. Actualmente, los líquidos iónicos surgen como alternativas verdes a los disolventes orgánicos convencionales debido a que poseen una presión de vapor despreciable y en muchas ocasiones pueden ser reutilizados. ^[6]

3.1 Líquidos iónicos

Los primeros derivados de imidazol disustituidos se reportaron en 1982 por el grupo de Wilkes,^[16] en este trabajo se estudiaron las propiedades que poseen las mezclas cloroaluminato-líquido iónico como materiales conductores. Los sistemas líquido iónico-cloroaluminato (figura 3.1) han sido de los más estudiados dentro de este campo con énfasis en su aplicación en el área de electroquímica y electrodeósitos, así como en química coordinación con metales de transición y catálisis en síntesis orgánica. El punto de fusión de las mezclas [EMIM]/AlCl₃ puede llegar desde los -90°C y con un punto de ebullición de hasta 300°C. ^[16]



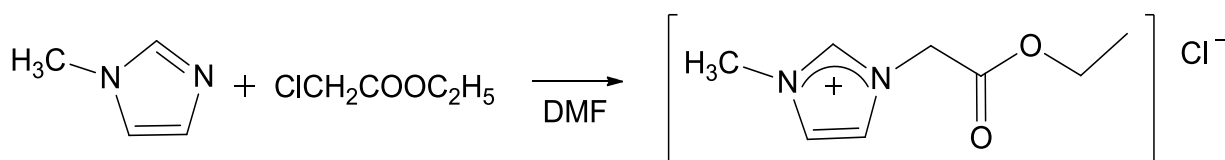
R = metil, etil, propil, butil

Figura 3.1 Cloruros de dialquilimidazolio.

En estudios más recientes, el grupo de trabajo de Demir ^[17] reporta la síntesis de líquidos iónicos a partir de 1-metilimidazol donde éste se hace reaccionar con cloroacetato de etilo en agitación de DMF a 70°C durante 5h. Como se observa en el esquema 3.1 el producto obtenido es el cloruro de 1-metil-3-etilacetilimidazolio con un rendimiento de 83%.

Este tipo de líquidos iónicos son solubles en disolventes polares como metanol, etanol y acetona; y son insoluble en disolventes no polares como hexano. Los compuestos sintetizados que se reportan en el trabajo de Demir ^[17] son altamente viscosos y fueron caracterizados por

espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$. A continuación se muestran algunos desplazamientos obtenidos de los líquidos obtenidos de acuerdo a la figura 3.2.



Esquema 3.1 Reacción de síntesis de metilimidazol con cloroacetato.

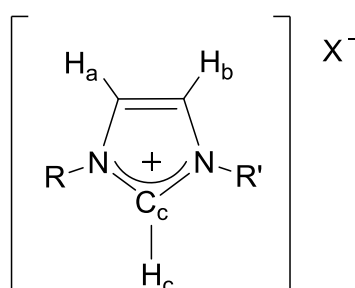


Figura 3.2 Estructura base de los IL sintetizados.

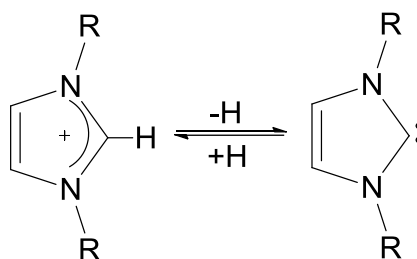
Tabla 3.1 Desplazamientos para los compuestos IA-VIB (ppm).

R	R'	X	IL	H _a	H _b	H _c (^1H)	C _c (^{13}C)
CH ₃	CH ₂ CO ₂ Et	Cl	IA ^a	7.73	7.62	10.31	138.6
CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	Cl	IB ^a	7.46	7.32	9.97	137.1
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ CO ₂ Et	Cl	IIA ^a	7.72	7.52	10.39	138.2
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	Cl	IIB ^a	7.55	7.39	11.10	138.3
CH ₃	CH ₂ CO ₂ Et	BF ₄	IIIA ^b	7.73	7.43	8.72	137.4
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ CO ₂ Et	BF ₄	IVA ^b	7.50	7.45	8.78	136.7
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	BF ₄	IVB ^a	7.58	7.52	8.93	135.7
CH ₃	CH ₂ CO ₂ Et	PF ₆	VA ^c	7.68	7.68	9.04	138.1
CH ₃	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	PF ₆	VB ^c	7.54	7.45	8.85	136.4
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ CO ₂ Et	PF ₆	VIA ^c	7.49	7.44	8.79	136.7
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	PF ₆	VIB ^c	7.57	7.51	8.93	135.7

^a CDCl₃ disolvente utilizado. ^b D₂O disolvente utilizado. ^c DMSO-d₆ disolvente utilizado.

Mediante dicho trabajo se demuestra la síntesis de manera sencilla de diversos líquidos iónicos, así como la caracterización óptima la cual fue posible en gran medida debido a la estabilidad de los compuestos.

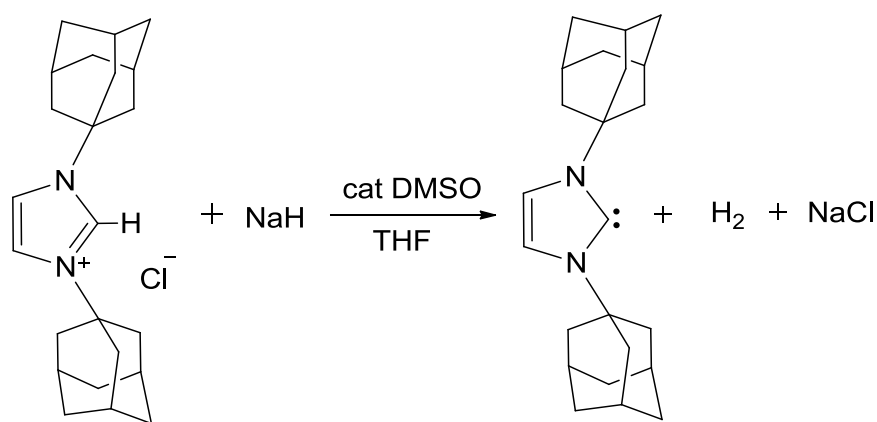
El análisis estructural de los líquidos iónicos con estructura base de imidazol da un panorama más amplio de los usos que pueden tener estos sistemas, por ejemplo, en el año de 1964^[18] se reconoció que el protón de la posición 2 en el 1,3-dialquilimidazolio es ácido y puede intercambiarse con relativa facilidad. Por consiguiente la remoción del mismo llevará a la formación del carbeno correspondiente donde la estabilización de esta especie se lleva a cabo gracias a la presencia de los átomos de nitrógeno vecinos como se puede observar en el esquema 3.2.



Esquema 3.2 Reacción en equilibrio de la desprotonación de 1,3-dialquilimidazolios para la formación de carbenos NHC.

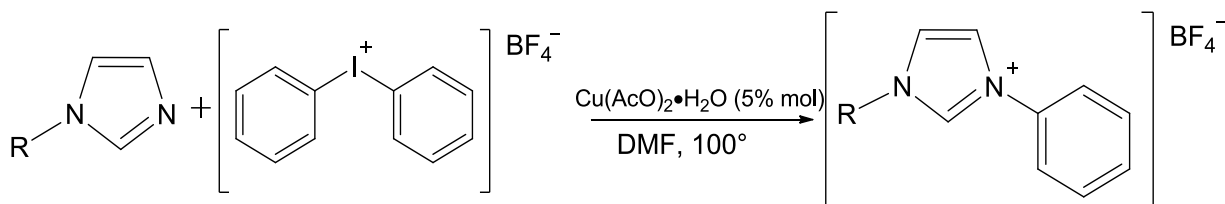
El grupo de trabajo de Arduengo^[19] logró aislar por primera vez un carbeno N-heterocíclico singulete y pudo ser caracterizado completamente. El carbeno obtenido fué el 1,3-di-1-adamantilimidazol-2-ilideno que se obtuvo de la desprotonación de la sal de imidazolio (Esquema 3.3).

La formación del carbeno pudo confirmarse mediante el análisis de la estructura molecular donde el ángulo del enlace N-C-N se ve reducido de 108.5-109.7° (rango de valores típicos para dicho ángulo) a 102.2°C. De acuerdo a la acidez que posee este tipo de líquidos iónicos, estos serán altamente inestables bajo condiciones básicas por lo cual deben ser manipulados con precaución.



Esquema 3.3 Desprotonación de H² en 1,3-di-1-adamantilimidazol-2-ilideno.

La síntesis de líquidos iónicos a partir de derivados de imidazol ha sido ampliamente estudiada Taiyong Lv^[20] y colaboradores reportaron la síntesis de *N,N*-alquilarilimidazoles a partir de imidazoles *N*-sustituidos. En el esquema 3.4 se muestra la formación del alquilarilimidazol.



Esquema 3.4 Síntesis de sales de alquilarilimidazolío

En este trabajo se utilizaron diversos sustituyentes *R*, en su mayoría son derivados de fenilo; aquellos que poseen grupos metilo, metoxi o bromuro en posiciones *orto*, *meta* y *para* se obtuvieron en buenos rendimientos. Dentro de este grupo de *N*-fenilimidazoles no se observó una influencia significativa en el rendimiento por parte de los sustituyentes halogenuro. También fueron evaluados los sustituyentes *sec*- y *ter*-alquil en *R* para formar las sales *N-sec* y *-terc*-alquilfenilimidazolío respectivas, las cuales son difíciles de sintetizar mediante la reacción de cuaternización de halogenuros de alquilo con fenilimidazol; mediante este método pudieron obtenerse las sales alquilfenilimidazolío con grupos *R* isopropil(**a**), *ter*-butil(**b**) y 1-adamantil(**c**) en buenos rendimientos como se observa en la figura 3.3.

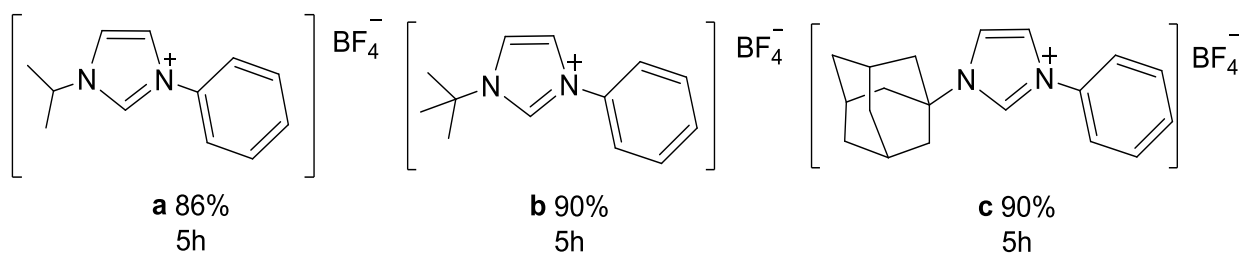
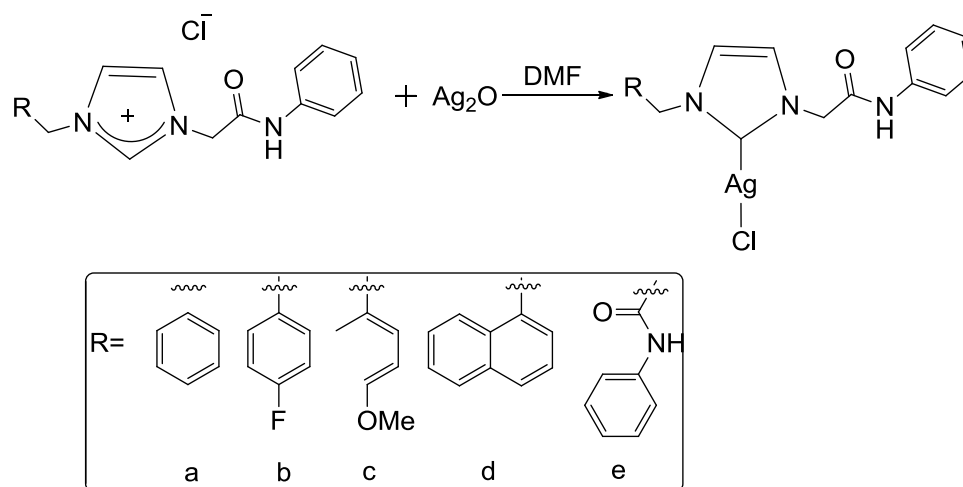


Figura 3.3 Rendimientos y tiempos de reacción para (a) isopropil, (b) *ter*-butil y (c) 1-adamantilfenilimidazolios.

Al seguir la metodología anterior se encontraron algunas ventajas, por ejemplo: es una manera directa de realizar la funcionalización de imidazoles, las condiciones de reacciones son suaves ya que no se requiere el uso de base/ácido fuerte o de atmósfera inerte, también resulta un método viable para la producción en masa de este tipo de compuestos.

Como ya se ha mencionado los líquidos iónicos precursores de carbenos N-heterocíclicos tienen la capacidad de coordinarse a diversos centros metálicos, en este caso las sales de imidazolio no son la excepción ya que se ha reportado que presentan coordinación a metales de transición y forman compuestos que tienen una amplia aplicabilidad en el área de catálisis. Dentro de esta área existen diversos precursores a partir de imidazoles funcionalizados como los reportados por Liao y colaboradores^[21], donde se describe el uso de NHC con complejos de plata (Esquema 3.5).



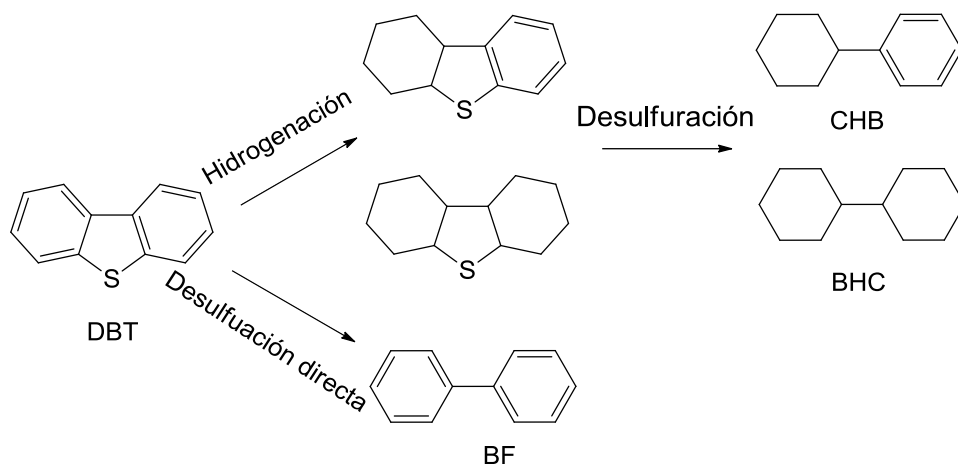
Esquema 3.5 Reacción de carbenos NHC con Ag_2O .

La formación del complejo de plata se confirmó mediante espectroscopía de RMN de ^1H , en donde la señal para el protón en la posición 2 del anillo imidazol a 9.5ppm está ausente en espectro, por otro lado el protón del grupo amido permanece intacto, esto se comprueba con presencia de una señal simple ancha a 10.5ppm en el espectro de cada complejo. El grupo que se encuentra *N*-sustituido en las estructuras de los ligantes resulta en un arreglo estructural diferente en estado sólido para cada uno de los complejos. El análisis de los complejos mostró que el ángulo de enlace C-Ag-Cl es de 150° en los compuestos **a-c** con grupo *N*-bencil, ello permite la formación de arreglos de tipo escalera en 1D mediante interacciones Cl-H, lo cual no se observa para (e). Los complejos sintetizados fueron empleados como compuestos de transferencia para la preparación de complejos de paladio (II) y níquel (II).

3.2 Proceso de Hidrodesulfuración

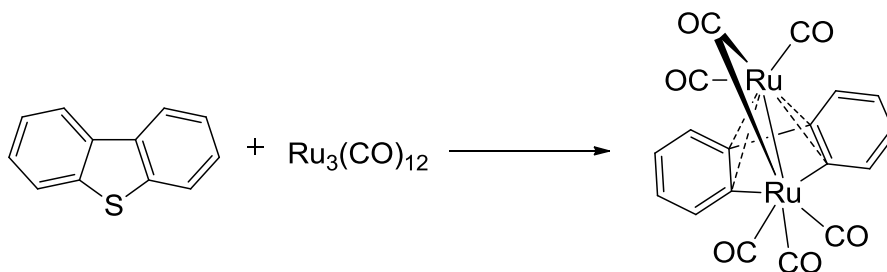
La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso donde se remueve un átomo de azufre presente en un compuesto orgánico azufrado mediante la ruptura del enlace C-S, posteriormente esto da lugar a la formación del enlace C-H mediante una reacción de hidrogenación. Esta técnica es de suma importancia en la industria petrolera ya que las materias primas utilizadas para la producción de combustibles contienen derivados de tiofeno (T), benzotiofeno (BT) o dibenzotiofeno (DBT), donde el azufre resulta un elemento altamente contaminante, por ello surge la necesidad de removerlo. ^[22]

Para llegar a la hidrodesulfuración de DBT se pueden seguir distintas rutas como se muestra en el esquema 3.6, por medio de desulfuración directa (DDS) hacia el bifenilo o bien por medio de hidrogenación (HYD) lo cual dirige a la formación de ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexano (BCH).^[23]



Esquema 3.6 Rutas para la hidrogenación y desulfuración directa.

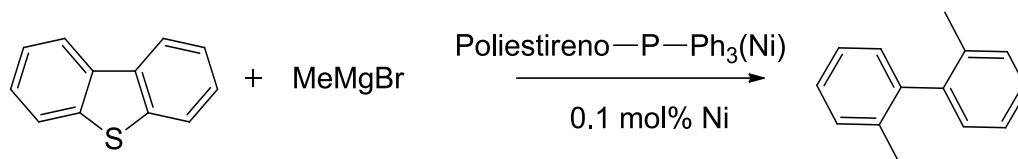
Los complejos metálicos han demostrado ser de gran utilidad en este proceso por distintos métodos. A continuación se mencionan algunos trabajos reportados en relación al proceso de HDS utilizando cúmulos metálicos. Chehata y colaboradores ^[24] reportaron que el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ es capaz de romper la ligadura C-S en el DBT y coordinarse a los dos anillos fenílicos dando lugar al compuesto $[\text{Ru}_2(\text{C}_{12}\text{H}_8)(i\text{-CO})(\text{CO})_5]$ como se muestra en el esquema 3.7; el cúmulo metálico reacciona con un exceso de DBT en heptano, a reflujo. El compuesto fue caracterizado con rendimiento del 10%.



Esquema 3.7 Reacción de DBT con cúmulo de rutenio.

Esta investigación demuestra que el cúmulo $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ puede activar de manera efectiva los enlaces C-S en el DBT, donde el compuesto obtenido es un intermediario estable que puede continuar reaccionando con hidrógeno y liberar bifenilo.

Dentro de los métodos de remoción de azufre, se ha estudiado la desulfuración catalítica de níquel en distintos estados de oxidación, donde éste se encuentra soportado en una resina de poliestireno- PPh_3 entrecruzada. Dicho trabajo fue reportado por Torres-Nieto y García^[25] en este sistema heterogéneo se lleva a cabo la reacción de desulfuración de DBT hacia la transformación de 2,2'-dimetilbifenilo como se muestra en el siguiente esquema de reacción. Mediante la utilización de este tipo de sistemas es posible la reutilización del soporte, de esta manera se podrá continuar con la catálisis con una buena actividad de la resina.



Esquema 3.8 Desulfuración de DBT.

Recientemente Enayati y Faghihian^[26] reportaron el uso de tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio para la remoción de DBT en un medio orgánico, y reportan un porcentaje de extracción de 97.68% de DBT de una solución de n-hexano de 1000 mg/L, donde el líquido iónico pudo ser recuperado y regenerado sin tener alteraciones estructurales; además pudo reutilizarse para la extracción de DBT reduciendo su eficiencia a 97%. A pesar de que no se lleva a cabo mediante HDS, este avance es útil debido a que abre el panorama con respecto al uso de líquidos iónicos para la reducción de contaminantes presentes en combustibles fósiles.

Cabe mencionar que en la literatura no se encontraron reportes de la síntesis de líquidos iónicos en donde el 1-metilimidazol tenga como sustituyente a un arilo con grupo funcional $-\text{NCS}$. Es por lo que para este trabajo se decidió incorporar fenilos que contienen a este grupo funcional, para estudiar el cambio en las características estructurales y espectroscópicas con respecto otros compuestos ya sintetizados que poseen una estructura análoga, además de que la presencia del átomo de azufre servirá de analogía, como fase sulfuro, en el proceso catalítico de HDS de DBT.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar en solución diferentes líquidos iónicos a partir de 1-metilimidazol mediante la funcionalización del átomo de nitrógeno en la posición 3 del anillo, para generar las sales de imidazolio y estudiar su capacidad catalítica en el proceso de HDS empleando metales de transición.

4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a los líquidos iónicos bromuro de 1-(*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [PhNCSImMe][Br] (**1a**), bromuro de 1-(2-fluoro-*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) y el cloruro de 1-(3-trifluorometil-*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**) a partir de 1-metilimidazol y el correspondiente bromuro o cloruro de arilo.
- Sintetizar a los líquidos iónicos cloruro de 1-(hexin-1-ilo)-3-metilimidazolio [HexImMe][Cl] (**3**) y cloruro de 1-(pentin-1-ilo)-3-metilimidazolio [PenImMe][Cl] (**4**) a partir de 1-metilimidazol y el correspondiente cloruro de alquino.
- Caracterizar los compuestos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas de IR y RMN de ¹H y ¹³C en una y dos dimensiones.
- Realizar pruebas catalíticas en el proceso de HDS de DBT utilizando a las sales de imidazolio sintetizadas.
- Determinar el porcentaje de conversión de DBT a las especies correspondientes en el proceso de HDS mediante cromatografía de gases.

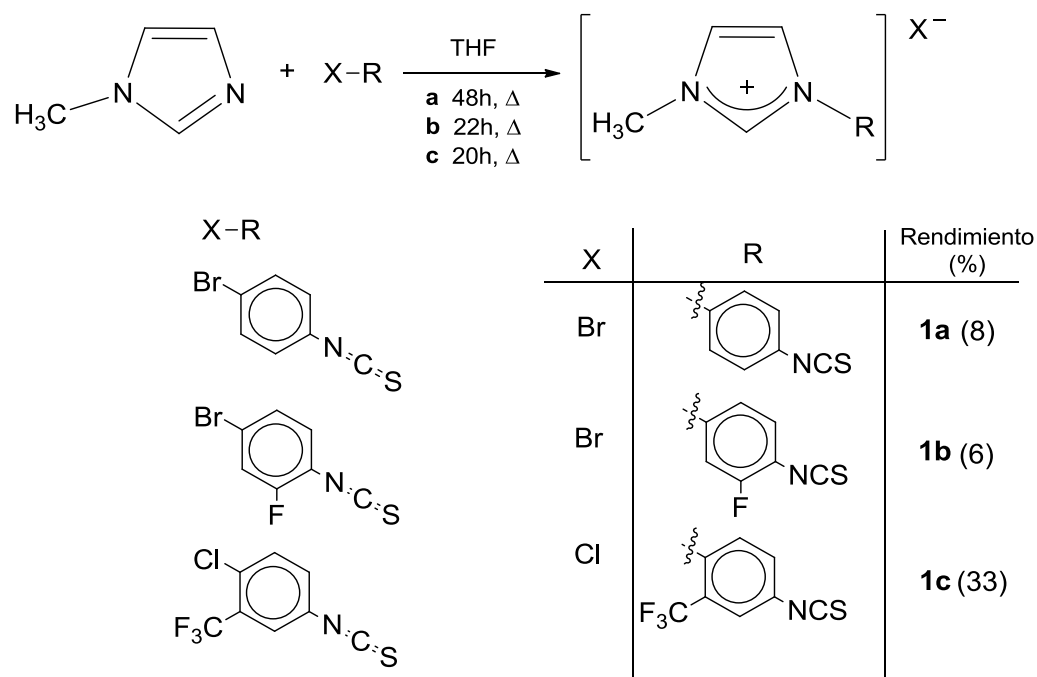
5 Resultados y discusión.

5.1 Síntesis de los compuestos [PhNCSImMe][Br] (**1a**), [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) y [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**).

Para la síntesis de los compuestos se emplearon dos metodologías. La primera que se describe es utilizando THF como disolvente bajo las condiciones descritas para compuestos similares [27] y la segunda fue en dioxano, según la metodología reportada en la literatura [28].

El compuesto 1-metilimidazol se hizo reaccionar con 4-bromofenilisotiocianato, con 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato y con 4-cloro-3-(trifluorometil)fenilisotiocianato a reflujo de THF por un determinado tiempo, lo que permitió obtener a los compuestos 1-(*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [PhNCSImMe][Br] (**1a**), bromuro de 1-(2-fluoro-*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) y el cloruro de 1-(3-trifluorometil-*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**) respectivamente, el diagrama general de síntesis se muestra en el esquema 5.1.

Todos los compuestos **1a** – **1c** y **2** fueron caracterizados en solución mediante RMN de ¹H y ¹³C{¹H} en una y dos dimensiones, lo que permitió su completa asignación.



Esquema 5.1 Síntesis de los compuestos **1a**, **1b** y **1c** empleando THF.

El compuesto **1a** es un líquido altamente viscoso de color café y los compuestos **1b** y **1c** son líquidos viscosos de color amarillo; cabe mencionar que comúnmente los líquidos iónicos se presentan como especies incoloras. En este caso la presencia de color puede deberse a la presencia de contaminantes provenientes de los halogenuros, que a pesar de encontrarse en mínima cantidad permanecen después de la purificación del compuesto. Estos compuestos son solubles en disolventes polares como CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ y CH_3COCH_3 ; son altamente higroscópicos por lo cual fue necesario mantener las condiciones de atmósfera inerte para disminuir la presencia de oxígeno y agua.

Cuando se empleó 4-bromofenilisotiocianato en THF se obtuvo un líquido viscoso color café que correspondió al compuesto bromuro de 1-fenilisotiocianato-3-metilimidazolio (**1a**), con bajos rendimientos. Dicho compuesto cumple con los parámetros típicos de un líquido iónico ya que se encuentra como líquido a valores de temperatura menores a 100°C y es altamente viscoso. De esta reacción también se logró aislar otro compuesto, que se presenta como un precipitado blanco, su estructura fue determinada por difracción de RX de monocristal identificando al compuesto 4-bromofeniltiourea $\text{S}=\text{C}[\text{N}(\text{H})(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)]_2$ (**2**), que se obtiene con un rendimiento del 20% (Figura 5.1). Este compuesto es un subproducto de la reacción y pruebas realizadas demostraron que no se forma por la reacción a reflujo de 4-bromofenilisotiocianato, lo cual indica que el 1-metilimidazol participa en el mecanismo de formación del compuesto **2**.

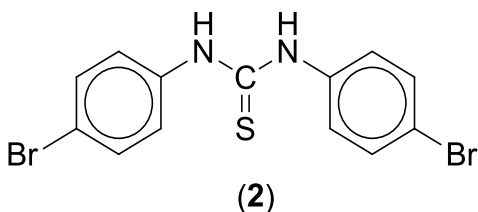


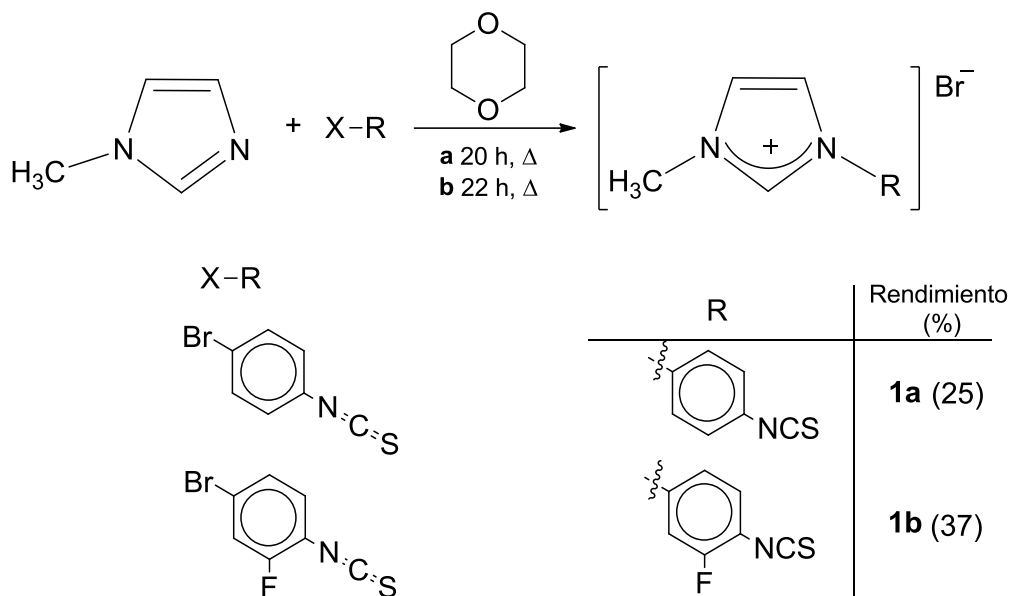
Figura 5.1 Compuesto 4-bromofeniltiourea (**2**).

El compuesto **1b** se obtuvo como un líquido viscoso de color amarillo a temperatura ambiente, y corresponde al compuesto bromuro de 1-(3-fluorofenilisotiocianato)-3-metilimidazolio, con bajos rendimientos. De igual manera conjuntamente con el compuesto **1b** se obtuvo a la tiourea 2-fluor-4-bromofeniltiourea $\text{S}=\text{C}[\text{N}(\text{H})(2\text{-F-4-Br-C}_6\text{H}_3)]_2$ en un 4% de

rendimiento, análoga al compuesto **2**. Cabe aclarar que la espectroscopia de este compuesto no se discutirá en el presente trabajo. ^[29]

El compuesto **1c** se obtuvo como un líquido viscoso de color amarillo claro y corresponde al compuesto cloruro de 1-(2-trifluorometilfenilisotiocianato)-3-metilimidazolio, y se obtuvo con un rendimiento moderado en comparación con **1a** y **1b**. Dicho compuesto se encuentra como líquido a temperatura ambiente; sin embargo después de un periodo corto de tiempo cristaliza, a pesar de los estudios realizados no fue posible determinar cuál es la especie que se forma después de cristalizar. Sin embargo, fue posible realizar la caracterización en solución del compuesto **1c** de manera inmediata a su obtención y purificación

Con el objetivo de mejorar las condiciones de reacción se realizó la síntesis de los compuestos **1a** y **1b** en dioxano siguiendo la metodología que se describe en la literatura ^[28]. En el esquema 5.2 se muestra la reacción entre los compuestos 1-metilimidazolio con 4-bromofenilisotiocianato y 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato respectivamente a reflujo de dioxano por un tiempo determinado (ver esquema 5.2), lo que llevó a la formación de los compuestos correspondientes **1a** y **1b**.



Esquema 5.2 Síntesis de **1a** y **1b** empleando dioxano.

Tanto el compuesto bromuro de 1-(*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [PhNCSImMe][Br] (**1a**) como el bromuro de 1-(2-fluoro-*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) en dioxano se obtuvieron nuevamente como líquidos viscosos de color amarillo a temperatura ambiente y con un rendimiento para **1a** de 25% y para **1b** de 37% lo cual es un valor mayor al obtenido con el método anterior para ambos casos.

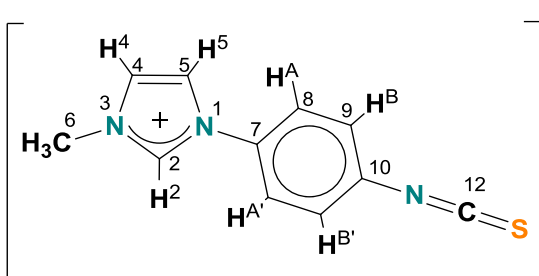
Cuando se llevaron a cabo estas reacciones, en ambos casos también se observó la formación en bajo rendimiento de las tioureas análogas, S=C[N(H)(4-Br-C₆H₄)]₂ (**2**) y S=C[N(H)(2-F-4-Br-C₆H₃)]₂ en 6.1% y en 9.0% de rendimiento respectivamente. Con lo cual se logró mejorar el rendimiento de los compuestos **1a** y **1b**.

5.2 Caracterización espectroscópica por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} de los compuestos **1a** – **1c** y **2**.

5.2.1 Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto [PhNCSImMe][Br] (**1a**).

En la tabla 5.1 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} para el compuesto bromuro de 1-(*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [PhNCSImMe][Br] (**1a**).

Tabla 5.1 Datos de RMN ¹H y ¹³C{¹H} para [PhNCSImMe][Br] (**1a**).

Compuesto	¹ H δ(ppm), J(Hz)		¹³ C{ ¹ H} δ(ppm)
 <p style="text-align: center;">1a</p>	7.35 (sa,1H,H ²)	6.98 (sa,1H,H ⁴)	145.3 (s,1C,C ¹²)
	7.26 (AA',2H,H ⁸)	6.82 (sa,1H,H ⁵)	141.8 (s,1C,C ¹⁰)
	⁴ J _{AA'} =3.0	3.63 (s,3H,H ⁶)	137.4 (s,1C,C ²)
	³ J _{AB} =8.7		132.0 (s,1C,C ⁸)
	6.99 (BB',2H,H ⁹)		129.4 (s,1C,C ⁴)
	⁴ J _{BB'} =2.0		122.6 (s,1C,C ⁹)
			120.0 (s,1C,C ⁵)
			115.2 (s,1C,C ⁷)
			33.2 (s,1C,C ⁶)
	En CDCl ₃ a temperatura ambiente; AA', primer componente del sistema; BB, segundo componente del sistema; s, simple; sa, simple ancha.		

En la figura 5.2 se muestra el espectro de RMN ^1H para **1a**, en donde se observa una señal simple en 7.35 ppm que corresponde al hidrógeno de la posición 2 (H^2), en 7.26 ppm se observa una señal múltiple que corresponde a los átomos de hidrógeno del sistema AA' en la posición H^8 , en 6.99 ppm se encuentra una señal simple ancha que corresponde a los protones del sistema BB' de la posición H^9 , en 6.98 ppm se encuentra una señal triple para H^5 ; estas dos últimas señales se encuentran traslapadas por lo cual no se observa la multiplicidad de la señal de H^9 (6.99 ppm). En 6.82 ppm se observa una señal simple ancha para el H^4 , y en 3.64 ppm se observa una señal simple para los tres átomos de hidrógeno del CH_3 de la posición 3 del anillo de imidazol.

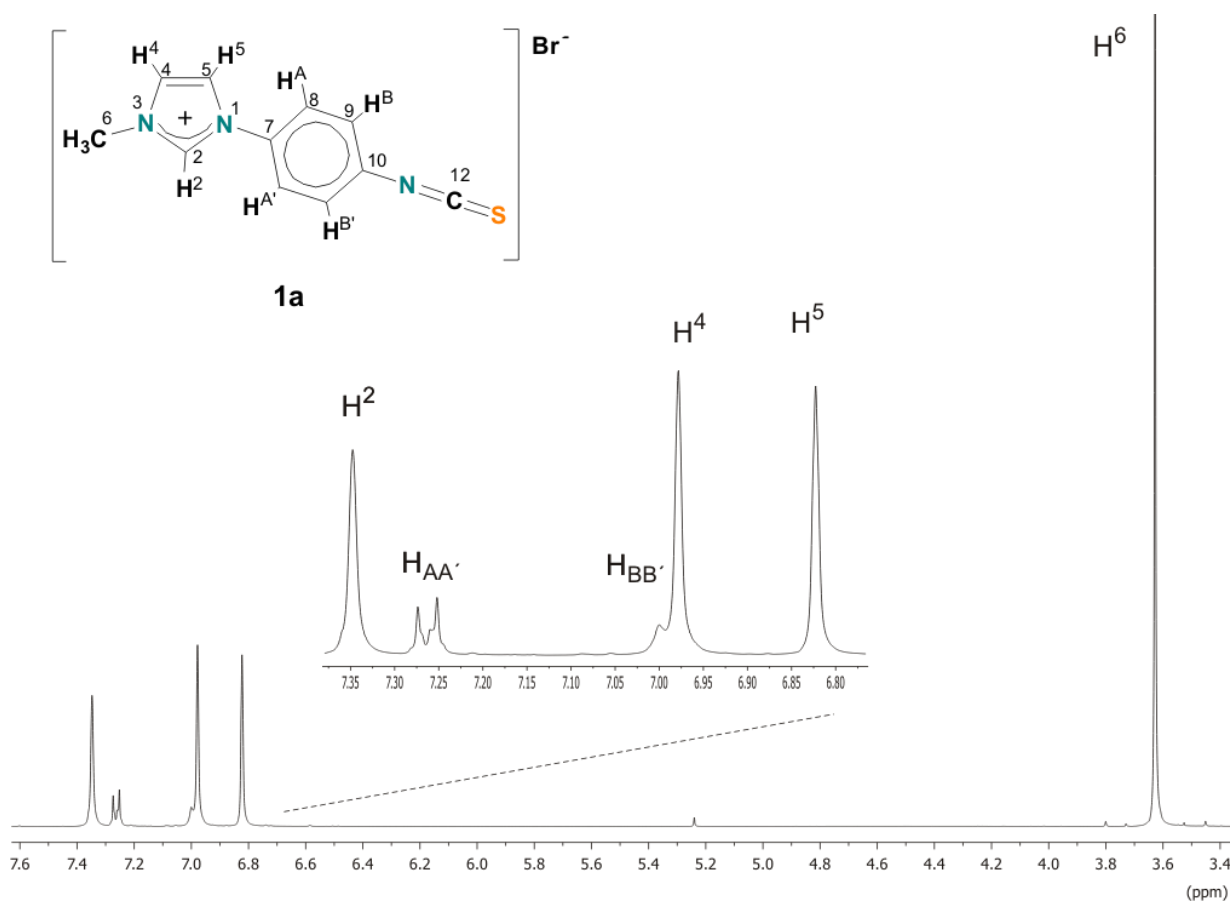


Figura 5.2 Espectro de RMN de ^1H para $[\text{PhNCSImMe}][\text{Br}]$ (**1a**). en CDCl_3 .

Para confirmar la asignación de los átomos de hidrógeno se realizó un espectro en dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H (figura 5.3) donde se observa una correlación del protón H^2 (7.36 ppm)

con el metilo H⁶ (3.64 ppm), así como la interacción esperada con los protones H⁴ (6.98 ppm) y H⁵ (6.82 ppm) con H². Con respecto al sistema AA'-BB' se observa una correlación de H⁸ (7.26 ppm) con H⁹ (6.99 ppm) lo cual confirma que la señal para H⁹ se encuentra traslapada con H⁴ ocultando el fragmento BB'. El protón en la posición H⁴ (6.98 ppm) presenta una correlación con la posición H⁵ (6.82 ppm) como es esperado.

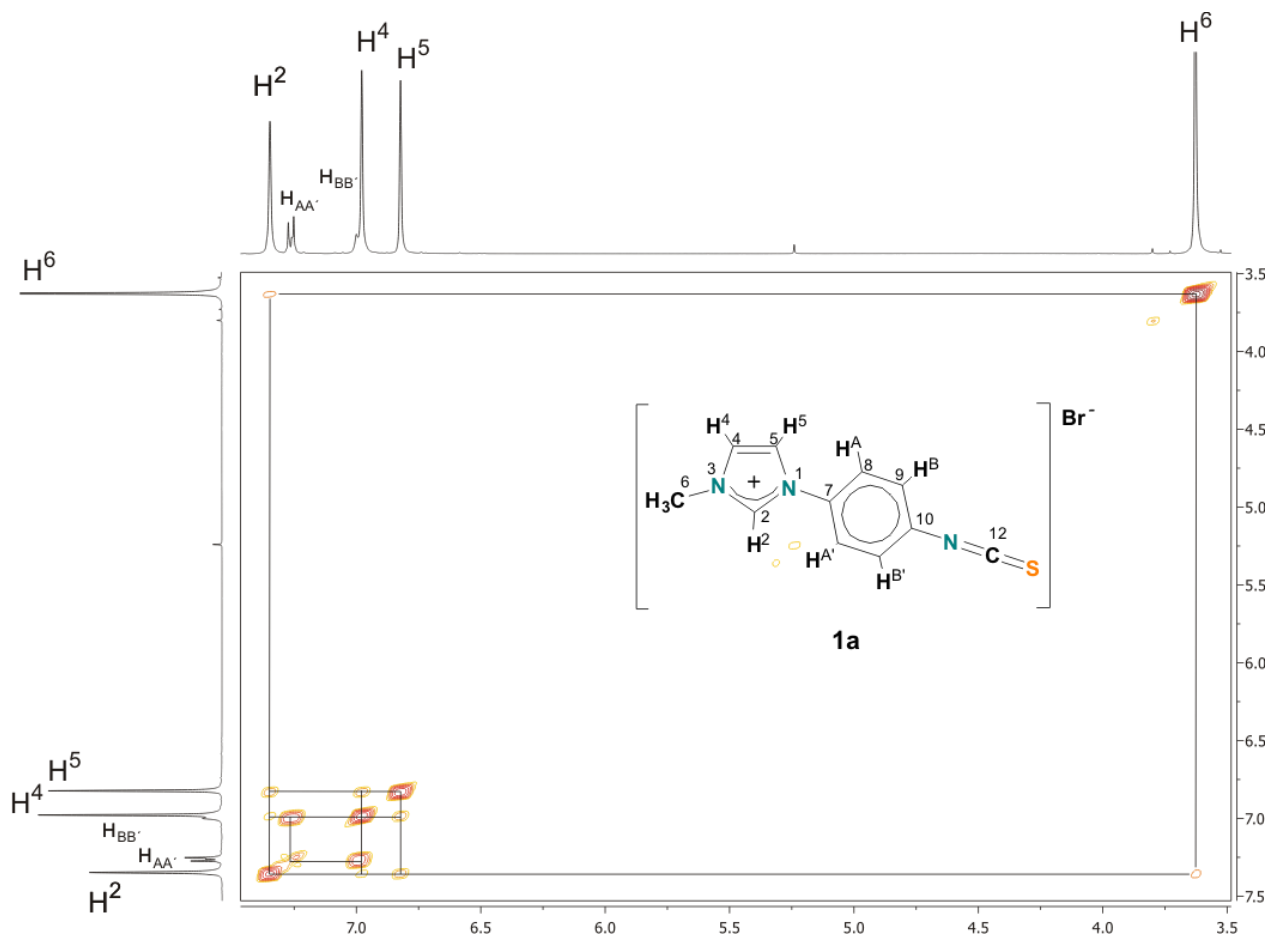


Figura 5.3 Espectro de 2D gCOSY para [PhNCSImMe][Br] (**1a**) en CDCl₃.

Para corroborar la correlación entre el sistema AA' y BB' se realizó un espectro en dos dimensiones NOESY ¹H-¹H (figura 5.4), en donde se observa la correlación de H² (7.36 ppm) con el protón A' en la posición H⁸ (7.26 ppm). También se observa la correlación del sistema AA' en H⁸ (7.26 ppm) con el sistema BB' en H⁹ (6.99 ppm), así como las correlaciones espaciales esperadas del protón H⁴ (6.98 ppm) con H⁵ (6.82 ppm).

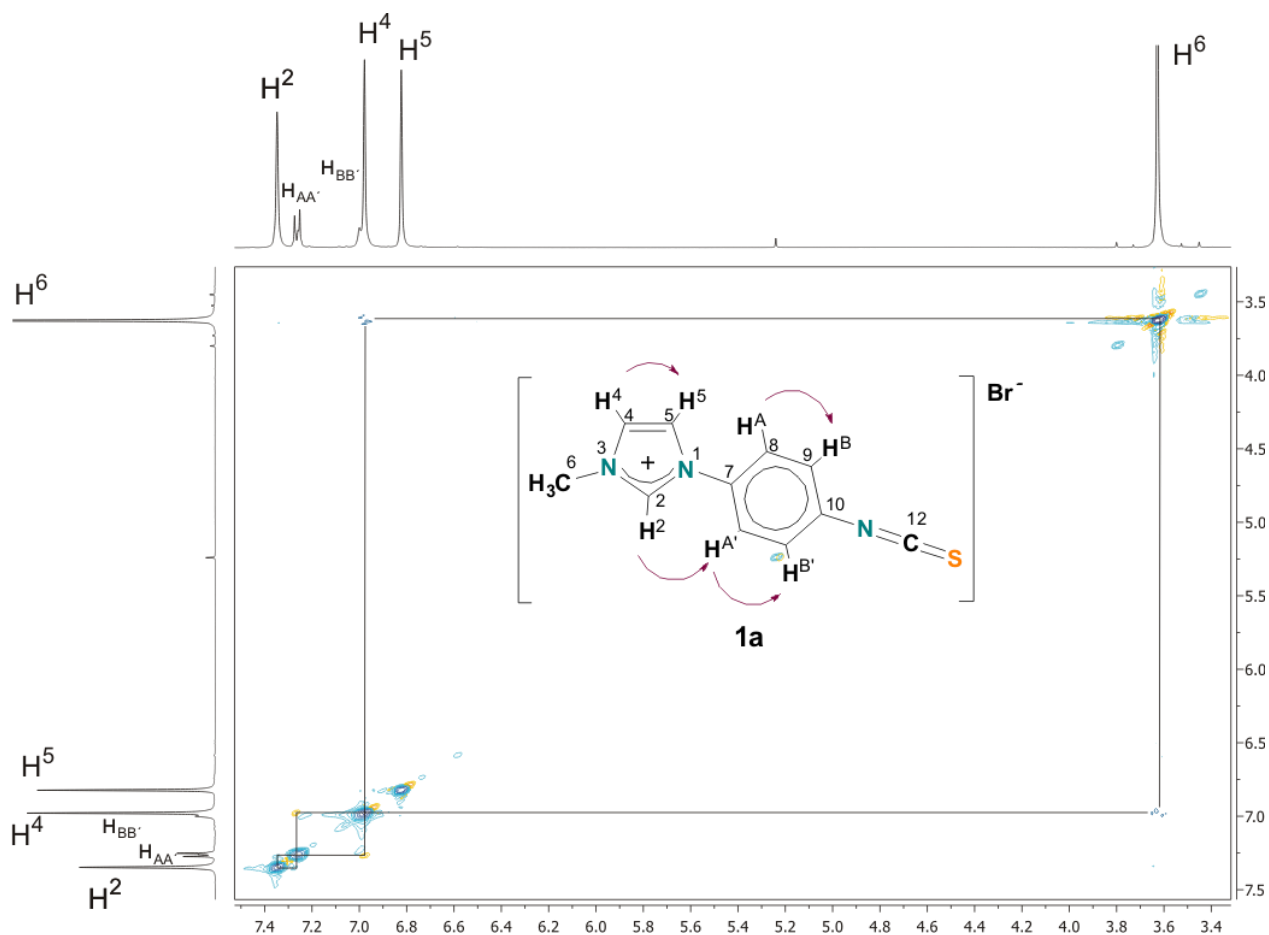


Figura 5.4 Espectro en 2D NOESY para [PhNCSImMe][Br] (**1a**) en CDCl_3 .

En la figura 5.5 se observa el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1a**, la señal en 145.3 ppm corresponde al C^{12} , en 141.8 ppm se observa una señal simple al carbono cuaternario C^{10} , ambas muestran los desplazamientos más altos debido al efecto desprotector del grupo $-\text{NCS}$. Posteriormente se observa en 137.8 ppm la señal correspondiente a C^2 , en 132.0 ppm se encuentra C^8 , la señal en 129.4 ppm pertenece a C^5 , la señal en 122.6 ppm pertenece a C^9 , en 120.0 ppm se encuentra la señal correspondiente a C^4 , en 115.2 ppm la señal corresponde al carbono cuaternario C^7 y finalmente la señal en 33.2 ppm se encuentra la señal correspondiente a C^6 .

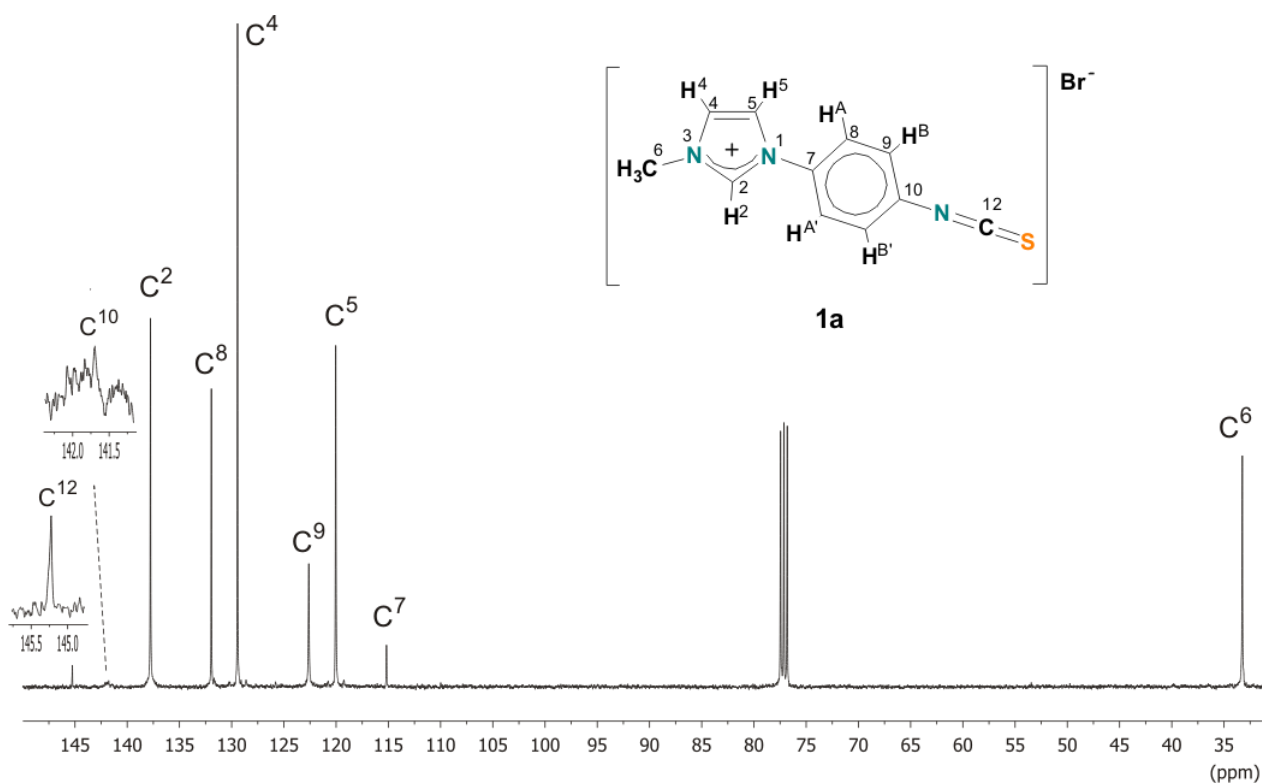


Figura 5.5 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{PhNCSImMe}][\text{Br}]$ (**1a**) en CDCl_3 .

Para confirmar la asignación C-H se realizó el estudio espectroscópico en dos dimensiones gHSQCAD ^1H - ^{13}C (figura 5.6) en donde se aprecian las correlaciones en la conectividad del compuesto **1a**; en la figura 5.6 se observa la correlación de 6.98 ppm y con 129.4 ppm para la posición 4, la señal en 6.82 ppm correlaciona con 120.2 ppm y se asignó a la posición 5, 7.35 ppm con 137.8 ppm muestra una correlación para la posición 2, mientras que 3.63 ppm correlaciona con 33.2 ppm, señal asignada para el metilo, siendo todas las correlaciones anteriores correspondientes a los átomos en el anillo imidazol. En la parte aromática se esperan solamente dos correlaciones carbono-hidrógeno: para la posición 8 se encuentra la correlación de 7.27 ppm con 131.9 ppm, para a la posición 9 se observó la correlación de 7.00 ppm con 122.6 ppm. Debido a las correlaciones mencionadas se pudo definir con mayor certeza los desplazamientos para ^{13}C de los átomos de carbono de las posiciones 7 (115.2 ppm), 10 (141.8 ppm) y 11 (145.3 ppm) los cuales no muestran acoplamiento con ^1H .

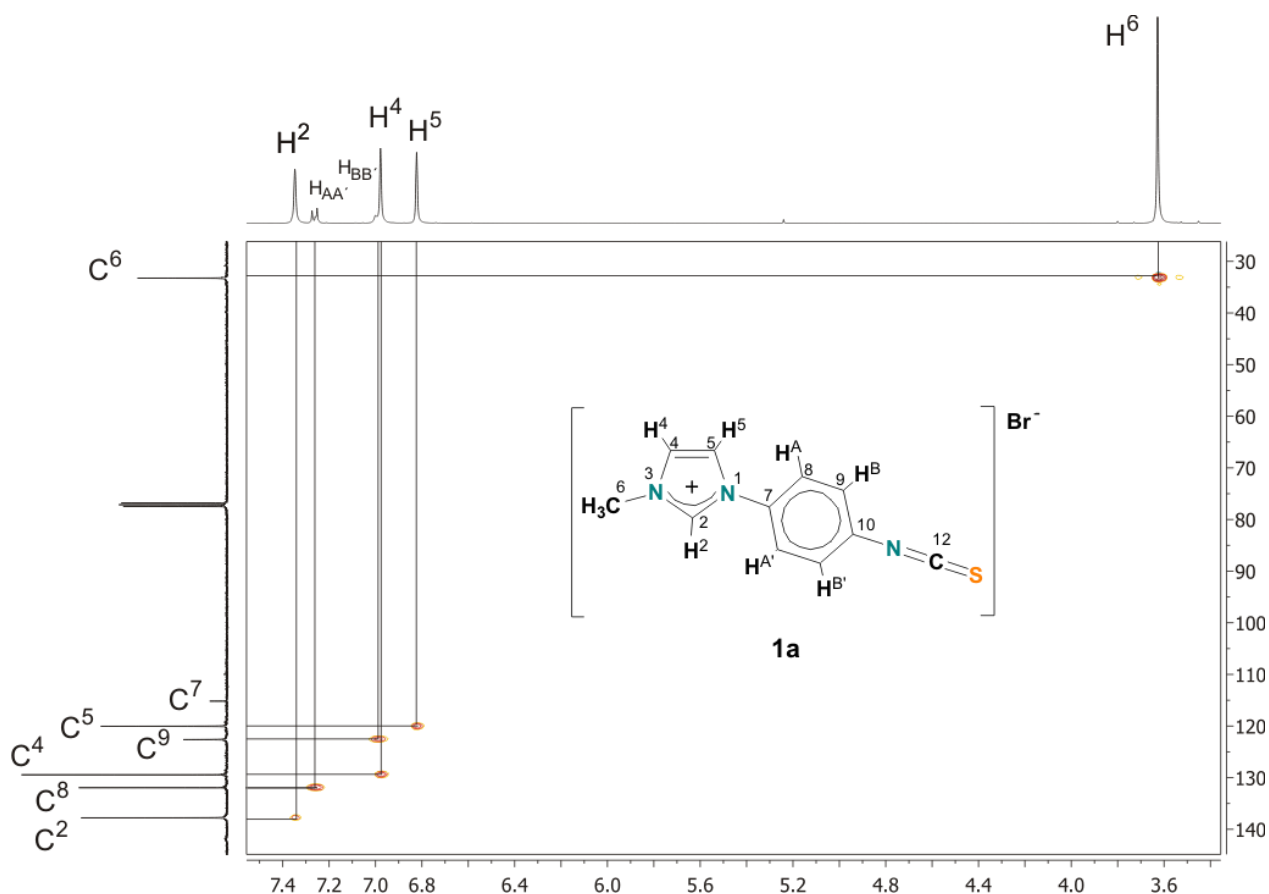


Figura 5.6 Espectro en 2D gHSQCAD para [PhNCSImMe][Br] (**1a**) en CDCl_3 .

En la figura 5.7 se muestra el espectro en dos dimensiones gHMBCAD ^1H - ^{13}C para **1a**, en este se pueden observar correlaciones a 2 y 3 enlaces ^1H - ^{13}C . Para H^2 (7.35 ppm) se observa una correlación con C^5 (120.0 ppm), así como la correlación con C^4 (129.4 ppm). La posición H^4 (129.4 ppm) presenta una correlación con C^5 (120.0 ppm) y con C^2 (137.8 ppm); la posición H^5 (6.82 ppm) se observa una correlación solamente con C^4 (129.4 ppm). La señal correspondiente a H^6 (3.63 ppm) presenta una correlación con C^5 (120.0 ppm) y C^2 (137.8 ppm), con todo lo anterior se confirma la conectividad del anillo imidazol como se ha indicado previamente. En la señal correspondiente a H^8 (132.0 ppm) se encuentra el sistema AA', el cual muestra una correlación con C^7 (115.2 ppm) y con la posición C^{10} (141.8 ppm) ambas correlaciones se encuentran en el fragmento aromático de la molécula. El sistema BB' correspondiente a la posición H^9 (6.99 ppm) también presenta correlación con C^7 (141.8 ppm).

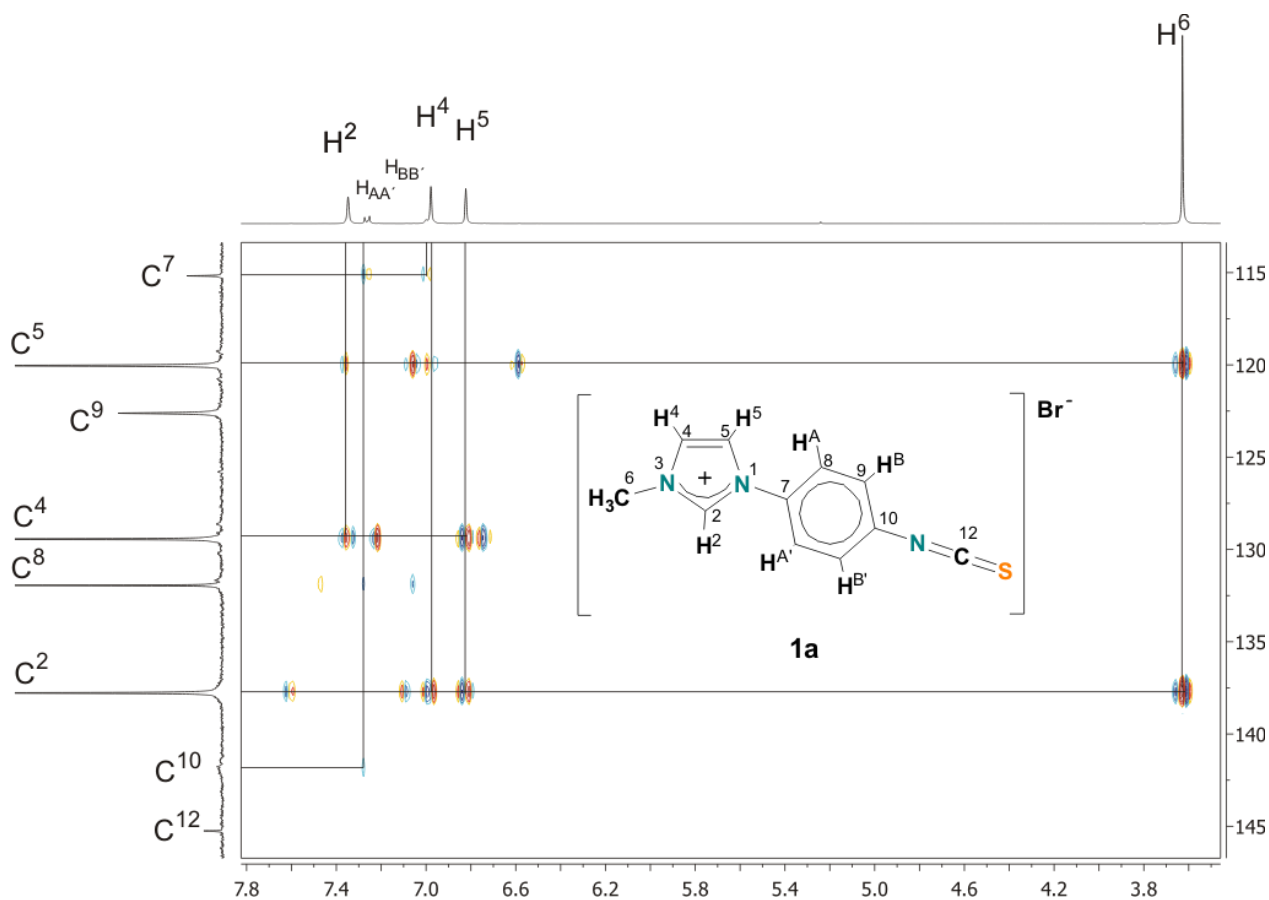
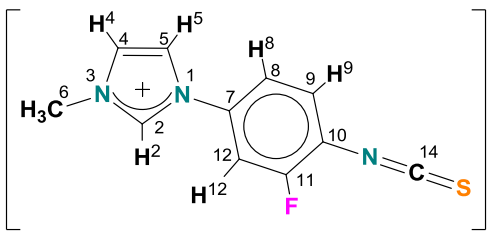


Figura 5.7 Espectro en 2D gHMBCAD para [PhNCSImMe][Br] (**1a**) en CDCl_3 .

5.2.2 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto [FPhNCSImMe][Br] (**1b**).

En la tabla 5.2 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto [FPhNCSImMe][Br] (**1b**). En la figura 5.8 se muestra el espectro de RMN de ^1H para **1b**, en 7.94 ppm se encuentra una señal doble de dobles para un protón que corresponde a H^9 , en 7.42 ppm se encuentra una señal simple ancha para el protón H^2 , en 7.27 ppm se encuentra una señal doble de doble de dobles para un protón en H^8 , en 7.25 ppm se encuentra una señal doble de dobles para un protón en H^{12} , en 7.02 ppm se encuentra una señal triple para un protón en H^4 , en 6.86 ppm se encuentra una señal triple para en H^5 , finalmente en 3.67 ppm se encuentra una señal simple para los tres protones de H^6 .

Tabla 5.2 Datos de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{FPhNCSImMe}][\text{Br}^-]$ (**1b**).

Compuesto	^1H δ (ppm), J(Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), $^n\text{J}_{13\text{C},19\text{F}}$ (Hz)	
 <p style="text-align: center;">1b</p>	7.94 (dd,1H,H ⁹)	181.0 (s,1C,C ¹⁴)	
	$^3\text{J}^1\text{H}_9\text{-}^1\text{H}_8=8.5$	(dd,1H,H ¹²)	155.4 (d,1C,C ¹¹) $^1\text{J}=251.4$
	4J ¹ H ₉ - ¹⁹ F=8.2	$^3\text{J}^1\text{H}_{12}\text{-}^{19}\text{F}=10.0$	138.0 (s,1C,C ²)
	7.42 (sa,1H,H ²)	4J ¹ H ₁₂ - ¹ H ₈ =1.0	129.6 (s,1C,C ⁴)
	7.27	7.02 (t,1H,H ⁴)	128.2 (d,1C,C ⁹)
	(ddd,1H,H ⁸)	$^3\text{J}^1\text{H}_4\text{-}^1\text{H}_5=1.05$	$^4\text{J}^{13}\text{C}_9\text{-}^{19}\text{F}=1.3$
	$^3\text{J}^1\text{H}_8\text{-}^1\text{H}_9=8.6$	6.86 (t,1H,H ⁵)	127.5 (d,1C,C ⁸) $^4\text{J}=3.8$
	4J ¹ H ₈ - ¹ H ₁₂ =2.2	$^3\text{J}^1\text{H}_5\text{-}^1\text{H}_4=1.20$	125.7 (d,1C,C ¹⁰) $^3\text{J}=11.2$
	$^5\text{J}^1\text{H}_8\text{-}^{19}\text{F}=1.2$	3.67 (s,3H,H ⁶)	120.3 (s,1C,C ⁵)
			119.5 (d,1C,C ¹²) $^3\text{J}=22.9$
			119.0 (d,1C,C ⁷) $^3\text{J}=9.2$
			33.5 (s,1C,C ⁶)

En CDCl₃ a temperatura ambiente; s, simple; sa, simple ancha; d, doble; dd, doble de dobles; ddd, doble de doble de dobles; t, triple.

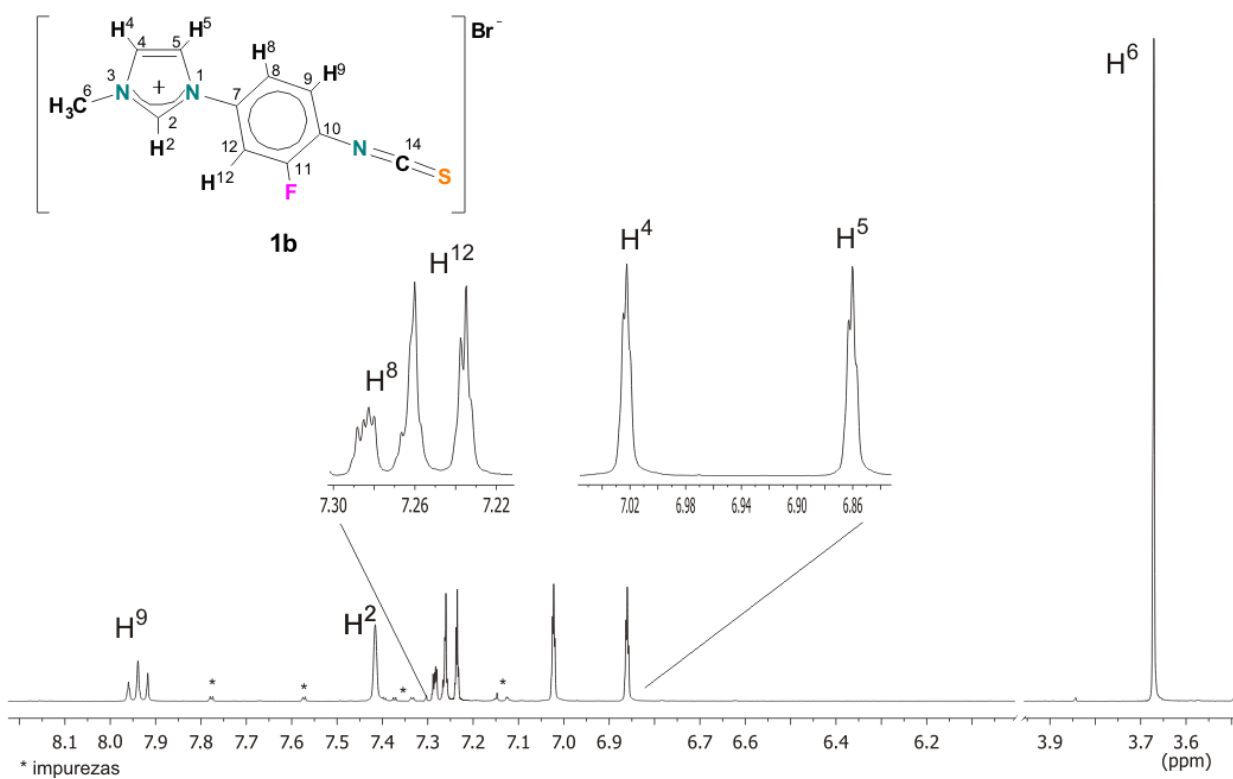


Figura 5.8 Espectro de RMN de ^1H para $[\text{FPhNCSImMe}][\text{Br}^-]$ (**1b**) en CDCl₃.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H que se muestra en la figura 5.9, se puede apreciar cómo se correlacionan los protones en esta estructura. En el anillo aromático se observa la correlación de H^9 (7.94 ppm) con H^8 (7.27 ppm), a su vez la posición H^8 (7.27 ppm) presenta correlación con H^{12} (7.25 ppm). Con respecto al fragmento del anillo de imidazolio la posición H^2 (7.42 ppm) observa una correlación con H^5 (6.86 ppm) y otra de menor intensidad con H^4 (7.04 ppm). Para H^5 (6.86 ppm) y H^4 (7.04 ppm) también presentan correlación. Además en el espectro, se puede observar una correlación de H^2 (7.42 ppm) con H^6 (3.67 ppm).

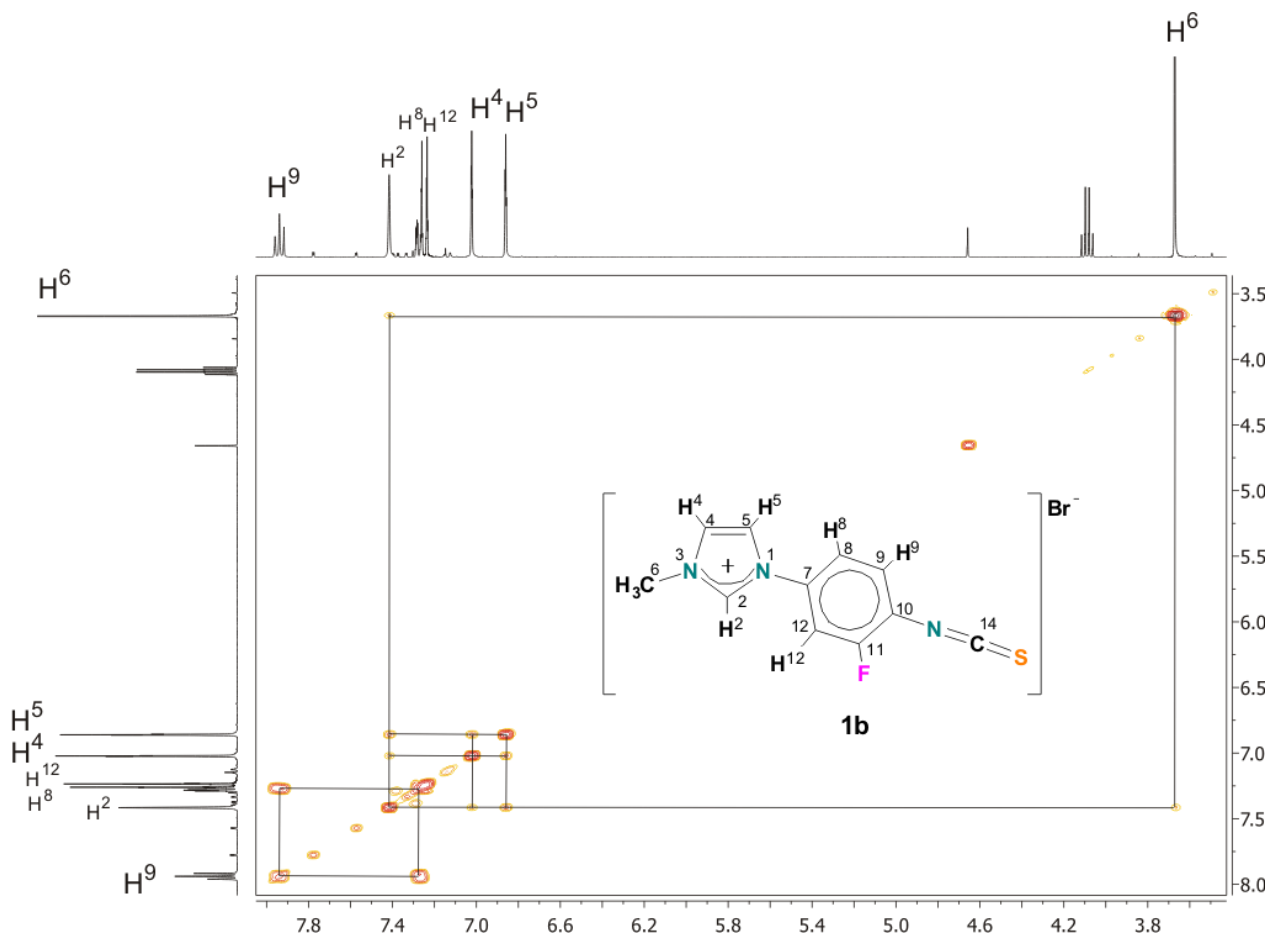


Figura 5.9 Espectro de 2D gCOSY ^1H - ^1H para $[\text{FPhNCSImMe}][\text{Br}]$ (**1b**) en CDCl_3 .

En la figura 5.10 se aprecia el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **1b**, en 181.0 ppm se observa una señal simple para C^{14} , en 155.4 ppm una señal doble para C^{11} , en 138 ppm una señal simple para C^2 , en 129.6 ppm está una señal simple para C^4 , en 128.2 ppm aparece una señal doble para C^9 , en 127.5 ppm se encuentra una señal doble para C^8 , en 125.7 ppm una señal doble

para C¹⁰, en 120.3 ppm una señal simple para C⁵, en 119.5 ppm una señal doble para C¹², en 119.0 ppm una señal doble para el carbono cuaternario C⁷ y por último en 33.5 ppm se encuentra una señal simple para C⁶. Debido a la presencia del átomo de flúor existe un acoplamiento con los átomos de carbono en el anillo aromático C⁷, C⁸, C⁹, C¹⁰, C¹¹ y C¹² presentándose como señales dobles. Éste fenómeno es evaluado con la constante de acoplamiento para cada uno de los núcleos involucrados y su asignación se llevó a cabo de acuerdo a lo que se encuentra descrito en la literatura [30].

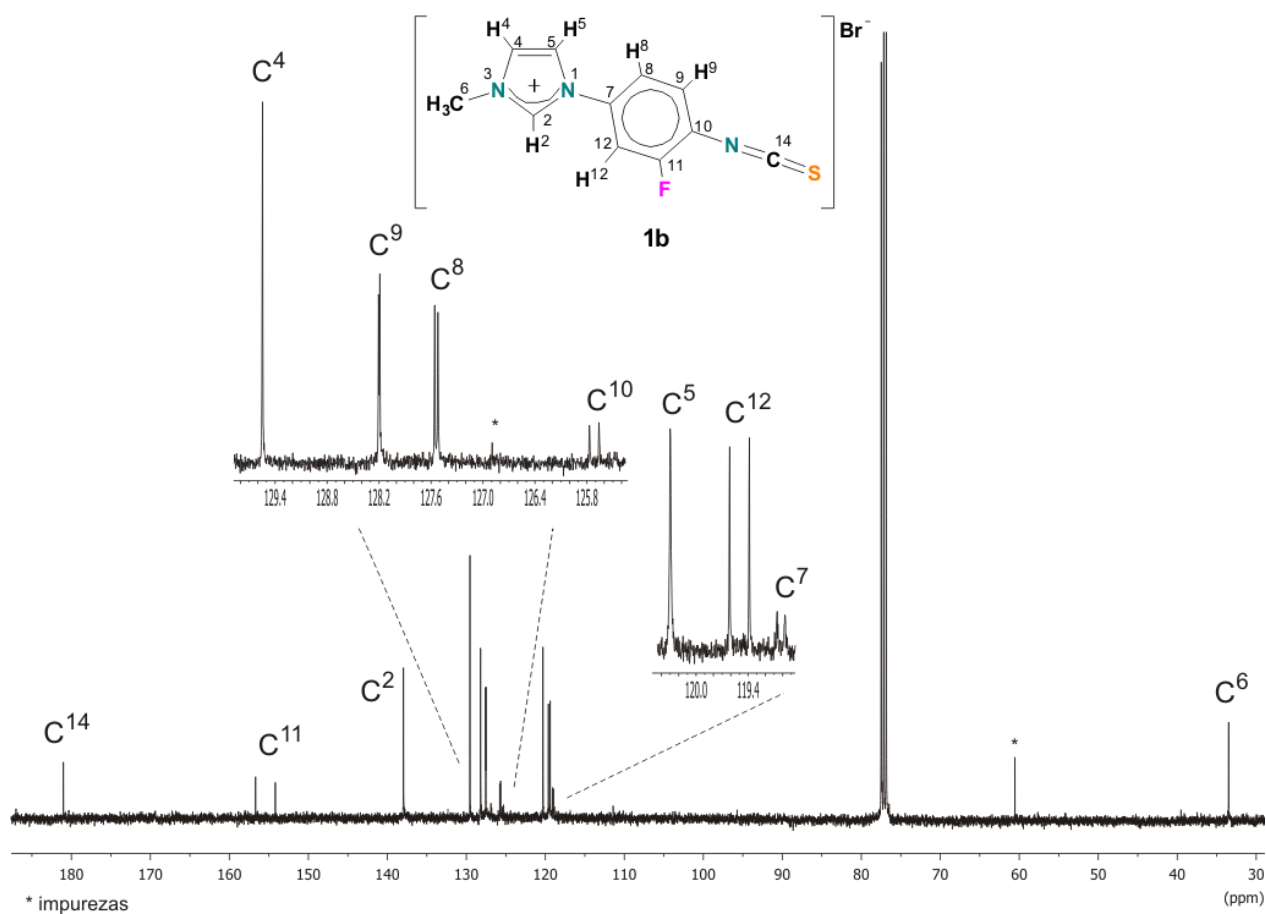


Figura 5.10 Espectro de RMN de ¹³C {¹H} para [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) en CDCl₃.

Con ayuda del espectro en dos dimensiones gHSQCAD ¹H-¹³C (figura 5.11) se confirma la asignación de señales para los átomos de carbono. Se pueden observar las siguientes correlaciones de la señal en 7.94 ppm con 128.2 ppm para la posición 9, en 7.27 ppm con 127.5

ppm para la posición 8, en 7.25 ppm con 119.5 ppm para posición 12, en 7.02 ppm con 129.6 ppm para la posición 4, en 6.86 con 120.3 ppm para la posición 5 y en 33.5 ppm con 3.67 ppm para el metilo, posición 6 del compuesto.

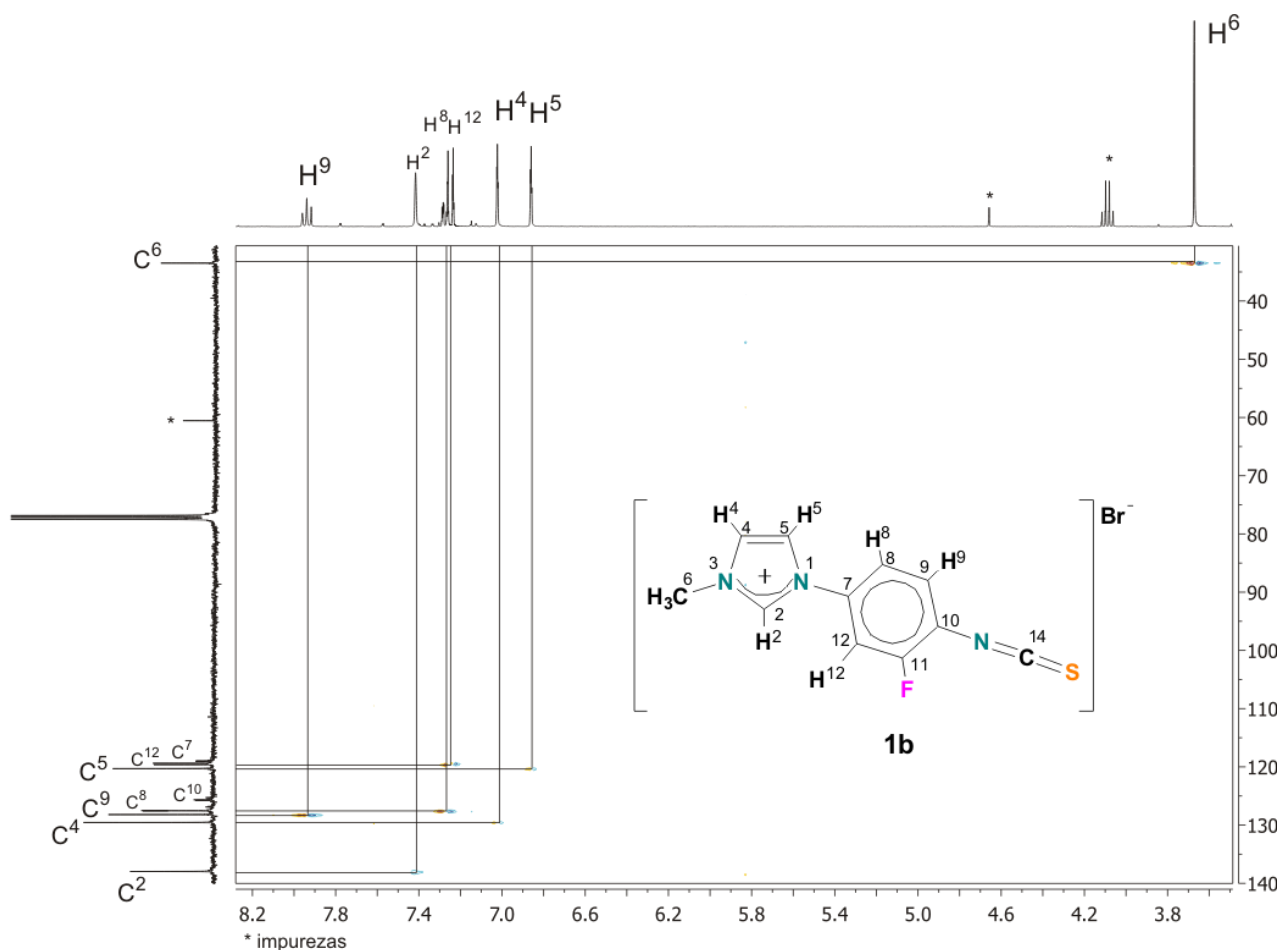


Figura 5.11 Espectro en 2D gHSQCAD para [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) en CDCl₃.

En la figura 5.12 se observa el espectro en dos dimensiones gHMBCAD ¹H-¹³C donde se observan las correlaciones a 2-3 enlaces, H⁹ (7.94 ppm) presenta una correlación con C¹¹ (155.4 ppm), H² (7.42 ppm) con C⁴ (129.6 ppm), H⁴ (7.02 ppm) con C² (138.0 ppm), H⁵ (6.86 ppm) con C⁴ (129.6 ppm) y con C² (138.0 ppm), finalmente H⁶ (3.67 ppm) presenta correlación con C⁵ (120.3 ppm) y con C² (138.0 ppm).

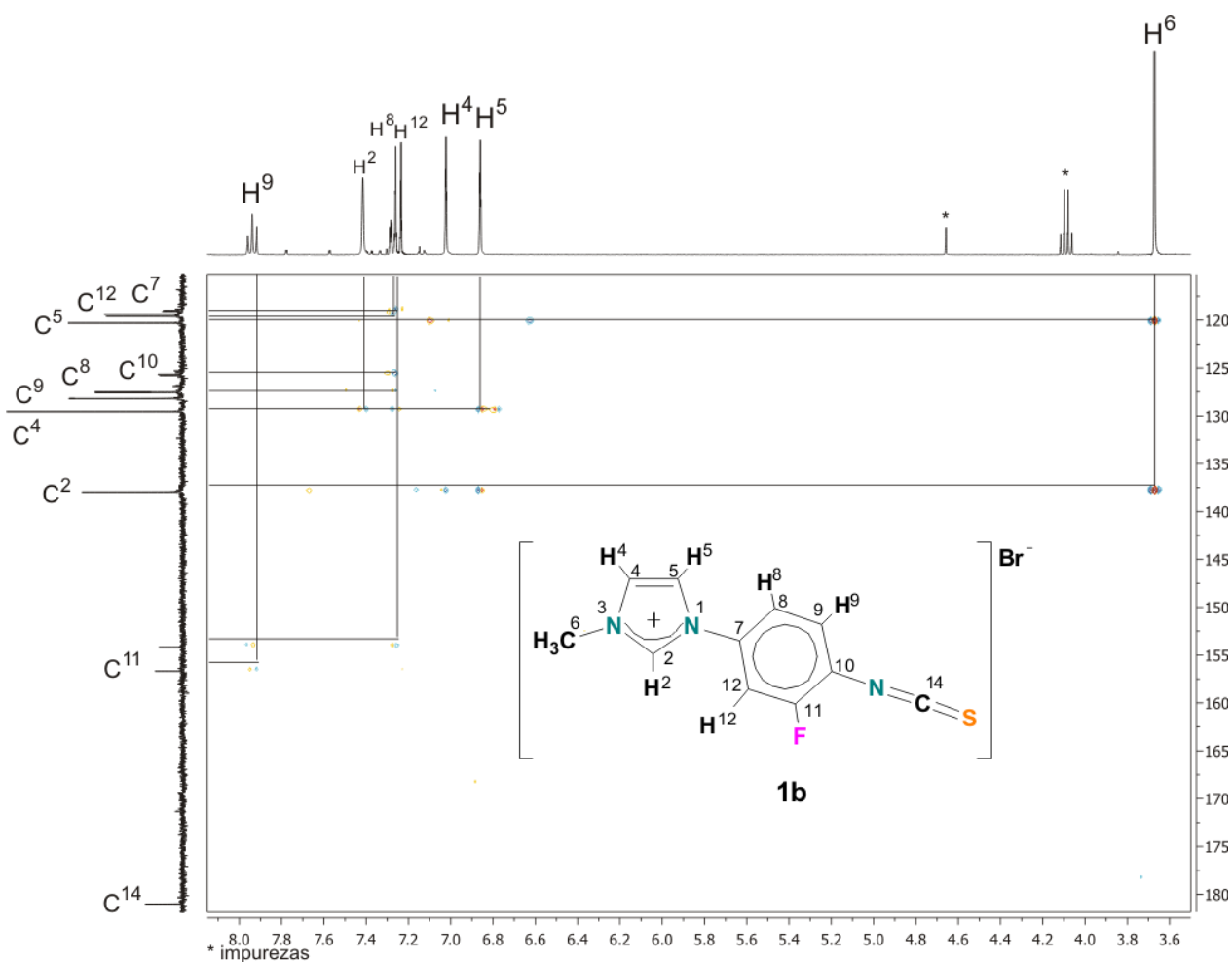


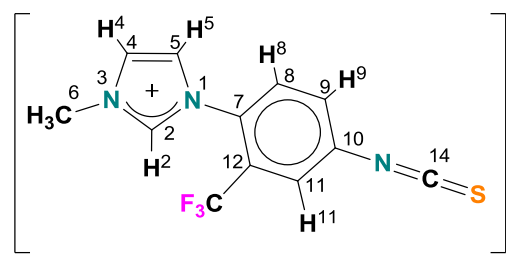
Figura 5.12 Espectro en 2D gHMBCAD para [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) en CDCl_3 .

5.2.3 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**).

En la tabla 5.3 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto cloruro de 1-(3-trifluorometil-*p*-fenilisotiocianato)-3-metilimidazolio [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**).

En la figura 5.13 se muestra el espectro RMN de ^1H para **1c**, en éste se observa una señal doble en 7.50 ppm para el protón H^{11} , en 7.47 ppm se observa una señal doble para el protón H^8 , en 7.40 ppm se observa una señal simple ancha para el protón H^2 , en 7.30 ppm se observa una señal doble de dobles para un protón en H^9 , en 7.02 ppm se observa una señal simple ancha para un protón en H^4 , en 6.87 ppm se observa una señal simple ancha para el protón H^5 y finalmente en 3.67 ppm se observa una señal simple que corresponde a 3 protones H^6 .

Tabla 5.3 Datos de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{CF}_3\text{PhNCSImMe}][\text{Cl}]$ (**1c**).

Compuesto	^1H δ (ppm), J(Hz)	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm), $^nJ_{13\text{C}-19\text{F}}$ (Hz)	
 <p style="text-align: center;">1c</p>	7.50 (d, 1H, H ¹¹)	181.0 (s, 1C, C ¹⁴)	129.5 (s, 1C, C ⁴)
	$^4J_{\text{H}11-\text{H}9}=2.5$	137.9 (s, 1C, C ²)	124.9 (c, 1C, C ¹¹)
	7.47 (d, 1H, H ⁸)	132.9 (s, 1C, C ⁸)	$^3J = 5.4$
	$^3J_{\text{H}8-\text{H}9}=8.6$	130.9 (s, 1C, C ¹⁰)	122.0 (c, 1C, CF ₃)
	7.40 (sa, 1H, H ²)	130.7 (c, 1C, C ⁷)	$^1J = 273.7$
	7.30 (dd, 1H, H ⁹)	$^3J = 1.7$	120.3 (s, 1C, C ⁵)
	$^3J_{\text{H}9-\text{H}8}=8.6$	129.9 (c, 1C, C ¹²)	33.4 (s, 1C, C ⁶)
	$^4J_{\text{H}9-\text{H}11}=2.3$	$^2J_{13\text{C}12-19\text{F}}=32.3$	
	7.02 (sa, 1H, H ⁴)	129.8 (c, 1C, C ⁹)	
	6.87 (sa, 1H, H ⁵)	$^5J = 1.0$	
3.67 (s, 3H, H ⁶)			

En CDCl₃ a temperatura ambiente; s, simple; sa, simple ancha; d, doble; dd, doble de dobles; c, cuádruple.

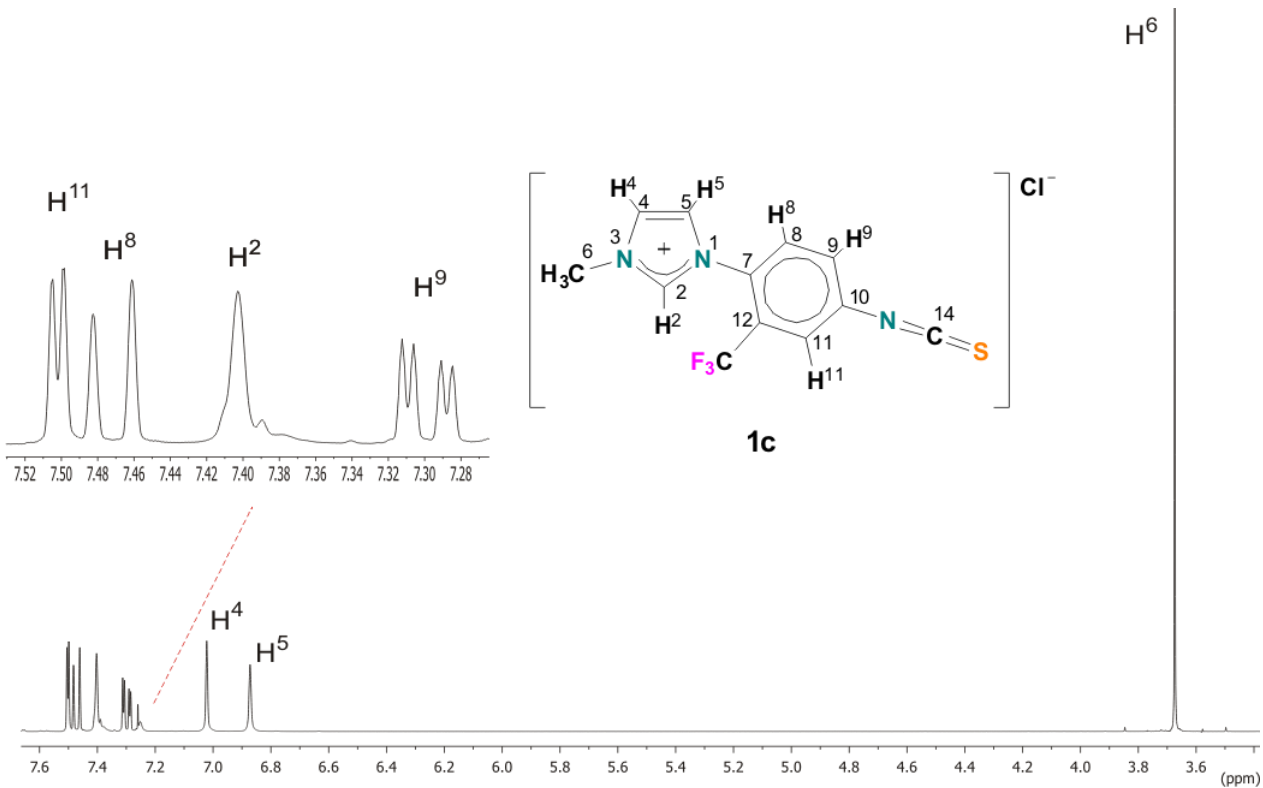


Figura 5.13 Espectro RMN de ^1H para $[\text{CF}_3\text{PhNCSImMe}][\text{Cl}]$ (**1c**) en CDCl_3 .

En el espectro en dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H (figura 5.14); se observa que H^2 (7.40 ppm) tiene correlación con los protones H^4 (7.02 ppm) y H^5 (6.87 ppm), correlaciona con los protones H^4 y H^5 a 3 enlaces en el anillo imidazol. También se muestra la correlación a 3 enlaces de H^8 (7.47 ppm) con H^9 (7.30 ppm), y de H^8 (7.47 ppm) con H^2 (7.40 ppm), lo que confirma su asignación.

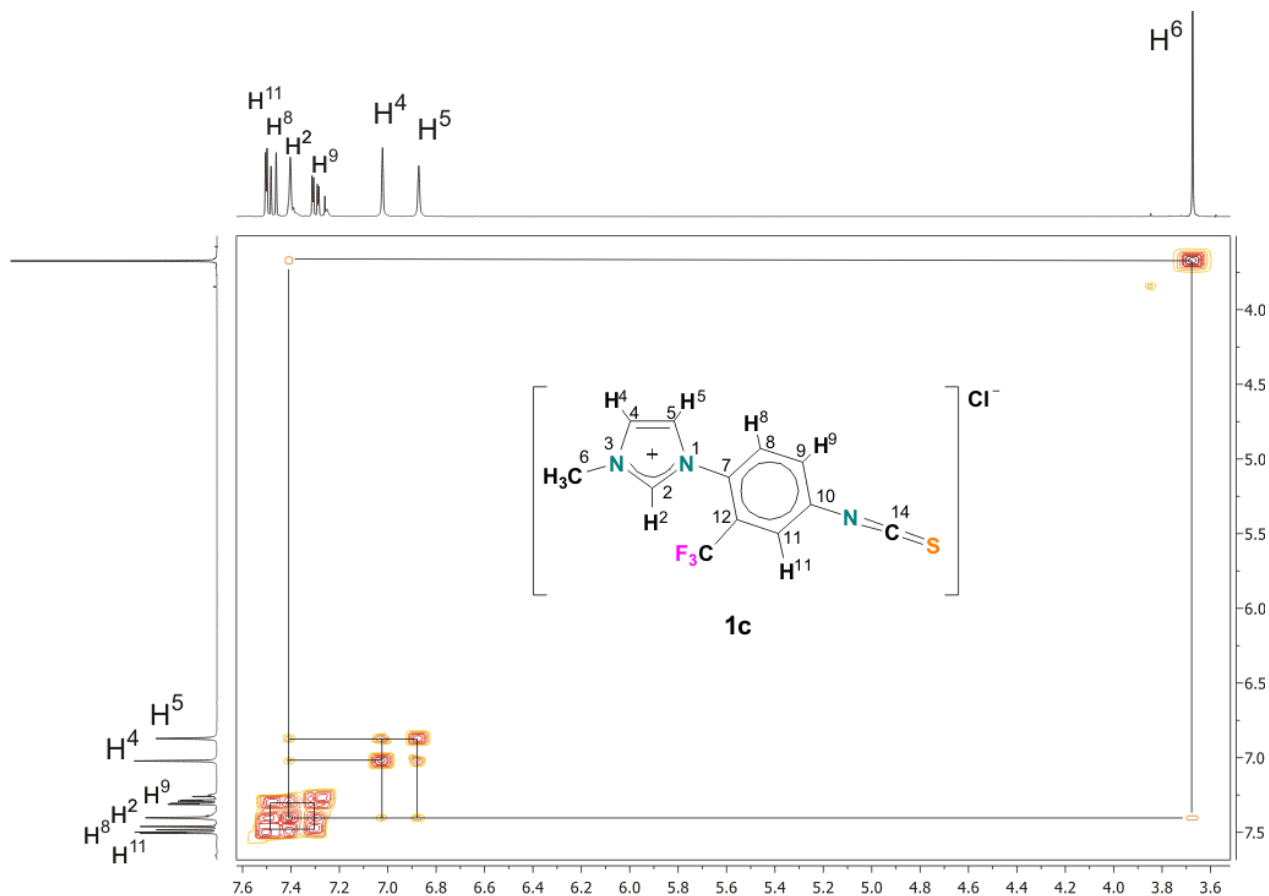


Figura 5.14 Espectro en 2D gCOSY para $[\text{CF}_3\text{PhNCSImMe}][\text{Cl}]$ (**1c**) en CDCl_3 .

La figura 5.15 muestra el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, en 180.9 ppm se observa una señal simple para un carbono en C^{13} , en 138.0 ppm se observa una señal simple para un carbono en C^2 , en 132.9 ppm se observa una señal simple para un carbono en C^8 , en 130.9 ppm se observa una señal simple para un carbono en C^{10} , en 130.7 ppm se observa una señal cuádruple para un carbono en C^7 , en 129.9 ppm se encuentra una señal cuádruple para un carbono en C^{12} , en 129.8

ppm se encuentra una señal cuádruple para un carbono en C⁹, en 129.5 ppm se encuentra una señal simple para un carbono en C⁴, en 124.9 ppm se encuentra una señal cuádruple para un carbono en C¹¹, en 122.0 se encuentra una señal cuádruple para el carbono del sustituyente –CF₃, en 120.3 ppm se encuentra una señal simple para un carbono en C⁵ y finalmente en 33.5 ppm se encuentra una señal simple para el carbono del metilo C⁶. En este caso se tiene un grupo –CF₃ en la molécula lo cual implica que habrá un acoplamiento de los átomos de carbono C7, C9, C11, C12 y el mismo carbono de –CF₃, las señales de los átomos mencionados aparecen como señales cuádruples en el espectro. Dichas señales se pueden apreciar en las ampliaciones del espectro de ¹³C; posteriormente se muestran las constantes de acoplamiento para cada una de éstas señales en la tabla 5.3, las cuales fueron asignadas de acuerdo a lo descrito en la literatura [30].

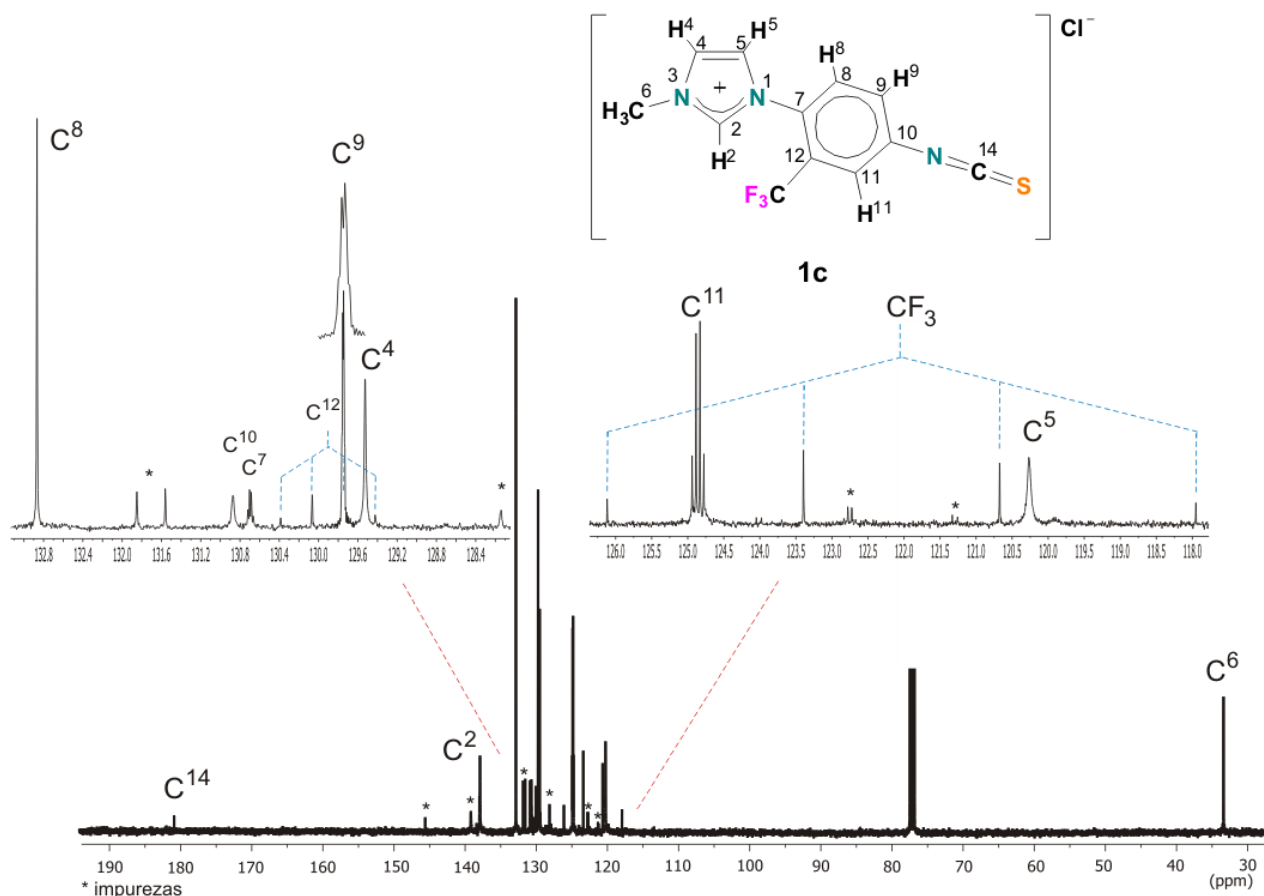


Figura 5.15 Espectro de RMN de ¹³C para [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**) en CDCl₃.

Con ayuda del experimento en dos dimensiones gHSQCAD ^1H - ^{13}C (figura 5.16) se asignaron los átomos de carbono que muestran acoplamiento con protón. En 7.50 ppm y 124.9 ppm se observa una correlación para la posición 11, en 7.47 ppm y 132.9 ppm para la posición 8, en 7.40 ppm y 138.0 ppm para la posición 2, en 7.30 ppm y 129.8 ppm para la posición 9, en 7.02 ppm y 129.5 ppm para a posición 4, en 6.87 ppm y 120.3 ppm para la posición 5, finalmente se observa la correlación de la posición 6 para el metilo en 3.67 ppm y 33.5 ppm.

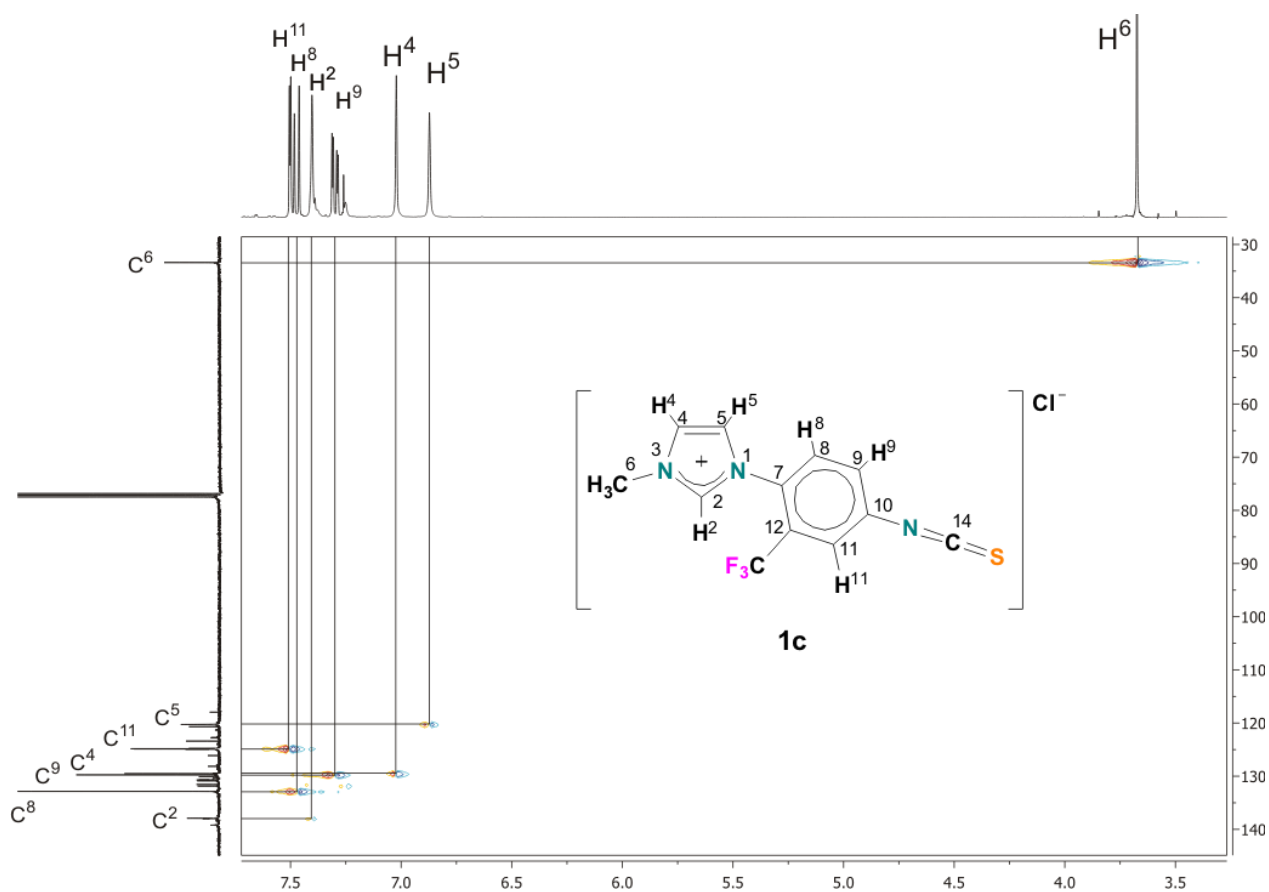


Figura 5.16 Espectro en 2D gHSQCAD para $[\text{CF}_3\text{PhNCSImMe}][\text{Cl}]$ (**1c**) en CDCl_3 .

Así mismo se realizó el análisis del espectro en dos dimensiones gHMBCAD ^1H - ^{13}C (figura 5.17) donde se observan las siguientes correlaciones: H^{11} (7.50 ppm) con C^{10} (130.9 ppm), H^2 (7.40 ppm) con C^5 (120.3 ppm) y con C^4 (129.5 ppm), H^9 (7.30 ppm) con C^{11} (124.9 ppm) y con C^7 (130.7 ppm), H^4 (7.02 ppm) con C^5 (120.3 ppm), H^5 (6.87 ppm) con C^4 (129.5 ppm) y con C^2 (138.0 ppm),

finalmente H⁶ (3.67 ppm) con C⁵ (120.3 ppm), H⁶ también presenta una correlación con C² (138.0 ppm).

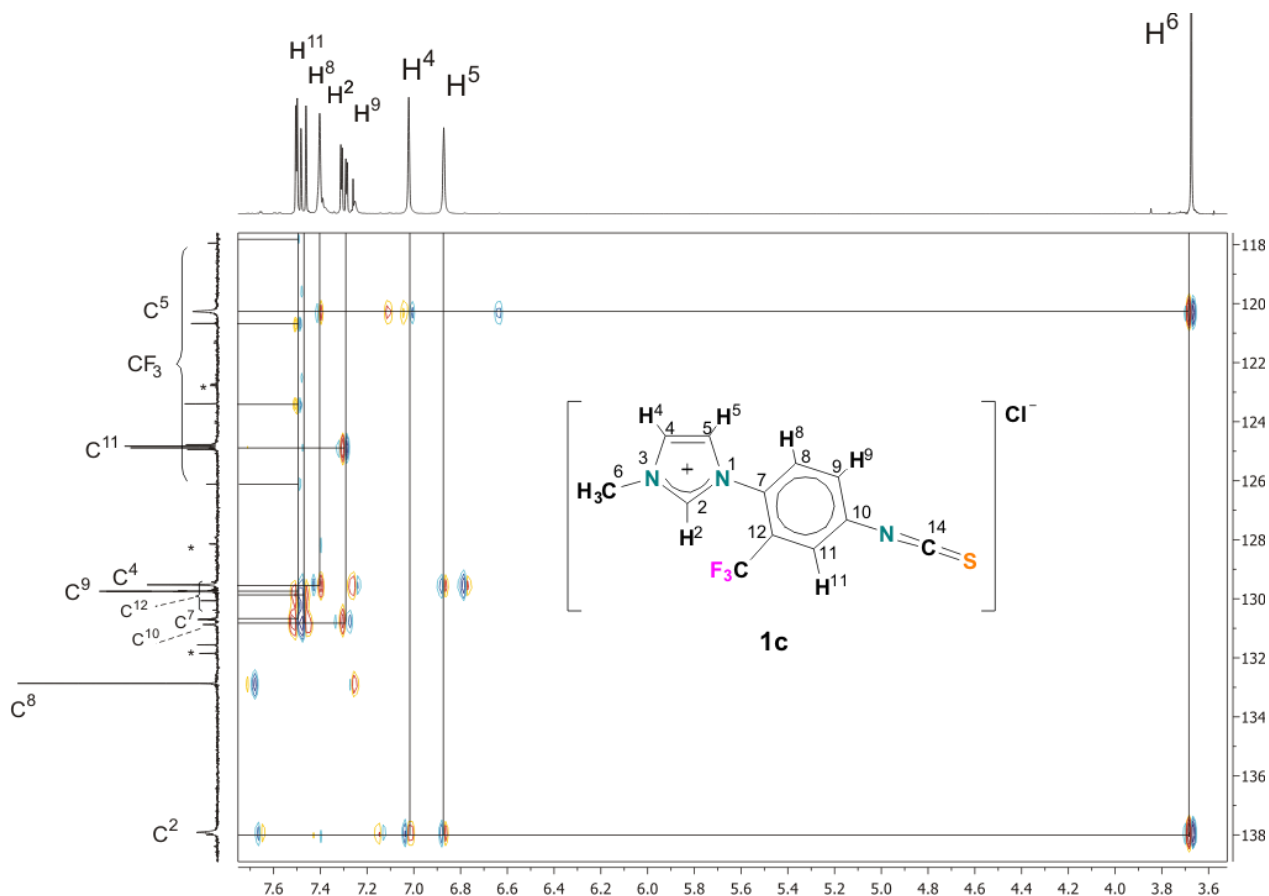
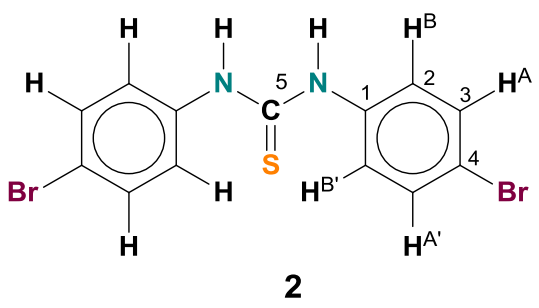


Figura 5.17 Espectro en 2D gHMBCAD para [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**) en CDCl₃.

5.2.4 Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto S=C[N(H)(4-Br-C₆H₄)]₂ (**2**).

En la tabla 5.4 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} para el compuesto 4-bromofeniltiourea S=C[N(H)(4-Br-C₆H₄)]₂ (**2**). En la figura 5.18 se muestra el espectro de RMN ¹H para **2**, en éste se observa una señal simple ancha en 7.63 ppm para los protones –NH, en 7.54 ppm se observa una señal múltiple que corresponde al sistema BB' de la posición-2 y en 7.27 ppm se observa una señal múltiple que corresponde al sistema AA' de la posición-3 en el anillo aromático.

Tabla 5.4 Datos de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $\text{S}=\text{C}[\text{N}(\text{H})(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)]_2$ (**2**).

Compuesto	^1H δ (ppm), J(Hz)	^{13}C δ (ppm)
 <p style="text-align: center;">2</p>	7.63 (s,1H,NH)	180.1 (s,1C,C ⁵)
	7.54 (AA',2H,H ³)	140.1 (s,1C,C ¹)
	³ J _{AB} =8.8	133.0 (s,1C,C ²)
	⁴ J _{AA'}} =2.9	127.0 (s,1C,C ³)
	7.27 (BB',2H,H ²)	118.9 (s,1C,C ⁴)
	³ J _{BA} =8.8	
	⁴ J _{BB'}} =2.1	

En CDCl₃ a temperatura ambiente; s, simple; AA', primer componente del sistema; BB', segundo componente del sistema;

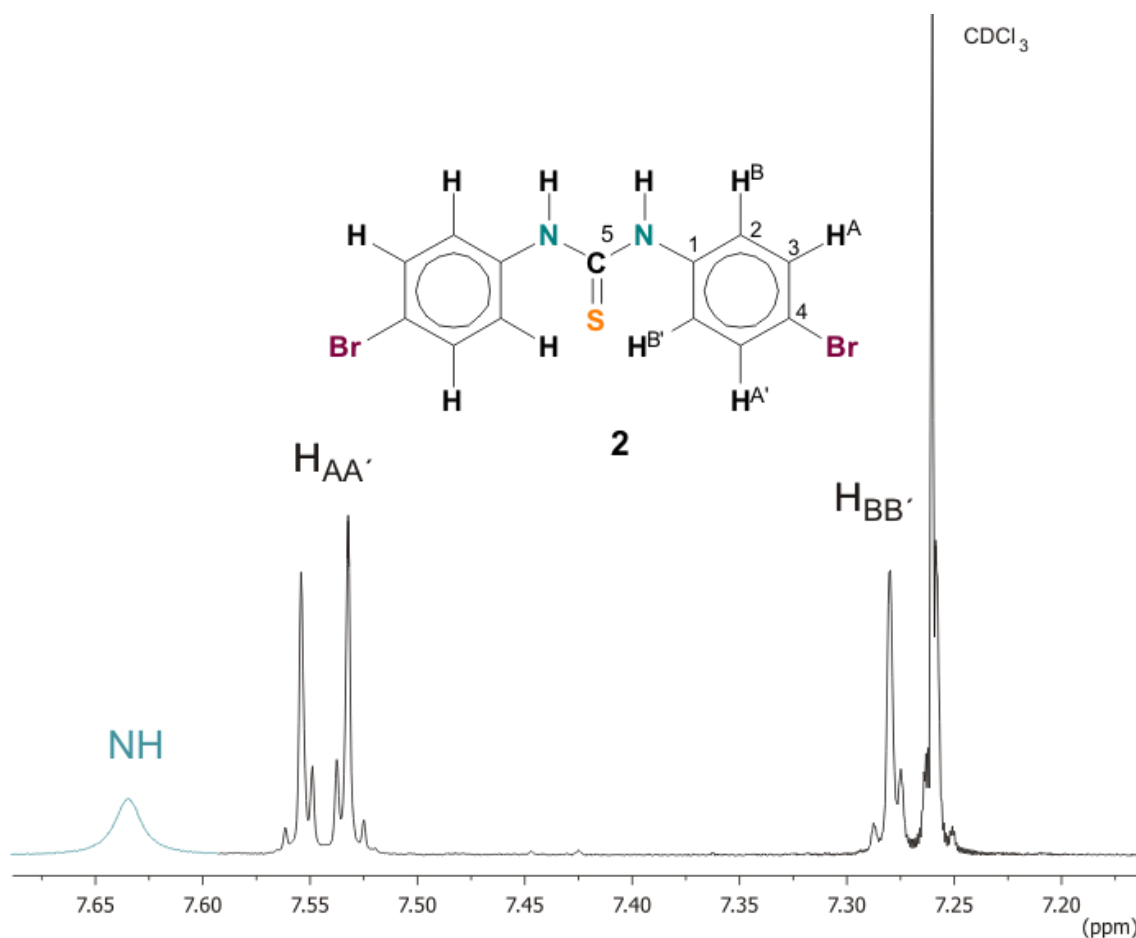


Figura 5.18 Espectro de RMN ^1H para $\text{S}=\text{C}[\text{N}(\text{H})(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)]_2$ (**2**) en CDCl₃.

Para confirmar la asignación de los protones en este compuesto se analiza el espectro en dos dimensiones gNOESY ^1H - ^1H (figura 5.19) donde se observan las correlaciones espaciales de –NH (7.63 ppm) con los protones del sistema BB' en la posición 2. En el anillo aromático se aprecia la correlación del sistema BB', posición 2 (7.27 ppm), con el sistema AA', posición 3 (7.54 ppm).

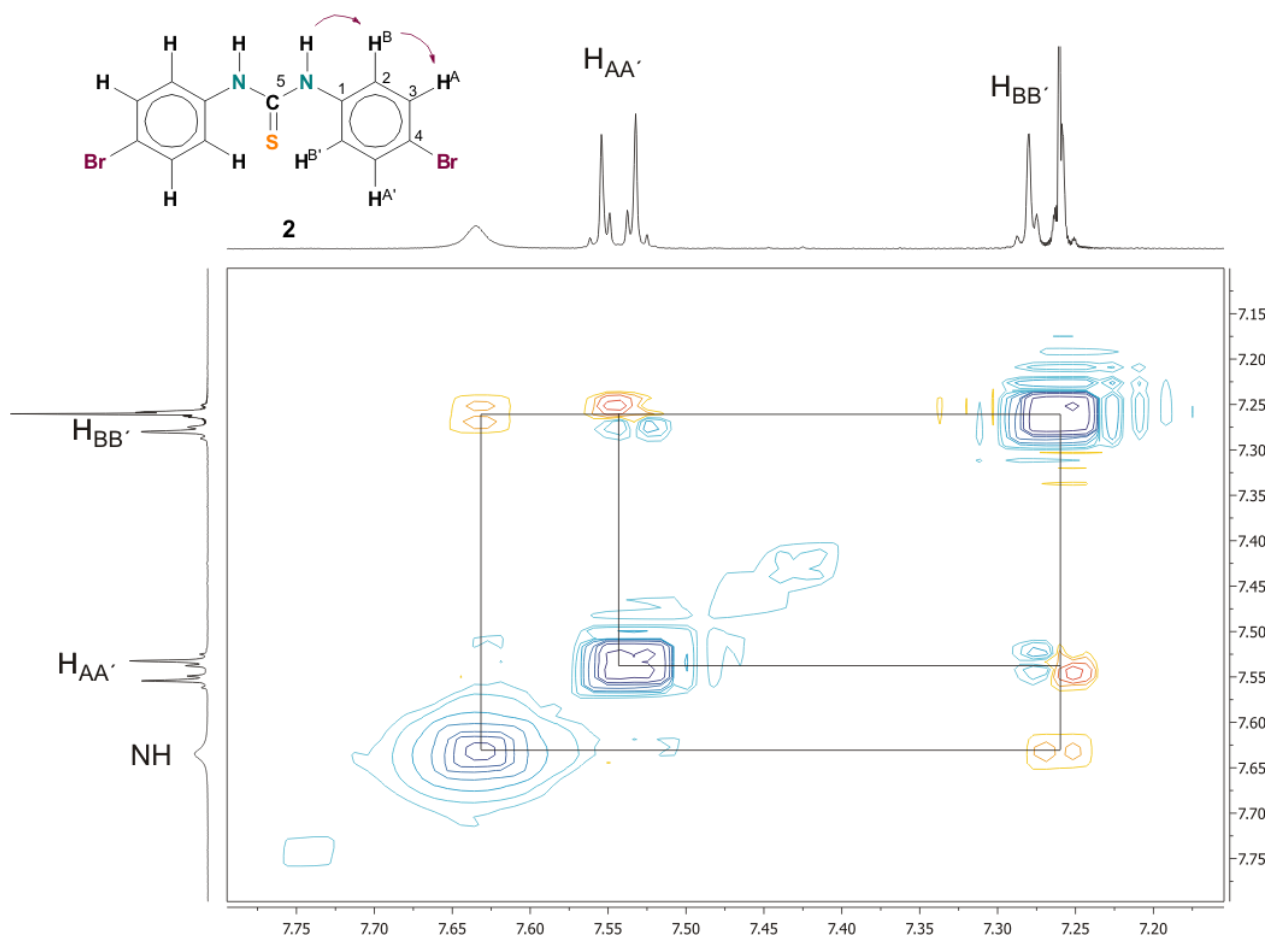


Figura 5.19 Espectro en 2D gNOESY para $\text{S}=\text{C}[\text{N}(\text{H})(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)]_2$ (**2**) en CDCl_3 .

Por otro lado, en el espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (figura 5.20), se observa una señal que se encuentra desplazada a frecuencias mayores en 180.1 ppm corresponde al C^5 , en 140.1 ppm se encuentra la señal correspondiente a C^1 , en 133.0 ppm se encuentra la señal correspondiente al sistema BB' en C^2 , en 127.0 ppm una señal correspondiente al sistema AA' en C^3 , finalmente en 118.9 ppm se observa la señal correspondiente a C^4 . En la figura 5.21 se muestra el espectro en

dos dimensiones gHMBCAD ^1H - ^{13}C para el compuesto **2**, en donde se observa la correlación a dos enlaces del sistema AA' (7.54 ppm) con C^4 (118.9 ppm), dicho sistema también presenta una correlación a dos enlaces con C^2 (133.0 ppm) y a tres enlaces con C^1 (140.1 ppm). Además el sistema BB' (7.27 ppm) presenta correlación a dos enlaces con el carbono en la posición 3.

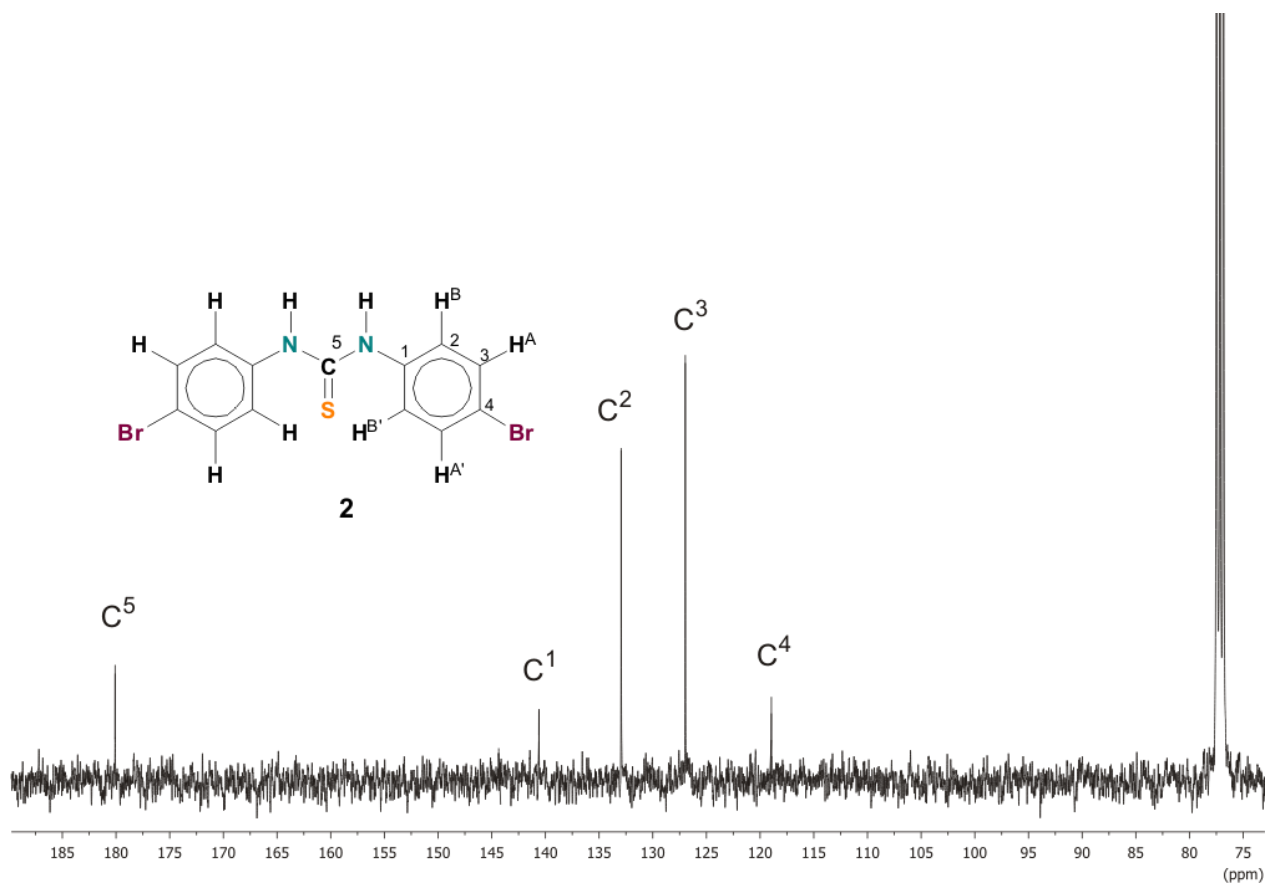


Figura 5.20 Espectro de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ para $\text{S}=\text{C}[\text{N}(\text{H})(4\text{-Br-C}_6\text{H}_4)]_2$ (**2**) en CDCl_3 .

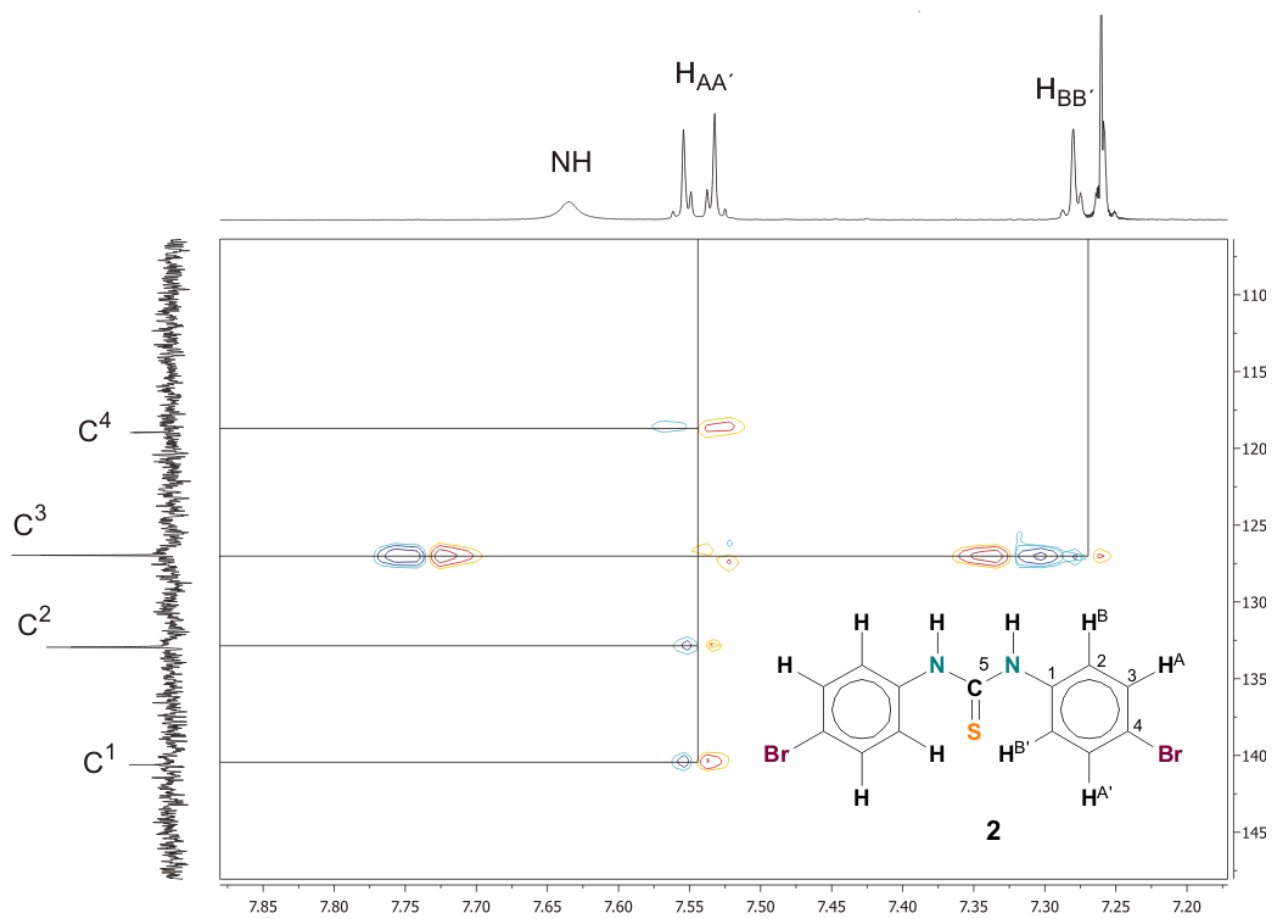


Figura 5.21 Espectro 2D gHMBCAD para S=C[N(H)(4-Br-C₆H₄)]₂ (2) en CDCl₃.

5.3 Caracterización por difracción de Rayos X de monocristal del compuesto $S=C[N(H)(4-Br-C_6H_4)]_2$ (**2**).

Fue posible obtener cristales de la mezcla de reacción que dieron como resultado la estructura molecular del compuesto **2**, como se muestra en la figura 5.22. Los datos obtenidos no permiten hacer una comparación válida con compuestos análogos reportados ^[29], pero si permitieron corroborar la estructura del compuesto **2**, en donde se observa la formación del grupo tiourea, de tal manera que el estudio por Difracción de Rayos X de monocristal ayudó a confirmar que el arreglo estructural se mantiene tanto en solución como en estado sólido. El compuesto **2** cocrystaliza con una molécula de la materia prima de partida el 1-metilimidazol en CH_2Cl_2 . En la tabla 5.6 se muestran las distancias y los ángulos de enlace para el fragmento tiourea del compuesto **2**.

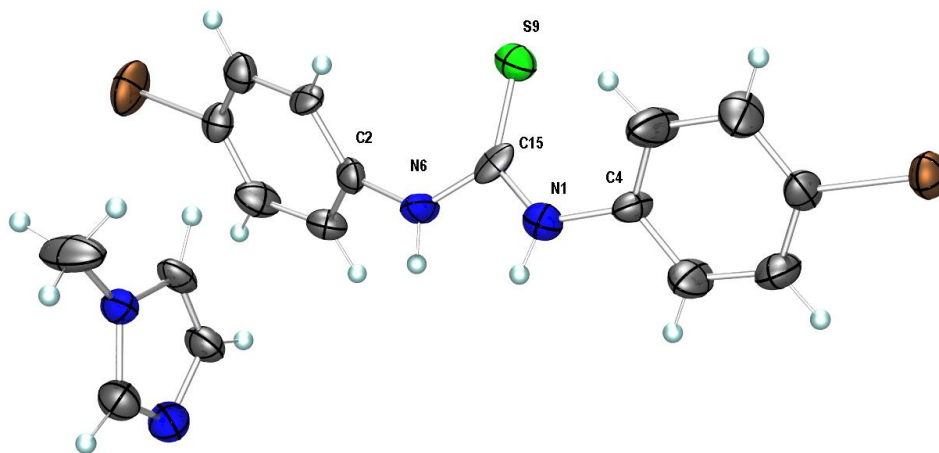


Figura 5.22 Estructura molecular de Rayos X del compuesto **2**.

Tabla 5.6 Distancias y ángulos de enlace del compuesto **2**.

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Ángulo (°)
C2-N6	1.426 (16)	C15-N6-C2	129.3 (11)
N6-C15	1.410 (18)	N6-C15-S9	122.6 (10)
S9-C15	1.602 (15)	N1-C15-N6	108.3 (13)
C15-N1	1.340 (17)	N1-C15-S9	129.0 (12)
N1-C4	1.461 (17)	C15-N1-C4	127.7 (13)

En la tabla 5.5 se muestran los datos de colección del compuesto **2** obtenidos mediante Difracción de Rayos X de monocristal.

Tabla 5.5 Datos del cristal y parámetros de colección del compuesto **2**.

Compuesto 2	
Fórmula química	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ SBr ₂
Peso molecular	468.22
Temperatura (K)	293
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P ₂ ₁ /n
a (Å)	9.7056 (6)
b (Å)	9.4113 (7)
c (Å)	20.8733 (12)
β (°)	90.155 (5)
Volumen (Å³)	1906.6 (2)
Z	4
ρ_{calc} (mg/mm³)	1.631
μ (mm⁻¹)	4.367
F (000)	928.0
Tamaño de cristal (mm³)	0.3707 x 0.1149 x 0.0935
2θ rango de colección de datos	5.82 a 52.04°
Rango de índices	-10 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	9322
Reflexiones independientes	3619
Datos/restricciones/parámetros	3619/0/218
Bondad de ajuste (F²)	1.068
Índices finales R (2σ)	R ₁ =0.1158, wR ₂ =0.2454
Índices finales R (wR₂)	R ₁ =0.1749, wR ₂ =0.2705

5.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos **1a** – **1c** y **2**.

Para complementar la información espectroscópica de los compuestos **1a** – **1c** y **2**, se llevó a cabo el estudio vibracional de los grupos presentes en los compuestos. En la tabla 5.8 se muestran las bandas más características para los compuestos sintetizados.

Tabla 5.8 Valores de vibración para los compuestos **1a** – **1c** y **2**.

Compuesto	Tipo de vibración	ν (cm ⁻¹)
1a	C-H aromático (st)	3111.5-3024.2 (f)
	C=C (st)	1637.6 (m)
	C-H aromático (st)	1588.8 (m)
	C=C (st), C=N (st)	1572.0-1333.0 (f)
	-N=C=S (st-as)	2141.7 (mf)
	C-N st	1072.1 (s)
	-N=C=S (st-sy) aromaticos	662.0 (m)
1b	C-H aromático (st)	3108.6 (f)
	C=C (st)	1753.3 (m)
	C-H aromático (st)	1593.8 (m)
	C=C (st), C=N (st)	1594.0-1312.1 (f)
	-N=C=S (st-as)	2805.9 (f)
	C-N (st)	1081.3 (m)
	-N=C=S (st-sy) aromaticos	661.7 (m)
1c	C-H aromático (st)	3111.8-3072.4 (f)
	C=C (st)	1649.3(m)
	C-H aromático (st)	1595.4 (m)
	C=C (st), C=N (st)	1608.6-1322.4 (f)
	-N=C=S (st-as)	2029.6 (f)
	C-N (st)	1034.8 (m)
	-N=C=S (st-sy) aromaticos	668.9 (m)
	C-F (st)	1142.8 (f) 1175.2 (f)
2	C=S (st)	1395.1-1107.2 (f)
	C-H aromático (st)	3111.8(f)
	C-C aromático	1521.2(m)
	C-N (st)	1333.2-1175.5(m)
	N-H (δ)	1637.2-1584.8 (d)
	N-H (δ)	823.78-726.97(m)
	C-Br (st)	540.63 (f)
	C-Br (δ)	416.28 (m)

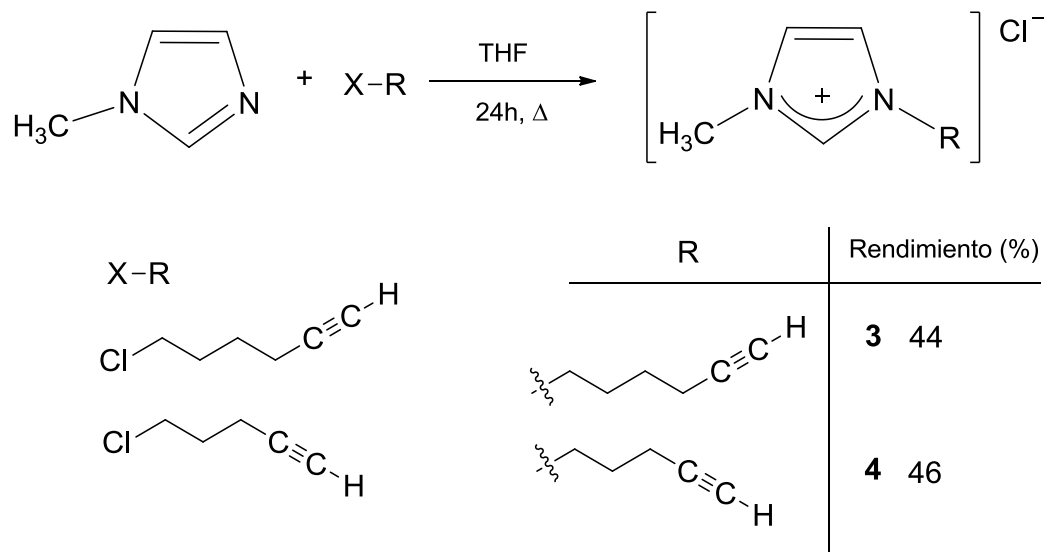
st, estiramiento; st-as, estiramiento asimétrico; st-sy, estiramiento asimétrico; δ , deformación; f, fuerte; m, media; d, débil.

Para los compuestos **1a-1c** se observan las bandas características para el fragmento aromático en la zona indicada, aquí se aprecian vibraciones de estiramiento de intensidad fuerte a media para C-C y C-H. También se observan las bandas correspondientes al fragmento -NCS para los tres compuestos en el intervalo de 2200-2050 cm^{-1} para un estiramiento asimétrico, además de otras vibraciones para este fragmento como se indican en la tabla anterior. Para el compuesto **1b** se observa la vibración C-F a 1197.2 cm^{-1} , mientras que para el compuesto **1c** se observa a 1320.7 cm^{-1} además de las bandas vibracionales a 1142.8 (f) y 1175.2 (f) cm^{-1} correspondientes al grupo funcional CF_3 .

Con respecto al compuesto **2**, se observan las bandas de estiramiento C-C y C-H del anillo aromático, así como las bandas características del grupo tiourea C=S a 1400-1100 cm^{-1} , C-N de 1400-1000 cm^{-1} y N-H de 1650-1550 cm^{-1} . Finalmente se observan vibraciones de estiramiento y deformación del enlace C-Br para dicho compuesto. Las asignaciones se determinaron mediante lo descrito en la bibliografía ^[30].

5.5 Síntesis del cloruro de 1-(hexin-1-ilo)-3-metilimidazolio [HexImMe][Cl] (**3**) y del cloruro de 1-(pentin-1-ilo)-3-metilimidazolio [PenImMe][Cl] (**4**)

Se llevó a cabo la síntesis de los compuestos **3** y **4** bajo las condiciones descritas ^[27], donde se colocó el reactivo 1-metilimidazol con 6-clorohexino y 5-cloropentino a reflujo de THF durante 24h para la obtención de **3** y **4** respectivamente como se muestra en el esquema 5.3.



Esquema 5.3 Síntesis de **3** y **4**.

El compuesto **3** se obtuvo como un líquido viscoso color ámbar a temperatura ambiente que se identificó como el compuesto cloruro de 1-(hexin-1-ilo)-3-metilimidazolio, y se encuentra como un fluido a temperatura ambiente, su volatilidad es prácticamente nula y posee alta viscosidad.

Respecto al compuesto **4**, se obtuvo como un líquido viscoso color café que corresponde al compuesto cloruro de 1-(pentin-1-ilo)-3-metilimidazolio. El compuesto obtenido presenta las características físicas típicas para líquidos iónicos porque además de ser un líquido a temperatura ambiente, no presenta volatilidad y es altamente viscoso.

Ambos compuestos fueron obtenidos con rendimientos moderados y son solubles en disolventes polares como CHCl_3 , CH_3OH , y CH_3COCH_3 ; al igual que los compuestos anteriores son

altamente higroscópicos y se mantienen las condiciones de atmósfera inerte para disminuir la presencia de oxígeno y agua. Los compuestos **3** y **4** fueron caracterizados mediante RMN de ^1H y ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en una y dos dimensiones, lo que permitió la completa asignación de los compuestos.

5.6 Caracterización espectroscópica por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **3** y **4**.

5.6.1 Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ compuesto [HexImMe][Cl] (**3**)

En la tabla 5.8 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto cloruro de 1-(hexin-1-ilo)-3-metilimidazolio [HexImMe][Cl] (**3**).

Tabla 5.9 Datos de RMN ^1H y ^{13}C para [HexImMe][Cl] (**3**)

Compuesto	^1H δ (ppm), J(Hz)	^{13}C δ (ppm)	
<p style="text-align: center;">3</p>	10.74(s,1H,H ²)	2.05 (tt,2H,H ⁸)	138.6 (s,1C,C ²)
	7.45 (t,1H,H ⁴)	$^3J^1\text{H}_8\text{-}^1\text{H}_7=7.8$	123.4 (s,1C,C ⁴)
	$^3J^1\text{H}_4\text{-}^1\text{H}_5=1.8$	$^3J^1\text{H}_8\text{-}^1\text{H}_9=7.5$	122.0 (s,1C,C ⁵)
	7.40 (t,1H,H ⁵)	1.98 (t,1H,H ¹²)	83.2 (s,1C,C ¹¹)
	$^3J^1\text{H}_5\text{-}^1\text{H}_4=1.8$	$^3J^1\text{H}_{12}\text{-}^1\text{H}_{10}=2.7$	69.7 (s,1C, C ¹²)
	4.40 (t,2H,H ⁷)	1.57 (tt,2H,H ⁹)	49.6 (s,1C,C ⁷)
	$^3J^1\text{H}_7\text{-}^1\text{H}_8=7.4$	$^3J^1\text{H}_9\text{-}^1\text{H}_8=7.5$	36.8 (s,1C,C ⁶)
	4.10 (s,3H,H ⁶)	$^3J^1\text{H}_9\text{-}^1\text{H}_{10}=6.8$	29.3 (s,1C,C ⁸)
	2.26 (dt,2H,H ¹⁰)		24.9 (s,1C,C ⁹)
	$^3J^1\text{H}_{10}\text{-}^1\text{H}_9=6.8$		18.0 (s,1C,C ¹⁰)
	$^4J^1\text{H}_{10}\text{-}^1\text{H}_{12}=2.7$		

En CDCl_3 a temperatura ambiente; s, simple; t, triple; tt, triple de triples; dt, doble de triples.

El espectro de RMN de ^1H (figura 5.23) de **3** se describe a continuación: en 10.74 ppm se observa una señal simple para el protón en la posición H², en 7.45 ppm se encuentra una señal triple para el protón de la posición H⁴, a 7.40 ppm se observa una señal triple que se asigna para el protón H⁵, en 4.40 ppm se encuentra una señal triple para el protón H⁷, en 4.10 ppm se observa una señal simple para el protón en la posición H⁶, en 2.26 ppm una señal triple de dobles para dos protones en la posición H¹⁰, en 2.05 ppm una señal triple de triples para dos protones en la

posición H⁸, en 1.98 ppm una señal triple para dos protones en la posiciones H¹², finalmente en 1.57 ppm se observa una señal triple de triples para dos protones en la posición H⁹.

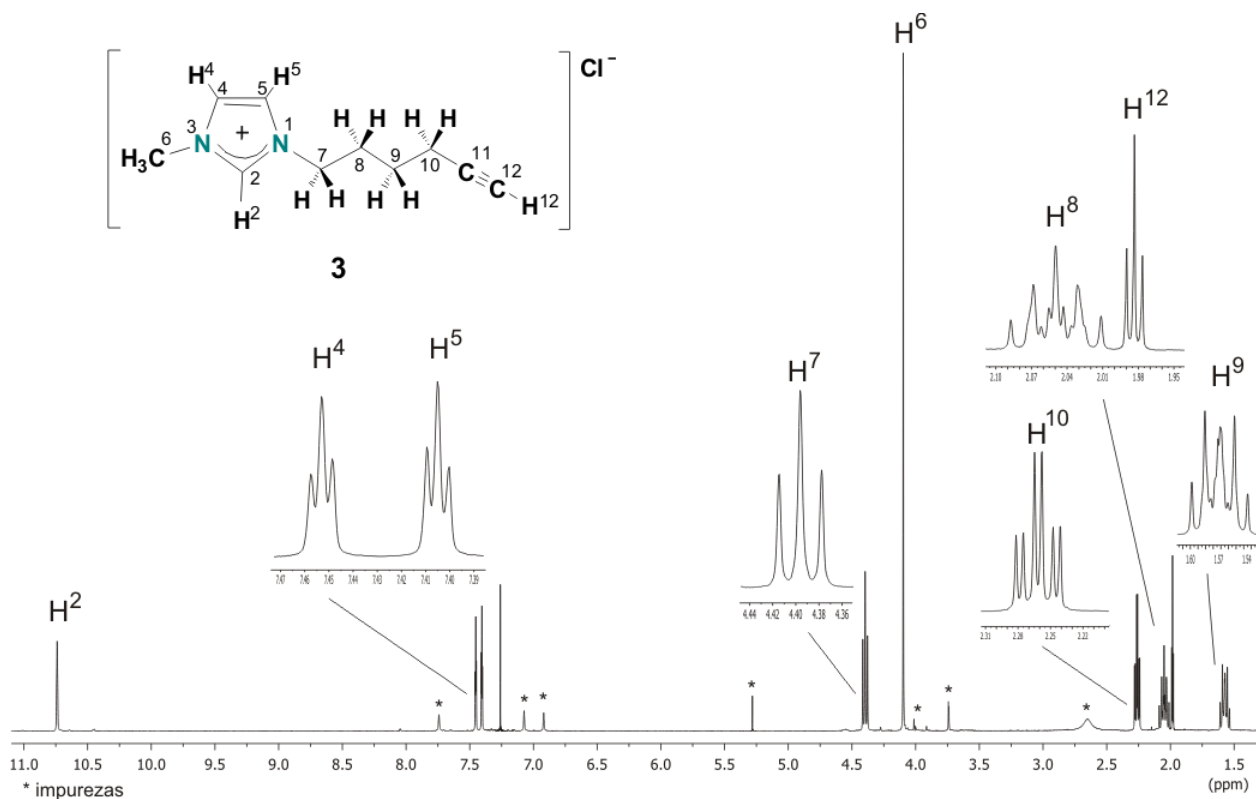


Figura 5.23 Espectro RMN de ¹H para [HexImMe][Cl] (**3**) en CDCl₃.

El espectro en 2D gCOSY del compuesto **3** que se muestra en la figura 5.24, en el se observa la correlación a tres enlaces de H⁷ (4.40 ppm) con H⁸ (2.05 ppm), la correlación a tres enlaces de H¹⁰ (2.26 ppm) con H⁹ (1.57 ppm) y a cuatro enlaces con el protón del alquino en H¹² (1.98 ppm) y el protón en la posición H⁸ (2.05 ppm) se correlaciona a tres enlaces con H⁹ (1.57 ppm) y con H⁷ (4.40 ppm).

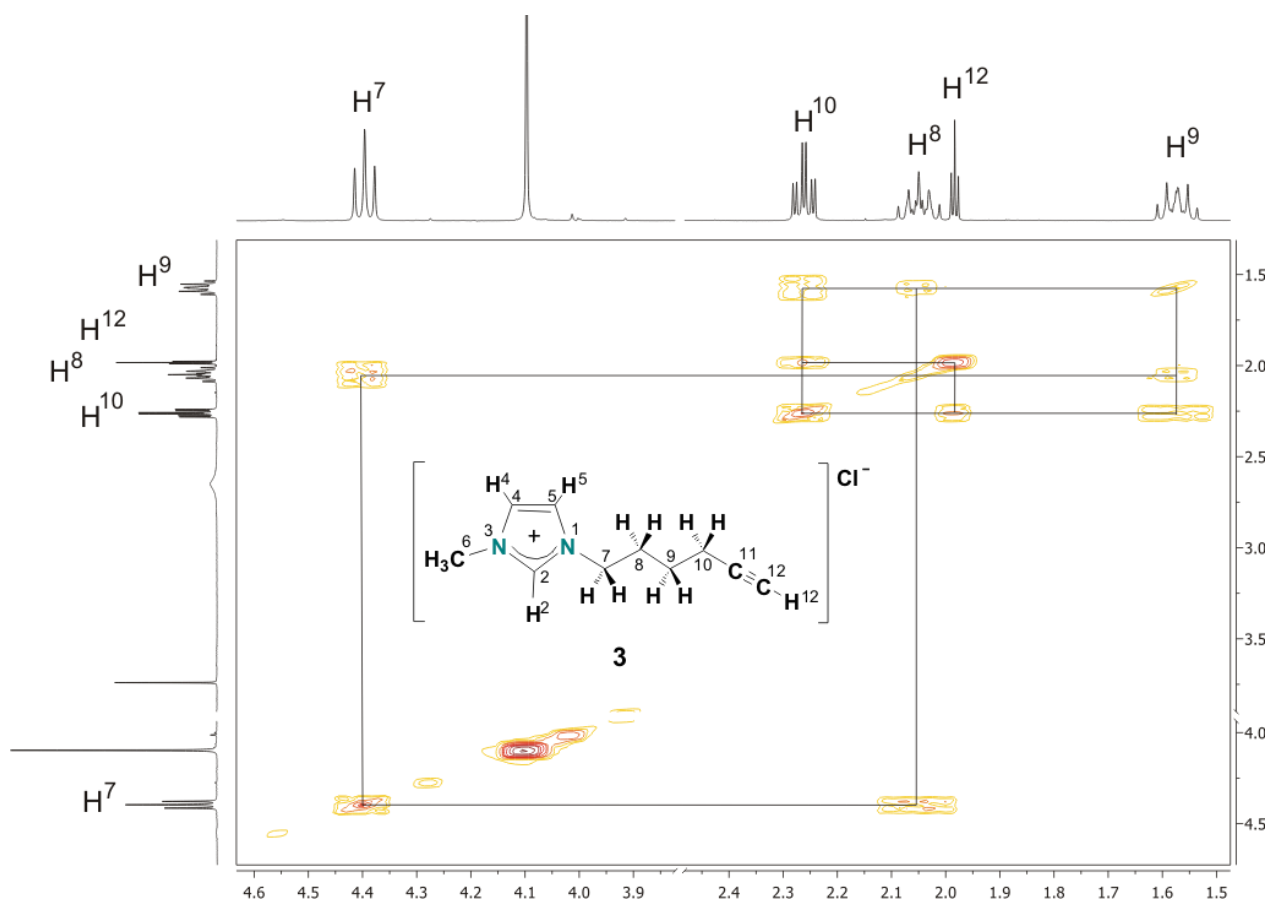


Figura 5.24 Espectro en 2D gCOSY para $[\text{HexImMe}][\text{Cl}]$ (**3**) en CDCl_3 .

En la figura 5.25 se muestra el espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **3**, en donde las asignaciones de los átomos de carbono son las siguientes: en 138.6 ppm se encuentra la señal que corresponde a C^2 , en 123.4 ppm la señal correspondiente a C^4 , en 121.8 ppm la señal correspondiente a C^5 y en 36.9 ppm la señal correspondiente a C^6 . En fragmento del alquino uno de los carbonos presenta una señal en 83.2 ppm y corresponde al C^{11} y también se observa una señal en 69.7 correspondiente a C^{12} . Además de la señales en 49.7, 29.3, 24.9 y 18.0 ppm correspondientes a los carbonos etilénicos C^7 , C^8 , C^9 y C^{10} respectivamente.

En el espectro en dos dimensiones gHSQCAD $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ para **3** que se muestra en la figura 5.26 se observan las correlaciones siguientes para dicho compuesto. Para el anillo imidazol se observa una correlación en 10.74 ppm y 138.6 ppm para la posición 2, en 7.45 ppm y 123.4 ppm para la posición 4, a 7.40 ppm y 121.8 ppm para la posición 5, finalmente a 4.10 ppm y 36.8 ppm

se observa una correlación para la posición 6 correspondiente al metilo. Con respecto a la cadena alifática se observa una correlación a 4.40 ppm y 49.6 ppm para la posición 7, a 2.26 ppm y 18.0 ppm para la posición 10, a 2.05 ppm y 29.3 ppm para la posición 8, por último en 1.57 ppm y 24.9 ppm para la posición 9. Se espera que H¹² se correlacione con C¹², sin embargo no se alcanza a apreciar en este espectro por lo cual se realiza un experimento posterior en dos dimensiones, el cual se analiza a continuación.

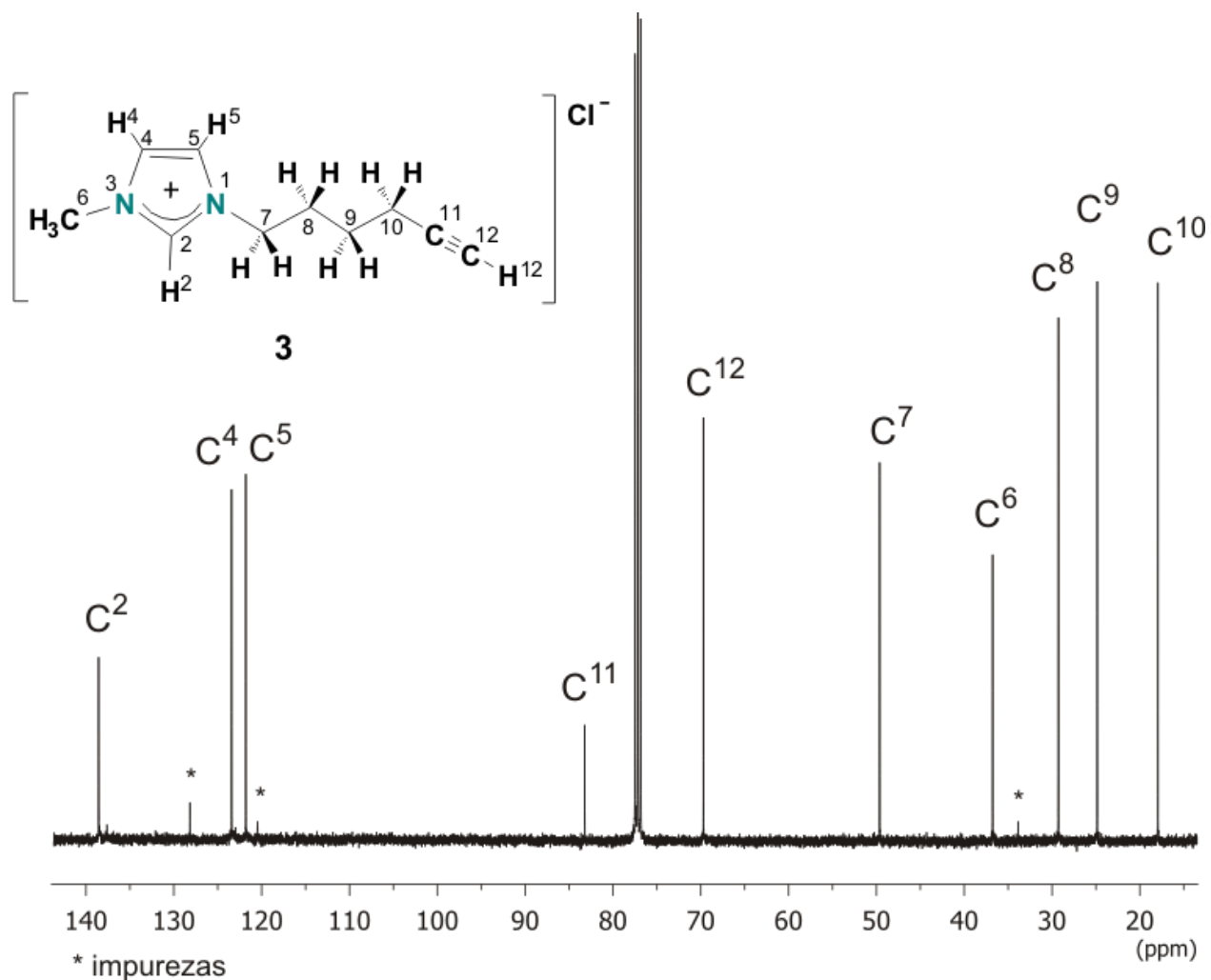


Figura 5.25 Espectro RMN de ¹³C{¹H} para [HexImMe][Cl] (**3**) en CDCl₃.

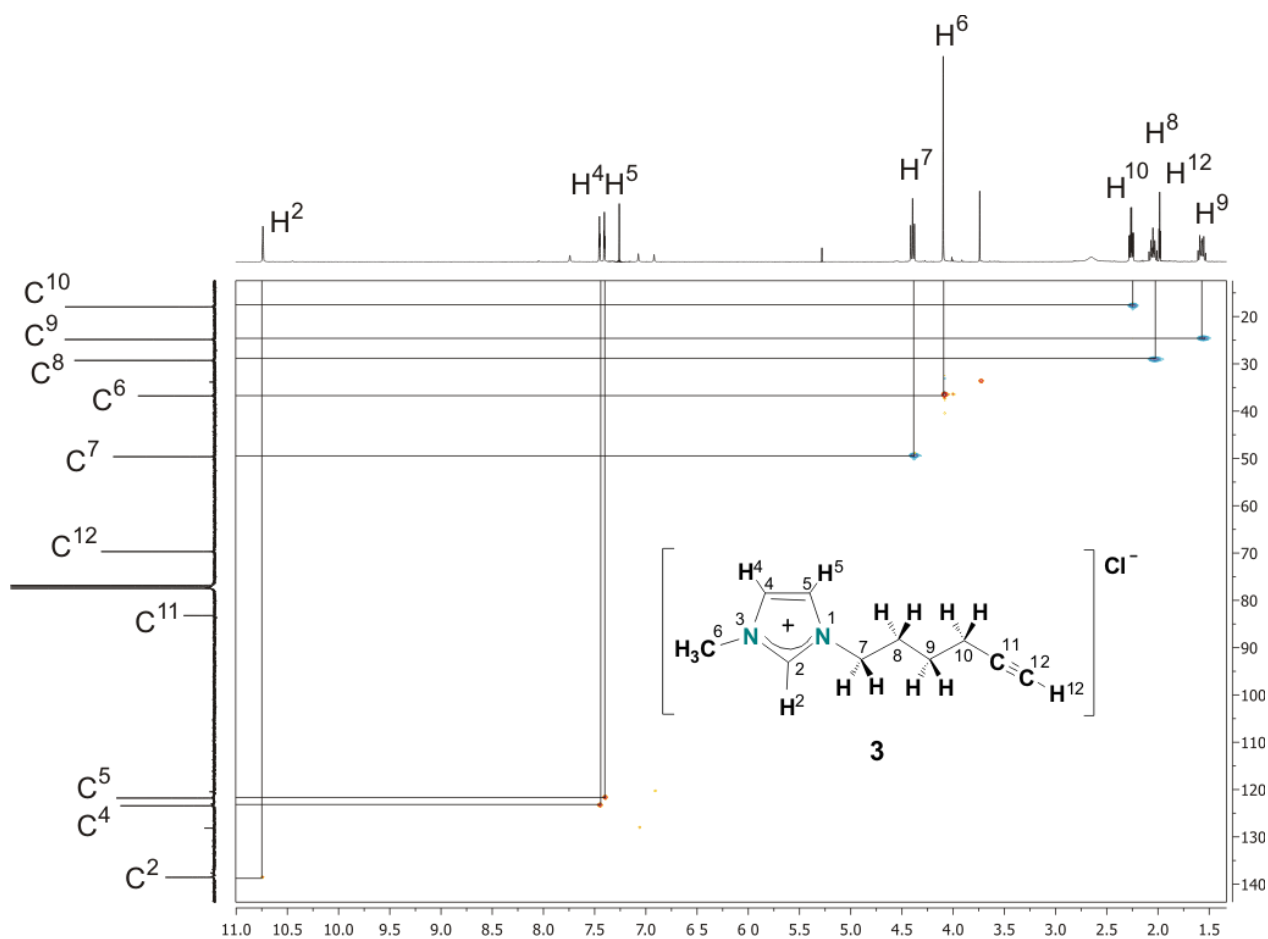


Figura 5.26 Espectro en 2D gHSQCAD [HexImMe][Cl] (**3**) en CDCl_3 .

En la figura 5.27 se muestra el espectro en dos dimensiones gHMBCAD para **3**, en éste se muestran las correlaciones para el anillo imidazol donde H^2 (10.74 ppm) presenta una correlación con las posiciones C^4 (123.4 ppm) y C^5 (121.8 ppm), los protones H^4 (7.45 ppm) y H^5 (7.40 ppm) con la posición C^2 (138.6 ppm), confirmando así la conectividad en dicho fragmento. En el espectro también se aprecia las correlaciones de la cadena lateral donde H^7 (4.40 ppm) presenta correlación a dos enlaces con C^8 (29.3 ppm) y a tres enlaces con C^9 (24.9 ppm). También H^7 (4.40 ppm) presenta correlación a tres enlaces con dos átomos de carbono en el anillo imidazol con C^5 (121.8 ppm) y C^2 (138.6 ppm). Posteriormente H^6 (4.10 ppm) se correlaciona con C^4 (123.4 ppm) y con C^2 (138.6 ppm), H^{10} (2.26 ppm) se correlaciona con los átomos de carbono en la posición C^8 (29.3 ppm) y C^9 (24.9 ppm). El protón H^{10} (2.26 ppm) también presenta correlación con el carbono C^{11} (83.2 ppm) y con C^{12} (69.7 ppm), la última correlación ayudó a confirmar la asignación de la

posición-12 la cual corresponde al fragmento del alquino terminal. En el espectro también se observa la correlación H⁸ (2.05 ppm) con C¹⁰ (18.0 ppm), C⁹ (24.9 ppm) y C⁷ (49.6 ppm), además H⁹ (1.57 ppm) presenta correlación con C¹⁰ (18.0 ppm), C⁸ (29.3 ppm), C⁷ (49.6 ppm) y C¹¹ (83.32 ppm) para el resto de la cadena alifática.

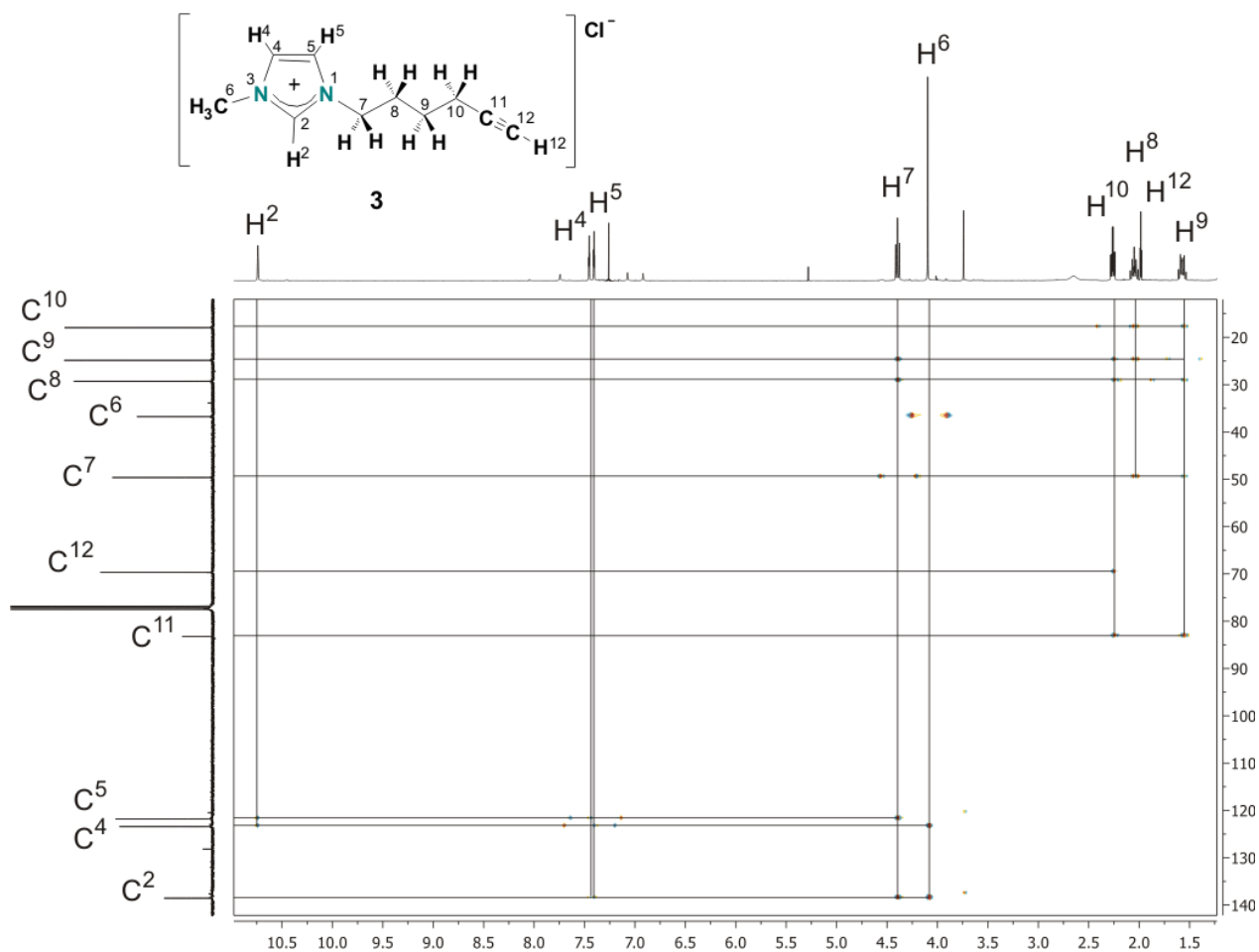


Figura 5.27 Espectro en 2D gHMBCAD [HexImMe][Cl] (**3**) en CDCl₃.

5.6.2 Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto [PenImMe][Cl] (**4**)

En la tabla 5.10 se muestran los datos espectroscópicos de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} para el compuesto cloruro de 1-(pentin-1-ilo)-3-metilimidazolio [PenImMe][Cl] (**4**). En la figura 5.28, se muestra el espectro de RMN de ¹H del compuesto **4**, en donde se observa frecuencias altas una señal simple en 10.32 ppm asignada al H², una señal triple en 7.60 ppm que corresponde al H⁴,

Tabla 5.10 Datos de RMN ^1H y ^{13}C para [HexImMe][Cl] (3)

Compuesto	^1H δ (ppm), J(Hz)		^{13}C δ (ppm)
<p style="text-align: center;">4</p>	10.32 (s,1H,H ²)	4.03 (s,3H,H ⁶)	137.7 (s,1C,C ²)
	7.60 (t,1H,H ⁴)	2.22 (dt,2H,H ⁹)	123.7 (s,1C,C ⁴)
	$^3J^1\text{H}_4\text{-}^1\text{H}_5=1.7$	$^3J^1\text{H}_9\text{-}^1\text{H}_8=6.7$	122.4 (s,1C,C ⁵)
	7.52 (t,1H,H ⁵)	$^4J^1\text{H}_9\text{-}^1\text{H}_{11}=2.6$	81.5 (s,1C,C ¹⁰)
	$^3J^1\text{H}_5\text{-}^1\text{H}_4=1.7$	2.07 (q,2H,H ⁸)	70.8 (s,1C,C ¹¹)
	4.41 (t,2H,H ⁷)	$^3J^1\text{H}_8\text{-}^1\text{H}_7=6.8$	48.5 (s,1C,C ⁷)
	$^3J^1\text{H}_7\text{-}^1\text{H}_8=1.7$	2.04 (t,1H,H ¹¹)	36.6 (s,1C,C ⁶)
		$^3J^1\text{H}_{11}\text{-}^1\text{H}_9=2.6$	28.6 (s,1C,C ⁸)
			15.4 (s,1C,C ⁹)

En CDCl_3 a temperatura ambiente; s, simple; t, triple; dt, doble de triples; q, quintuple.

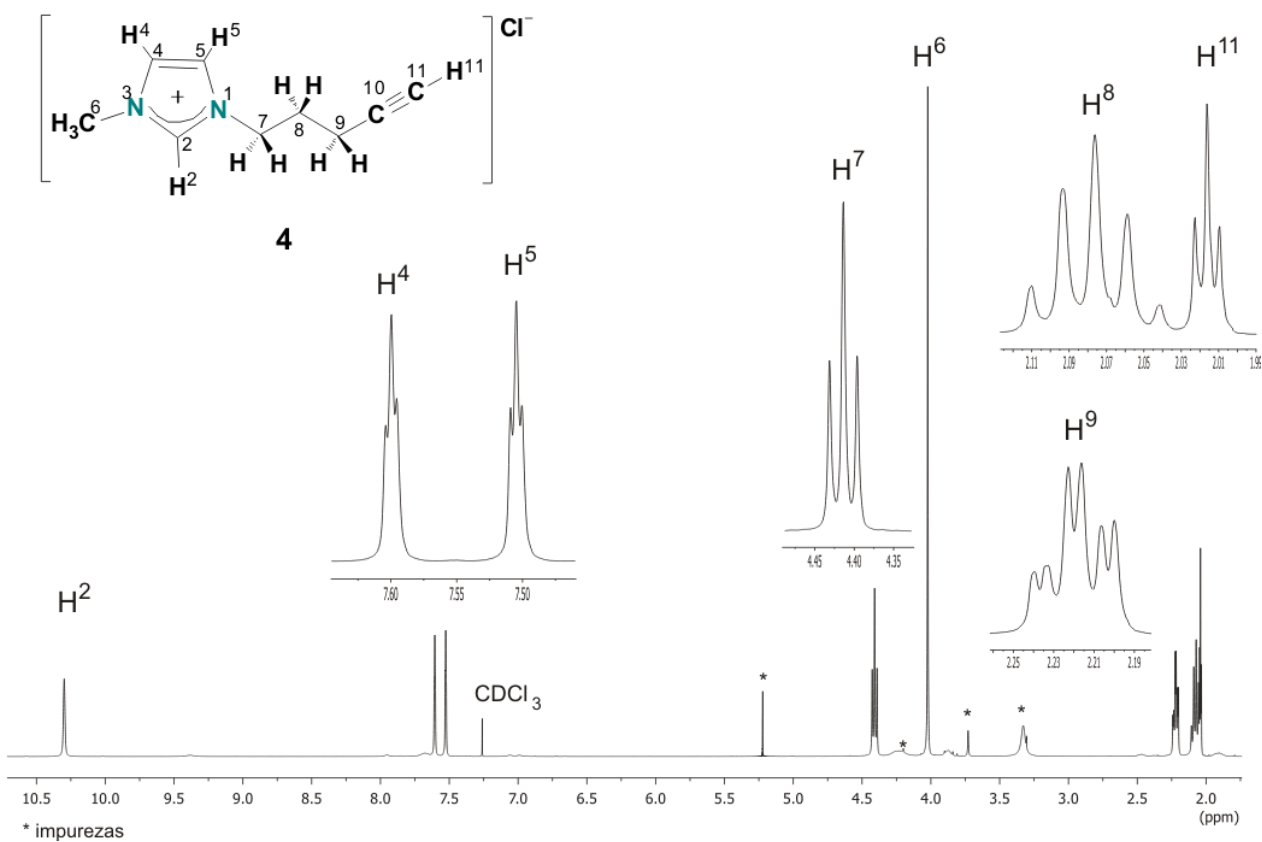


Figura 5.28 Espectro RMN de ^1H para [PenImMe][Cl] (4) en CDCl_3 .

en 7.52 ppm se encuentra una señal triple que corresponde al H⁵. A frecuencias menores, en 4.41 ppm se encuentra una señal triple para el H⁷, en 4.03 ppm se observa una señal simple para los protones de metilo H⁶, en 2.22 ppm se observa una señal doble de triples que integra para los 2 protones H⁹, en 2.07 ppm se observa una señal quíntuple para los 2 protones e H⁸ y en 2.04 ppm se observa una señal triple para el H¹¹.

En el espectro de dos dimensiones gCOSY ¹H-¹H del compuesto **4** (figura 5.29) se muestra correlación de H² (10.32 ppm) con H⁴ (7.60 ppm) y con H⁵ (7.52 ppm), así como la correlación de los átomos H⁴ y H⁵ entre sí. Para la cadena alifática se observa una correlación a tres enlaces de H⁷ (4.41 ppm) con H⁸ (2.07 ppm), y una correlación más débil de H⁷ con H⁹ (2.22 ppm). Posteriormente la posición H⁹ (2.22 ppm) presenta correlación con H⁸ (2.07 ppm) lo cual confirma la asignación de los protones en el espectro anterior.

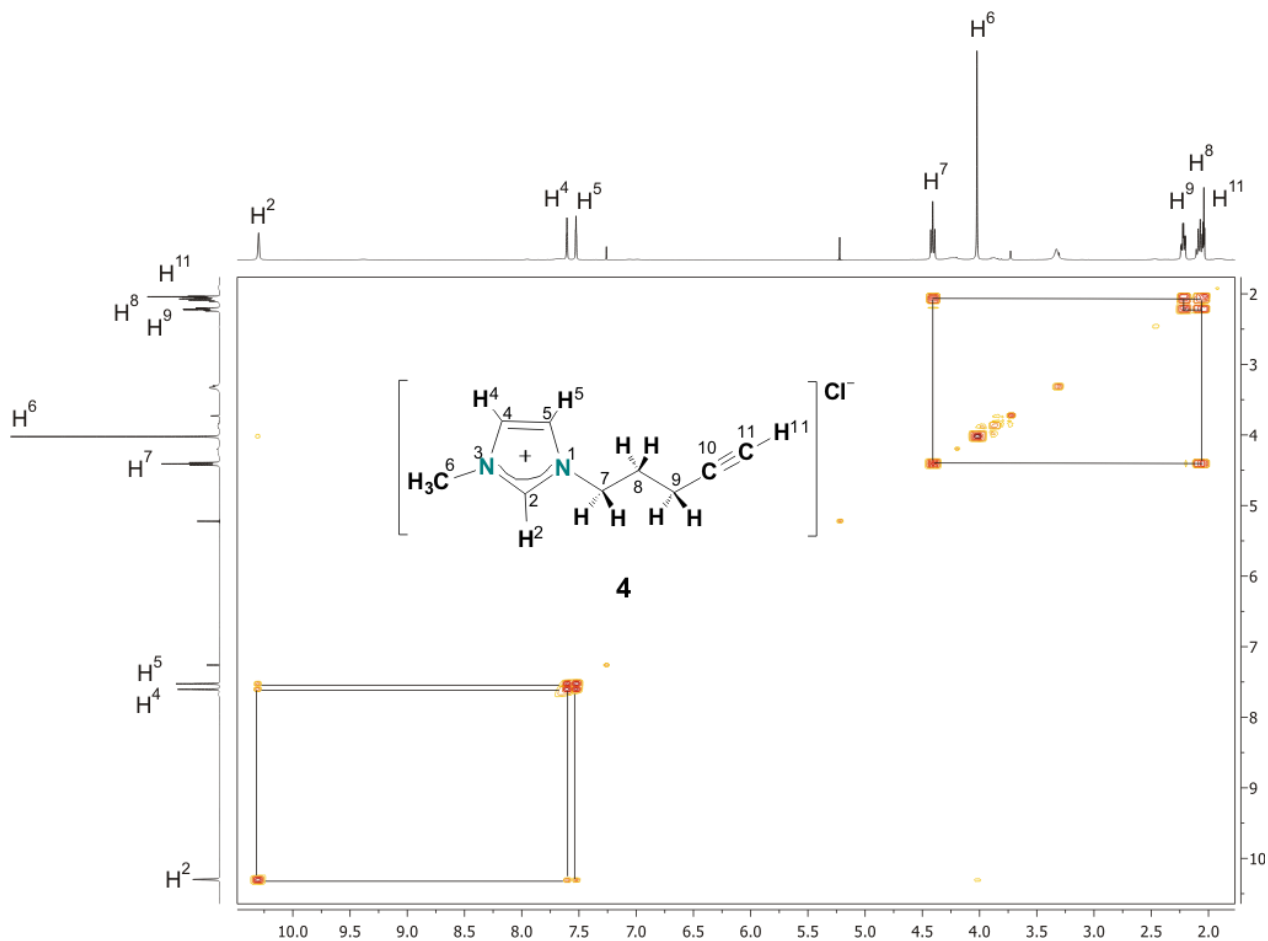


Figura 5.29 Espectro en 2D gCOSY para [PenImMe][Cl] (**4**) en CDCl₃.

El espectro en dos dimensiones gNOESY ^1H - ^1H (figura 5.30) para el compuesto **4** muestra las siguientes correlaciones: el protón H^2 (10.32 ppm) se correlaciona con los protones de la posición H^6 (4.03 ppm), H^2 también presenta correlación con los protones de la posición H^7 (4.41 ppm) de la cadena lateral. Para el anillo imidazol H^4 (7.60 ppm) se correlaciona con el metilo en posición H^6 (4.03 ppm); por último H^5 (7.52 ppm) con los dos protones H^7 (4.41 ppm).

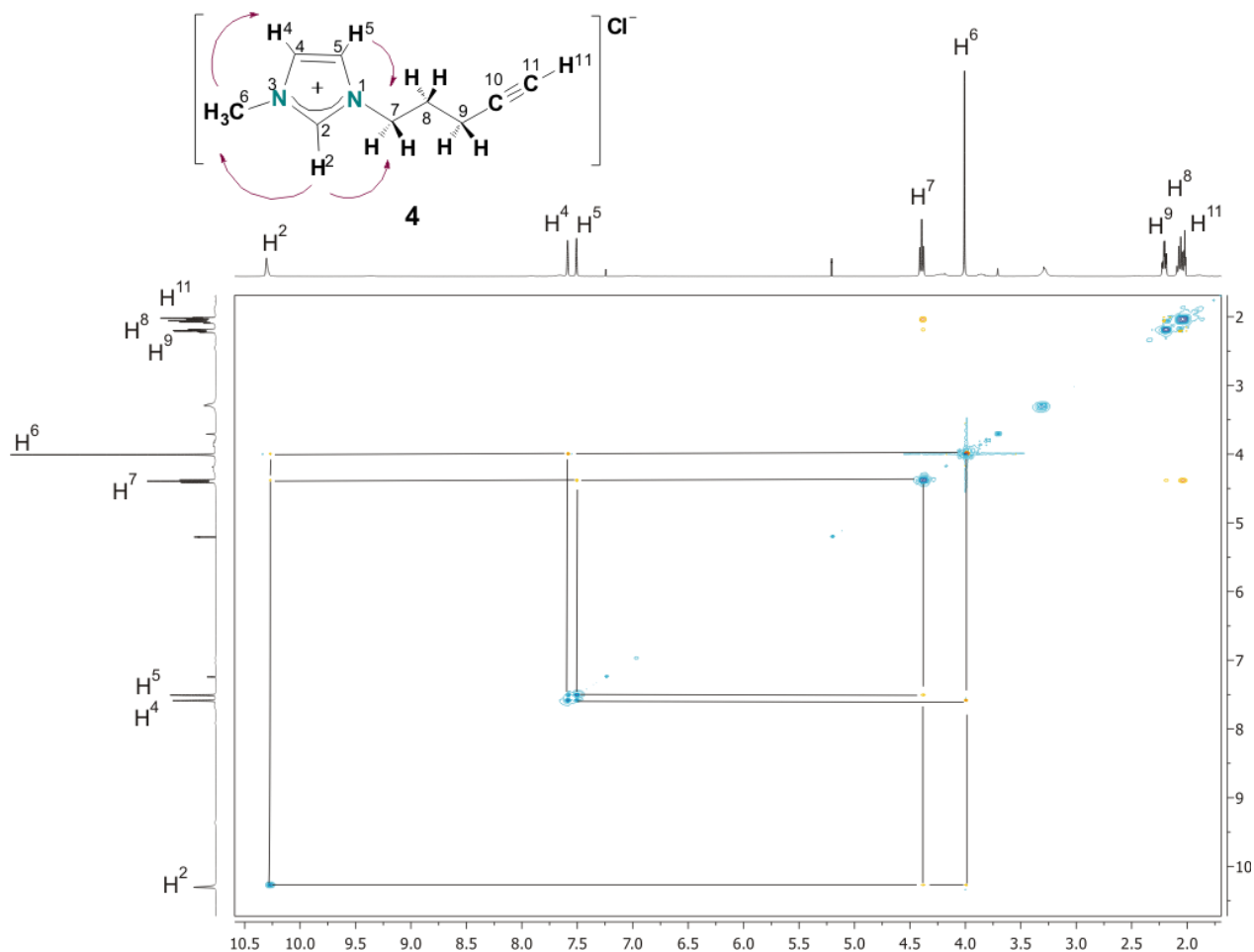


Figura 5.30 Espectro en 2D gNOESY para $[\text{PenImMe}][\text{Cl}]$ (**4**) en CDCl_3 .

Con respecto a la asignación de los átomos de carbono se utiliza el espectro de RMN de ^{13}C que se muestra en la figura 5.31. La asignación de las átomos de carbono en el compuesto **4** quedan como se indica a continuación: a 138.8 ppm se encuentra la señal correspondiente a C^2 , a 123.2 ppm se encuentra la señal correspondiente a C^4 , a 122.3 se encuentra la señal

correspondiente a C⁵; para los carbonos cuaternarios se observa una señal a 81.5 ppm que corresponde a C¹⁰ y a 70.9 ppm se observa la señal que corresponde a C¹¹. Los átomos de carbono de la cadena lateral son los siguientes: en 48.7 ppm se encuentra la señal correspondiente C⁷, a 28.7 ppm se encuentra la señal para C⁸ y a 15.5 ppm la señal para C⁹. Finalmente el metilo se observa a 36.9 ppm, posición C⁶.

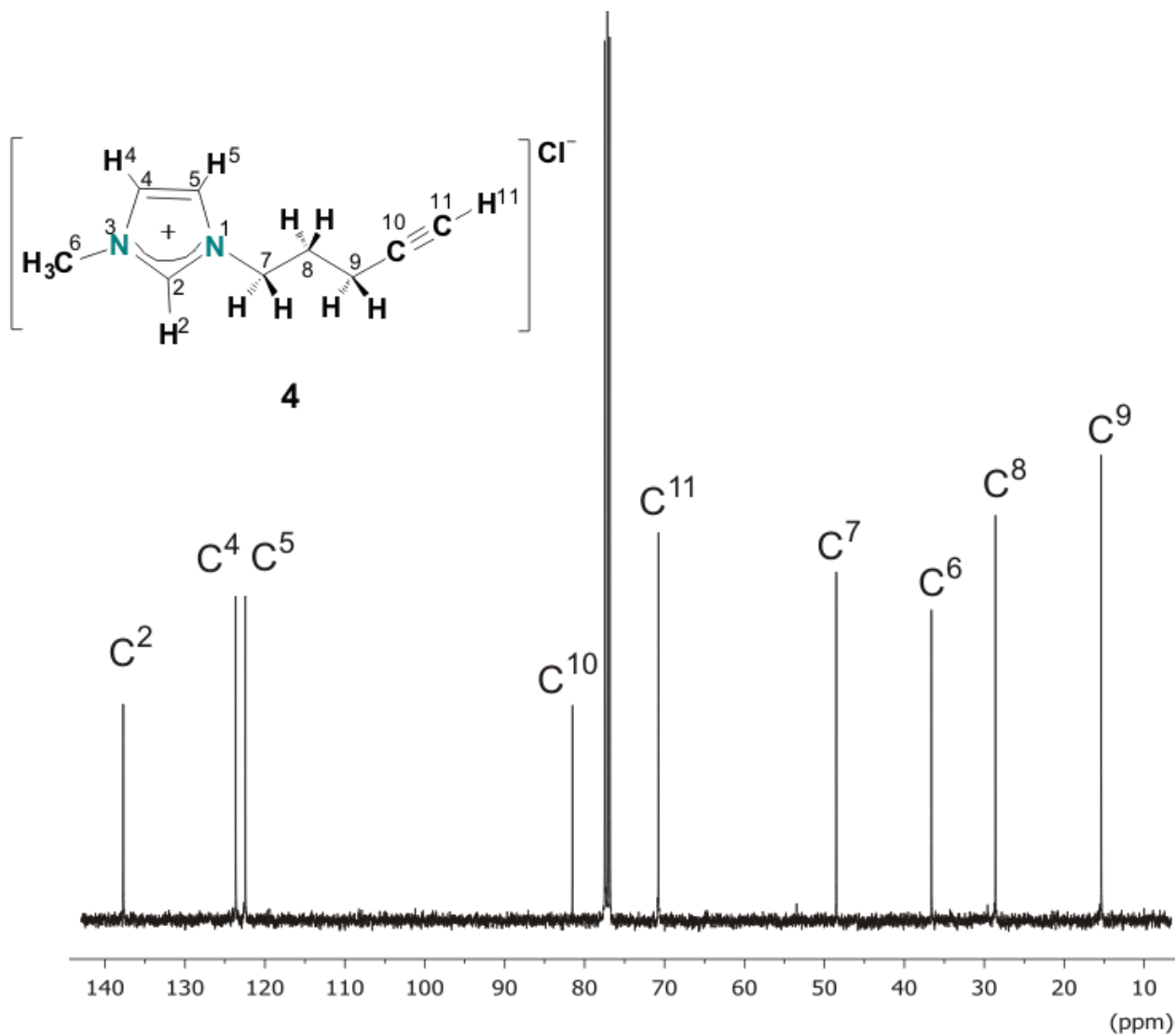


Figura 5.31 Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para $[\text{PenImMe}][\text{Cl}]$ (**4**) en CDCl_3 .

En la figura 5.32 se muestra el espectro en dos dimensiones gHMBCAD $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ donde se observa la correlación de H² (10.32 ppm) con C⁴ (123.2 ppm) y con C⁵ (122.3 ppm), por su parte los protones H⁴ (7.60 ppm) y H⁵ (7.52 ppm) presentan correlación con el carbono C² (138.8 ppm),

finalmente para el anillo imidazol se observa una correlación de los protones de la posición H⁶ (4.03 ppm) con el protón de la posición C⁴ (123.2 ppm) y C² (138.8 ppm). Se observa una correlación de H⁷ (4.41 ppm) a tres enlaces con C⁹ (15.5 ppm) y otra correlación a dos enlaces con C⁸ (28.7 ppm); H⁷ también presenta correlación con la posición C² (138.8 ppm) en el imidazol. En la cadena alifática H⁹ (2.22 ppm) presenta correlación a dos enlaces con C⁸ (28.7 ppm) y a tres enlaces con C⁷ (48.7 ppm), H⁹ también presenta correlación con los átomos de carbono del alquino C¹⁰ (81.5 ppm) y C¹¹ (70.9 ppm). A continuación se observa la correlación de H⁸ (2.07 ppm) a dos enlaces con C⁹ (15.5 ppm), a dos enlaces con C⁷ (48.7 ppm) y a tres enlaces con C¹⁰ (81.5 ppm). Finalmente el protón de la posición H¹¹ (2.04 ppm) presenta correlación con el carbono de la posición C¹⁰ (81.5 ppm).

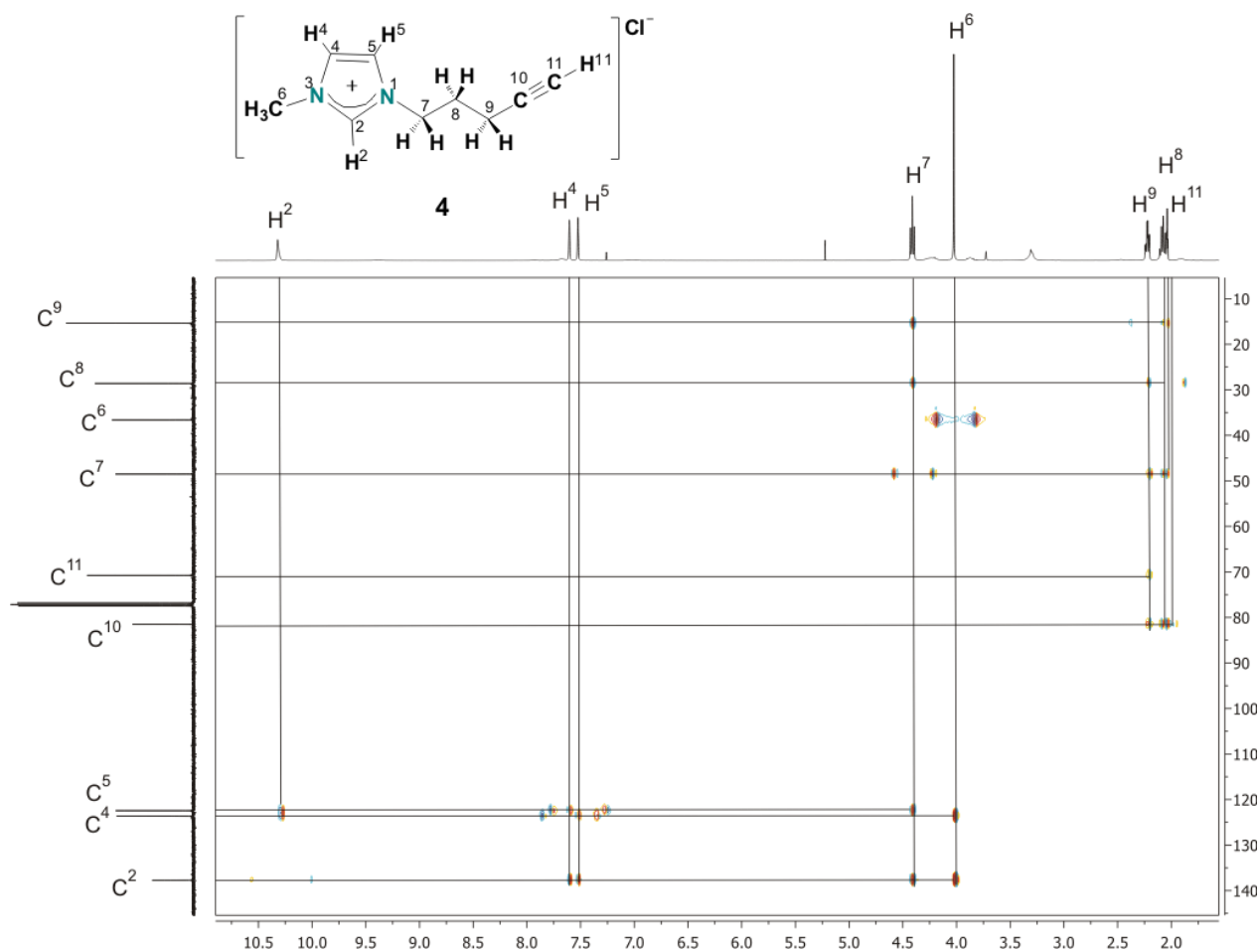


Figura 5.32 Espectro en 2D gHMBCAD para [PenImMe][Cl] (**4**) en CDCl₃.

5.7 Caracterización por espectroscopía infrarroja de los compuestos 3 y 4.

Para complementar la información espectroscópica de los compuestos **3** y **4**, se llevó a cabo el estudio vibracional de los grupos presentes en los compuestos. En la tabla 5.11 se muestran las bandas más características para los compuestos sintetizados. En los compuestos **3** y **4** se observan las vibraciones de estiramiento C=C para el anillo imidazol, así como la vibración del enlace C=N en el mismo fragmento. Al igual se observa las vibraciones características para el fragmento alquino C-C alrededor de 2260-2100 cm^{-1} , también se observa la vibración de estiramiento C-H entre 3340-3250 cm^{-1} y de deformación a 700-600 cm^{-1} .

Tabla 5.11 Valores de vibración para los compuestos **3** y **4**.

Compuesto	Tipo de vibración	ν (cm^{-1})
3	C-H aromático (st)	3092.1 (f)
	C=C (st)	1631.6 (m)
	C-H aromático (st)	1575.7 (m)
	C=C (st), C=N (st)	1453.4-1335.5(f)
	C-H alquilo (st)	2944.1-2868.4 (f)
	-CH ₂ - (δ)	1455.9-1429.6 (m)
	-CH ₂ - (γ)	755.26 (m)
	C-H alquino (st)	3296.1(f)
	C-C alquino (st)	2113.0 (d)
	C-H alquino (δ)	622.37-650.66 (f)
4	C-H aromático (st)	3095.4 (f)
	C=C (st)	1621.7 (m)
	C-H aromático (st)	1575.7 (m)
	C=C (st), C=N (st)	1450.7-1338.8 (f)
	C-H alquilo (st)	2957.2-2855.3 (f)
	-CH ₂ - (δ)	1451.3-1429.9 (f)
	-CH ₂ - (γ)	700.25 (m)
	C-H alquino (st)	3236.8 (f)
	C-C alquino (st)	2111.8 (d)
	C-H alquino (δ)	647.78-618.91(f)

st, estiramiento; δ , deformación; γ , esqueleto; f, fuerte; m, media; d, débil.

5.8 Análisis comparativo de desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C para los compuestos **1a** – **1c**, **3** y **4**.

A partir de los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C descritos para los compuestos **1a**, **1b**, **1c**, **3** y **4** se analizan los valores del anillo imidazolio cada uno de ellos en base a la figura 5.33 que se muestra a continuación.

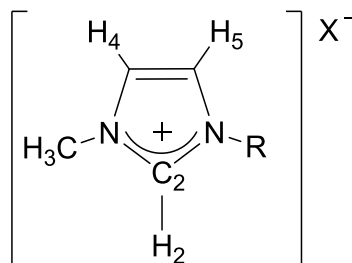


Figura 5.33 Estructura base de los ILs sintetizados.

Tabla 5.12 Desplazamientos de ^1H y ^{13}C del anillo imidazol de los compuestos **1a**, **1b**, **1c**, **3** y **4**.

Compuesto	R	X	^1H δ (ppm)			^{13}C δ (ppm)	
			H ²	H ⁴	H ⁵	C ²	C ⁶
1a	- <i>p</i> -fenilisotiocianato	Br	7.35	6.98	6.82	137.4	33.2
1b	2-fluoro- <i>p</i> -fenilisotiocianato	Br	7.42	7.02	6.86	138.0	33.5
1c	3-(trifluorometil)- <i>p</i> -fenilisotiocianato	Cl	7.40	7.02	6.87	137.9	33.4
3	-hexin-1-ilo	Cl	10.74	7.45	7.40	138.6	36.8
4	-pentin-1-ilo	Cl	10.32	7.60	7.52	137.7	36.6
	-butilo ^[31a]	Cl	10.04	7.38	7.29	138.6	36.6

En la tabla 5.12 se observa que el desplazamiento del hidrógeno en la posición 2 del compuesto **1a** es el que se encuentra a menores frecuencias de todos los compuestos sintetizados. Al comparar **1a** con **1b**, la diferencia en el δ puede ser atribuida a la presencia del átomo de flúor como sustituyente en el anillo aromático en **1b**, lo que provoca una mayor desprotección por lo tanto la señal aparece a campo bajo. Con respecto al compuesto **1c** se

observa un desplazamiento similar a **1b** con una diferencia de 0.02 ppm, ya que presenta un efecto desprotector debido a la presencia del grupo $-\text{CF}_3$ en el anillo aromático.

Por otro lado, los compuestos **3** y **4** presentan un desplazamiento a frecuencias altas de los H^2 , esto es consistente con otros compuestos similares descritos ^[31b], los cuales tiene como sustituyentes grupos alquilo sobre los átomos de nitrógeno del imidazol, y los δ de las señales del H^2 se describen en 9.71 y 10.23 ppm. Esta diferencia en el desplazamiento puede deberse al efecto estérico, en los compuestos **1a-1c** existe un mayor impedimento estérico por la presencia del anillo aromático a diferencia de los compuestos **3** y **4** donde el sustituyente es un alquilo, por lo tanto el volumen que ocupa es mucho menor. Otra posible explicación a este fenómeno de desplazamiento es la deslocalización electrónica en el anillo aromático en los compuestos 1a-1c, éste flujo electrónico genera un efecto protector a la posición 2 en el anillo imidazol.

De acuerdo a lo observado podemos concluir que la presencia de grupos aromáticos como sustituyentes en la posición 1 del *N*-heterociclo ocasiona un corrimiento del desplazamiento químico del H^2 a frecuencias menores, lo que origina que se encuentren en la zona de los grupos aromáticos.

Este efecto no es tan evidente en el desplazamiento químico de ^{13}C del C^2 , ya que para todos los compuestos descritos en este trabajo, las señales aparecen entre 137.4 y 138.6 ppm, tienen una diferencia en el desplazamiento químico de δ de 1.2 ppm de diferencia, de forma análoga a compuestos ya descritos ^[31b].

Sin embargo, al hacer un estudio de correlación entre el δ de ^1H (H^2) contra ^{13}C (C^6) ya que son los datos que presenta un mayor cambio en el desplazamiento químico de acuerdo al sustituyente R del imidazolio (gráfica 5.1). Para los compuestos **1a-1c** se puede observar que los datos presentan relación con tendencia lineal, se observa que tiene un factor de correlación confiable lo cual nos indica que a medida que el desplazamiento químico de H^2 incrementa el desplazamiento de C^6 también, con ello se comprueba que la influencia que tiene el sustituyente aromático es proporcional para todos los casos.

En el gráfico 5.2 se observa la comparación de δ de $^1\text{H}(\text{H}^2)$ contra $^{13}\text{C}(\text{C}^6)$ para los compuestos **1a**, **1b**, **1c**, **3**, **4** y el compuesto en donde el grupo R es butilo. ^[31a] En este caso

también se observa un comportamiento lineal, sin embargo la correlación no es tan confiable como en el caso anterior. Se aprecia un agrupamiento de los datos conforme al grupo funcional que lo sustituye, en el caso de los compuestos que contienen un sustituyente aromático existe una mayor rigidez por lo cual la molécula no posee tanta movilidad a diferencia de los compuestos con sustituyente alquílico en donde existe un mayor grado de libertad para la cadena lateral y que podría provocar variaciones en los valores de desplazamiento.

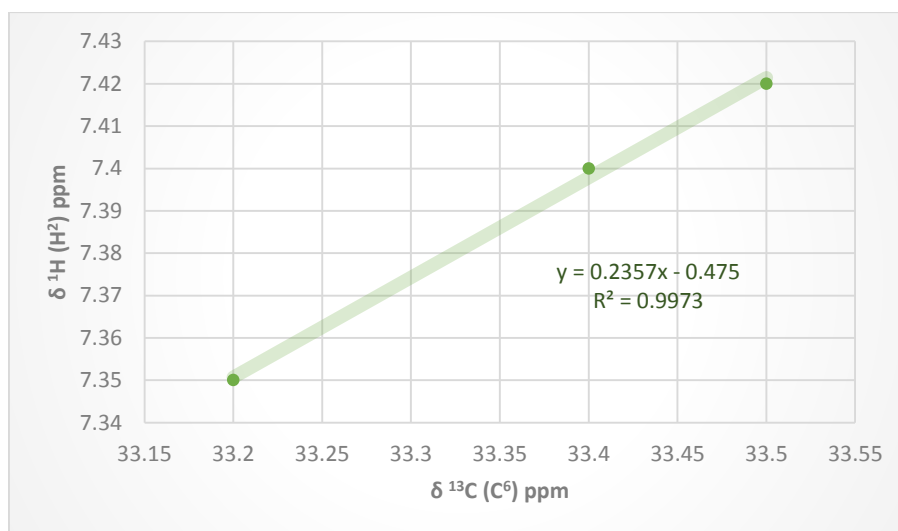


Gráfico 5.1 Relación de datos de $\delta^1\text{H} (\text{H}^2)$ con $\delta^{13}\text{C} (\text{C}^6)$ para los compuestos **1a-1c**.

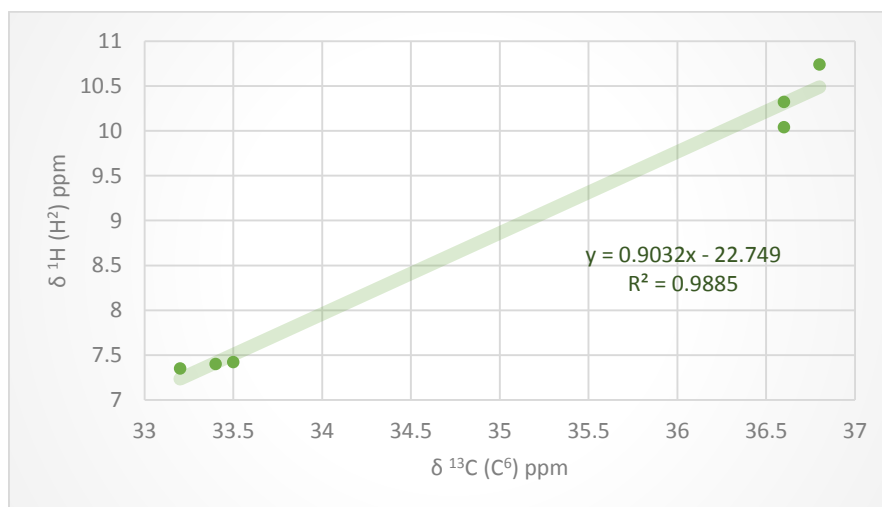
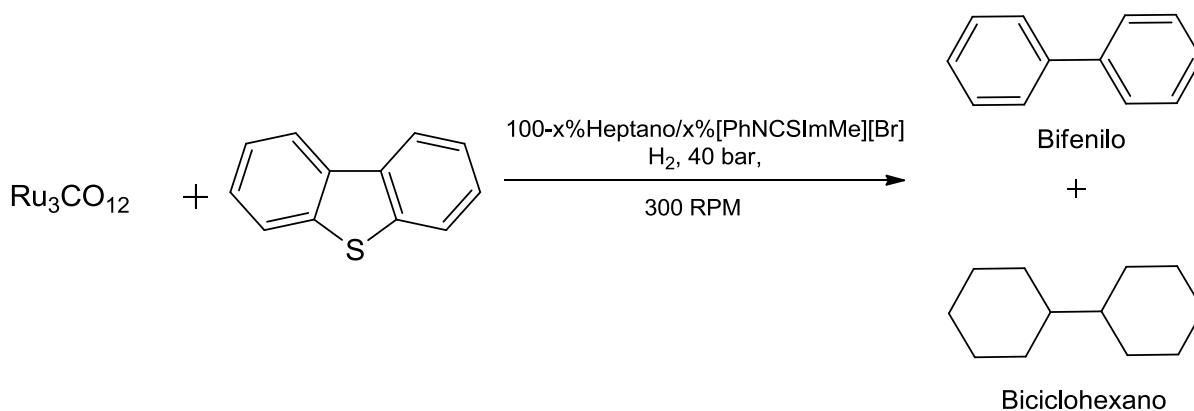


Gráfico 5.2 Relación de datos de $\delta^1\text{H} (\text{H}^2)$ con $\delta^{13}\text{C} (\text{C}^6)$ para los compuestos **1a, 1b, 1c, 3 y 4**.

5.9 Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT)

Estos experimentos pretenden evaluar la conversión del DBT en la reacción de HDS variando condiciones de temperatura y tiempo utilizando al líquido iónico [PhNCSImMe][Br] (**2**) y al $[\text{Ru}_3\text{CO}_{12}]$ como catalizadores del proceso de hidrodesulfuración. Se llevó a cabo el monitoreo de la reacción mediante la toma de muestras cada cierto tiempo, en donde cada una de ellas se inyectó al CG para obtener el área bajo la curva de cada una de las especies formadas y de esta manera obtener el porcentaje de conversión y/o de formación.

Fue posible realizar cuatro pruebas en un reactor por lotes bajo las condiciones indicadas posteriormente. En el experimento 1, cuyas condiciones se muestran en el esquema 5.4 fue posible determinar que el proceso procede por la vía de desulfuración y posterior hidrogenación, de tal forma que los compuestos identificados fueron el bifenilo (BIF) y el biciclohexano (BHX), sin embargo no se observó la formación del compuesto ciclohexilbenceno (CHB).



Esquema 5.4 Esquema general de reacción de hidrodesulfuración de DBT.

Experimento 1

Para cada experimento se hicieron variaciones de rango de temperatura, tiempo y % p/p de ligante con respecto al heptano, las condiciones correspondientes a esta prueba se muestran en la tabla 5.13. En el gráfico 5.3 se muestra el porcentaje de conversión de DBT, en donde se puede observar que conforme el tiempo transcurre el porcentaje de conversión va aumentando,

es decir que la cantidad de DBT que se transforma a productos es mayor, con un porcentaje de conversión de 47%.

Tabla 5.13 Condiciones de reacción del experimento 1.

Condiciones	
DBT/Ru	100:1 mol
IL (x%)	2%p/p
Heptano (100-x%)	98% p/p
T	140-180°
t	4.0 h

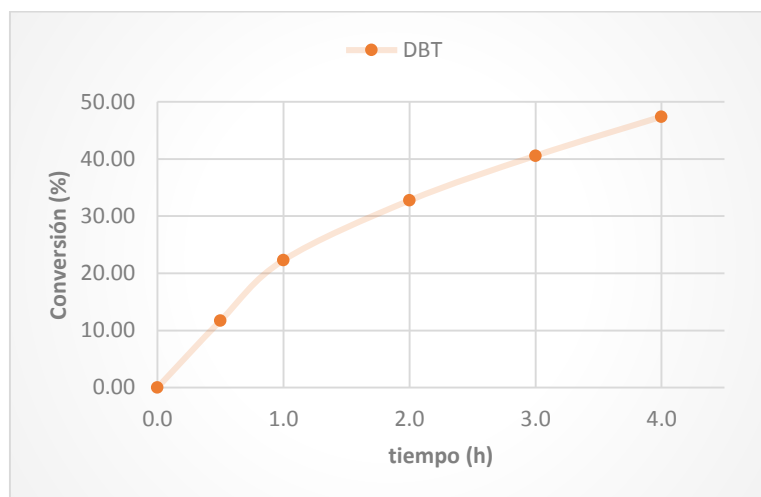


Gráfico 5.3 Conversión de DBT después de 4h de reacción.

En el gráfico 5.4, se muestran los datos de conversión a los compuestos esperados, en función del análisis del área bajo la curva del cromatograma, en donde se puede apreciar que después de la primera media hora se comienzan a formar a BIF y BHX de manera simultánea; sin embargo, el bifenilo presenta valores mayores de área en comparación con los observados para biciclohexano. Sin embargo, luego de este punto se puede observar que ambas especies incrementan a medida que avanza la reacción, presentando un comportamiento de crecimiento similar. El porcentaje de formación de BHX es de 32% y de BIF es de 68%, considerando que la suma de las áreas bajo la curva son el total de producto formado al término de la reacción.

Cabe mencionar que no se observa la formación de ninguna de las otras especies correspondientes a este proceso, por lo cual el compuesto bifenilo se genera mediante la liberación del átomo de azufre del DBT y posteriormente se hidrogena para dar lugar al biciclohexano.

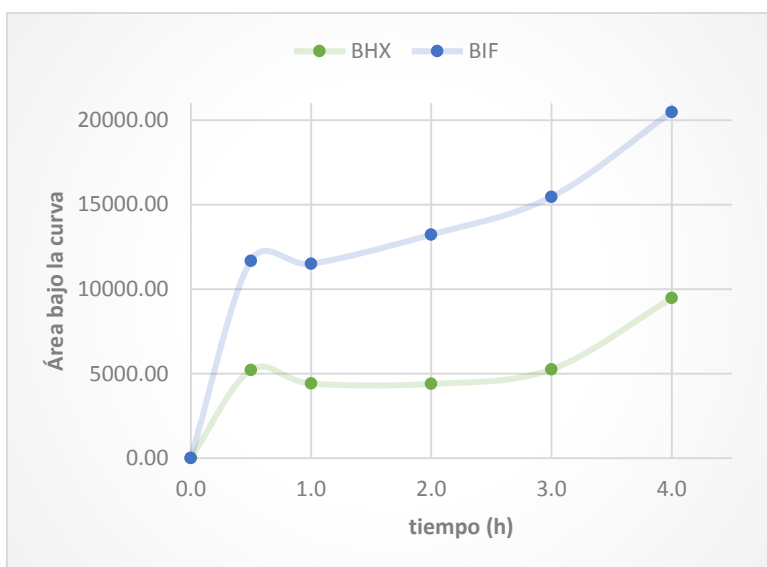


Tabla 5.14 Relación de Temperatura-tiempo del experimento 1.

T (°C)	tiempo (h)
140	0.0
140	0.5
150	1.0
160	2.0
165	3.0
180	4.0

Gráfico 5.4 Formación de BHX y BIF después de 4h de reacción.

Experimento 2

A continuación se presentan los resultados correspondientes al experimento 2, las condiciones se muestran en la tabla 5.14.

Tabla 5.15 Condiciones de reacción del experimento 2

Condiciones	
DBT/Ru	100:1 mol
IL (x%)	3%p/p
Heptano (100-x%)	97% p/p
T	100-180°
t	5.0 h

Como se puede observar en la tabla anterior esta vez se aumentó la concentración al 3% p/p del ligante con respecto al disolvente, además se aumentó el rango de temperatura y el tiempo de reacción. Tomando en cuenta lo anterior en el gráfico 5.5 se muestra el porcentaje de conversión de DBT, en donde se puede observar un cambio notable en el porcentaje de conversión final ya que en este caso fue del 92.0%, que comparado con el resultado anterior la conversión se lleva a cabo de mejor manera si se aumenta la concentración del líquido iónico. Nuevamente se observa que la cantidad de DBT disminuye de manera inversa al porcentaje de conversión a lo largo de las 5h de reacción.

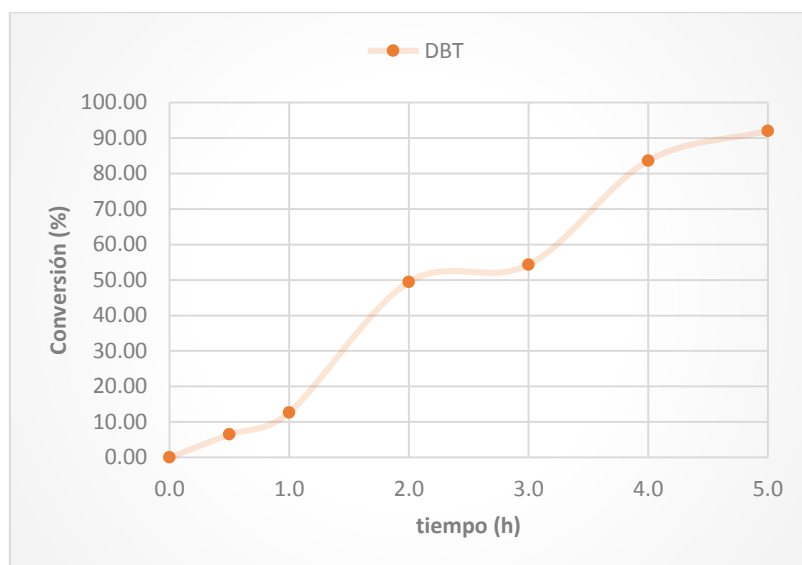


Gráfico 5.5 Conversión de DBT después de 5h de reacción.

Por otro lado en el gráfico 5.6 se muestran los datos de conversión a los compuestos esperados, en función del análisis del área bajo la curva del cromatograma. En donde se observa que la formación de los productos BHX y BIF comienza al mismo tiempo, aunque no se observa la presencia hasta después de haber transcurrido 1h a diferencia del caso anterior, en donde se forman luego de media hora de reacción; esto puede atribuirse a que la rampa de temperatura utilizada en este experimento comenzó desde 100°C a diferencia del experimento 1, en donde la rampa comienza en 140°C. Por lo tanto, una explicación propuesta es que temperaturas altas se

favorece la formación de BHX y BIF en presencia del líquido iónico como co-catalizador. Como se observa en la tabla 5.15 la temperatura de 140°C se alcanzó transcurridas 2 horas, de acuerdo a esto la formación de ambas especies comienza desde 120°C. El porcentaje de formación de BHX es de 25% y de BIF es de 75%, considerando que la suma de las áreas bajo la curva son el total de producto formado al término de la reacción.

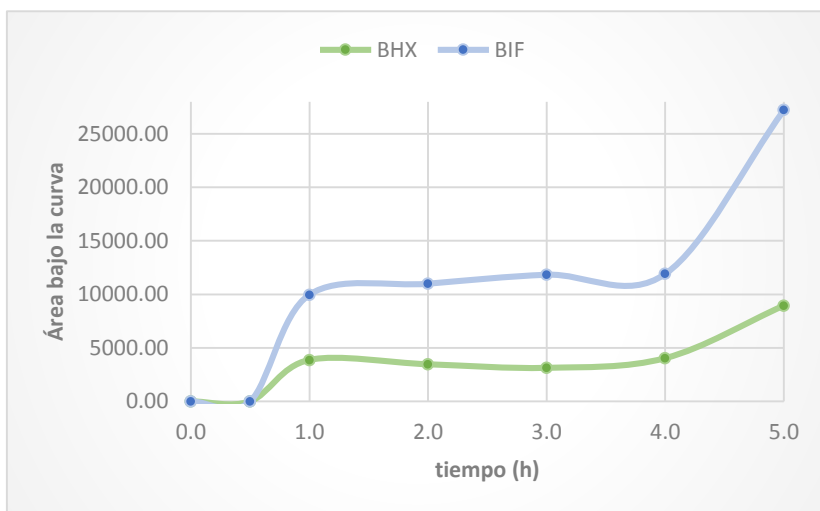


Tabla 5.16 Relación Temperatura-tiempo del experimento 2

T °C	tiempo (h)
100	0.0
111	0.5
121	1.0
142	2.0
148	3.0
160	4.0
180	5.0

Gráfico 5.6 Formación de BHX y BIF después de 5h.

Experimento 3

Con el objeto de comprobar que la formación de BHX y BIF se ve favorecida por el aumento de temperatura se realizó una tercera prueba utilizando el mismo intervalo de temperatura (140-180°C) del experimento 1 y manteniendo la concentración de líquido iónico en 3% del experimento 2, Las condiciones que se llevaron a cabo para este experimento se muestran en la tabla 5.16.

En el gráfico 5.7 se muestra el porcentaje de conversión de DBT, en donde nuevamente la conversión de DBT aumenta a medida que transcurre el tiempo, sin embargo de 3.5 a 4.5h se observa un aumento repentino en el porcentaje de conversión. Sin embargo, se puede observar que el porcentaje final de conversión de DBT es de 69.2% lo cual es un resultado mejorado en comparación con el experimento 1 donde se empleó la misma temperatura pero menor

concentración; de tal modo que la conversión se ve favorecida también por la cantidad empleada del líquido iónico.

Tabla 5.17 Condiciones de reacción del experimento 3.

Condiciones	
DBT/Ru	100:1 mol
IL (x%)	3%p/p
Heptano (100-x%)	97% p/p
T	140-180°
t	5.5 h

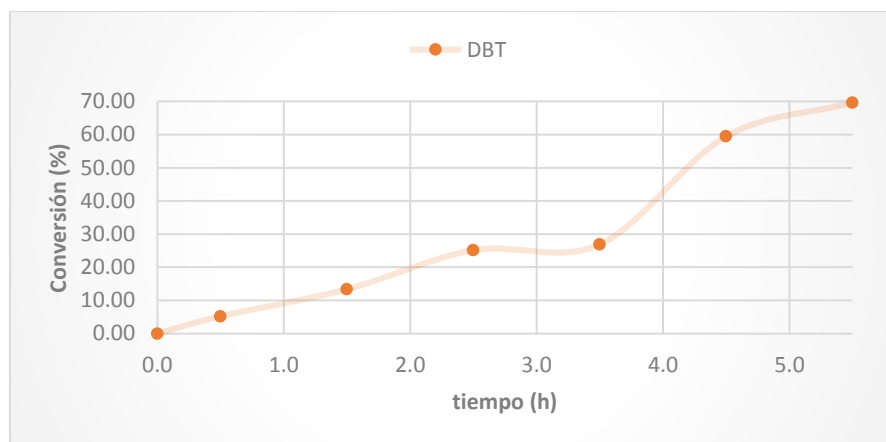


Gráfico 5.7 Conversión de DBT luego de 5.5h.

A continuación se muestra el gráfico 5.8 el cual muestran los datos de conversión a los compuestos esperados, en función del análisis del área bajo la curva del cromatograma. En donde se puede observar nuevamente la formación de las especies BIF y BHX, tomando en cuenta la tabla 5.16, se puede apreciar que ambas especies comienzan a formarse a partir de la primera media hora al igual que en el experimento 1. Además se observa también una disminución de la cantidad de BIF y BHX al tiempo 1.5h, después de 2.5h se observa un ligero aumento de BIF pero disminución de BHX, esto puede deberse a que la formación de una de las especies inhibe a la formación de la otra en algún punto de la reacción y por lo tanto el sistema busca un equilibrio

entre ellas. El porcentaje de formación de BHX es de 27% y de BIF es de 73%. Con lo anterior se comprueba que las especies se forman de la misma manera que en el experimento 1 y que la presencia del líquido iónico influye de manera importante a la conversión y formación de las especies implicadas.

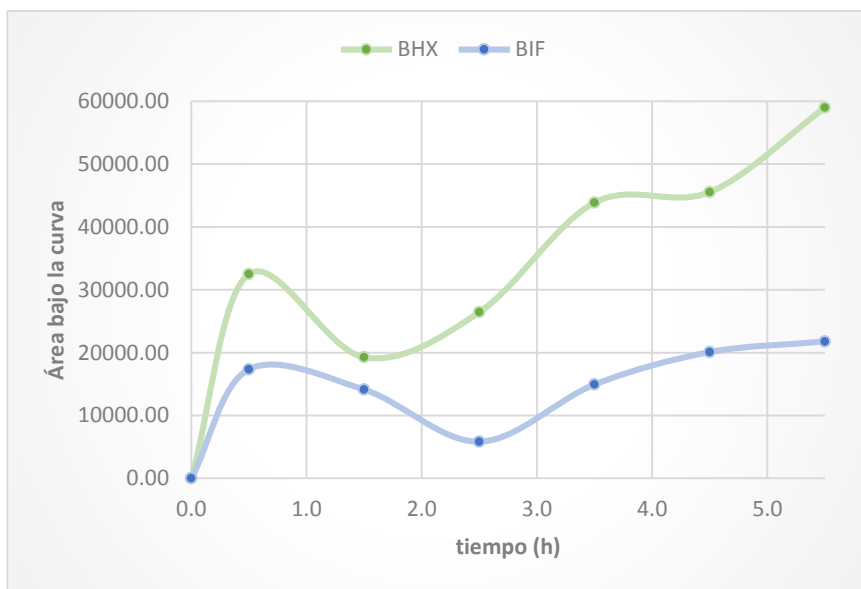


Tabla 5.18 Relación

Temperatura-tiempo del experimento 3

T (°)	tiempo (h)
140	0.0
141	0.5
161	1.5
175	2.5
176	3.5
177	4.5
181	5.5

Gráfico 5.8 Formación de BHX y BIF luego de 5.5h.

Experimento 4

Por último se realizó un experimento adicional donde se coloca como catalizador únicamente al líquido iónico para observar si contribuye de manera significativa a la conversión y formación. Las condiciones de reacción se muestran en la tabla 5.19. Y cabe hacer notar, que se observa la transformación catalítica del DBT.

En el gráfico 5.9 se muestra el porcentaje de conversión de DBT, en donde se observa un comportamiento similar a los casos anteriores, es decir hay una mayor conversión a medida que la reacción transcurre. Entre las 4 y 5h se observa un incremento mayor en comparación con los datos anteriores lo cual lleva a la obtención de un porcentaje final de 62%.

Tabla 5.19 Condiciones de reacción del experimento 4.

Condiciones	
DBT/Ru	100:0 mol
IL (x%)	2%p/p
Heptano (100-x%)	98% p/p
T	100-160°
t	5.0 h

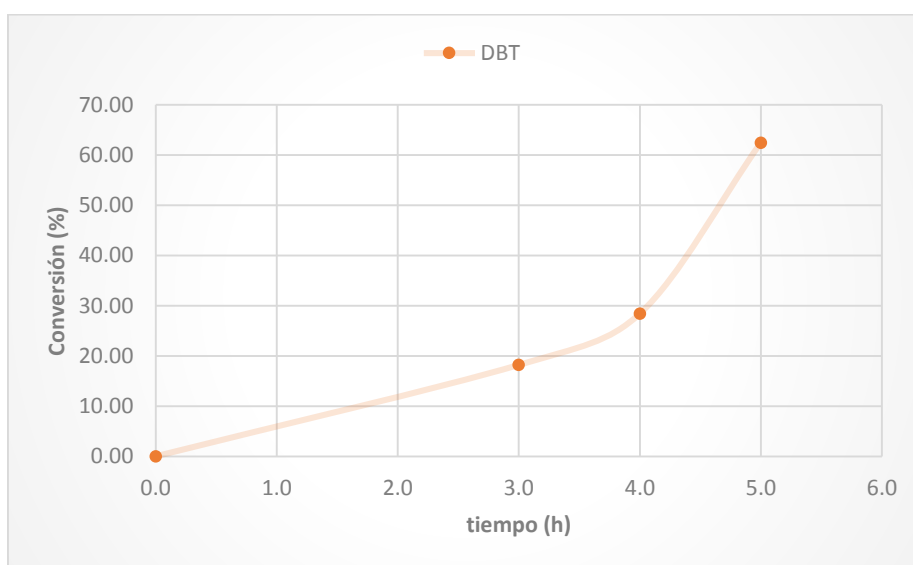


Gráfico 5.9 Conversión de DBT luego de 5h.

En el gráfico 5.10 se observa la formación de las especies BIF y BHX con respecto al tiempo; se puede observar que el BHX se forma en mayor cantidad que el BIF. Con un porcentaje de conversión para BHX de 92 y para BIF de 8%. Este comportamiento es similar al obtenido en el experimento 3 en donde se tiene un 3% de IL y un intervalo de temperatura de 140-180°.

Es así que el líquido iónico es capaz de llevar a cabo la conversión de DBT sin la presencia de $[Ru_3(CO)_{12}]$, el proceso de desulfuración se lleva a cabo al mismo tiempo que el proceso de hidrogenación, por lo que se puede decir que se favorece hidrogenación del bifenilo, siendo el BHX la especie que se forma en mayor cantidad.

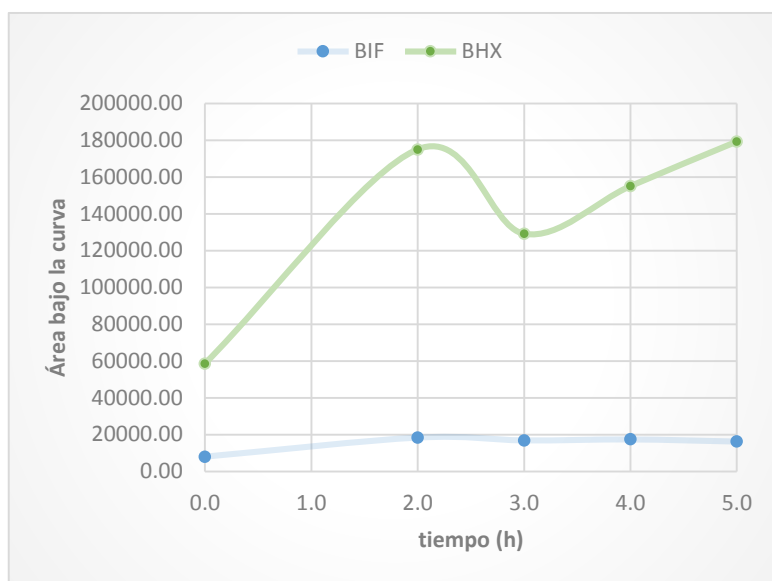


Gráfico 5.10 Formación de BHX y BIF luego de 5.0h.

Tabla 5.20 Relación Temperatura-tiempo del experimento 4.

T (°)	tiempo (h)
25	0.0
100	2.0
120	3.0
140	4.0
160	5.0

Por otro lado, el análisis de los residuos del proceso de catálisis mostró pequeñas partículas o aglomerados en el fondo del vaso de vidrio que se utilizó para realizar la prueba. Considerando los resultados obtenidos es posible que la conversión de DBT que se observa sea debido a una inmovilización por parte del líquido iónico hacia el cúmulo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ que permite que siga funcionando como catalizador y así llevar a cabo el proceso de HDS. Sin embargo, es importante destacar que en la literatura ^[32] se han descrito reacciones catalíticas en donde se emplea un sistema bifásico líquido iónico-disolvente orgánico como medio de reacción, proponiéndose la formación de una emulsión, en donde la reacción de catálisis se lleva a cabo en la interfase de estas dos especies, con lo cual dicha reacción no procede de forma homogénea en su totalidad. Por lo que en nuestro sistema pudiera estar ocurriendo alguna de estas dos posibilidades al momento de llevarse a cabo el proceso catalítico.

Por último, cabe mencionar que cuando se emplea $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en ausencia del líquido iónico y se tienen las mismas condiciones de concentración y tiempo, a valores de temperatura mayores a 180°C , el cúmulo pierde su actividad catalítica y comienza a formar complejos con el dibenzotiofeno como se ha descrito en la literatura ^[24] por lo cual se reafirma la hipótesis anterior.

6 Conclusiones

- Se llevó a cabo la síntesis de los compuestos [PhNCSImMe][Br] (**1a**), [FPhNCSmMe][Br] (**1b**), [CF₃PhNCSImMe][Cl] (**1c**), [HexImMe][Cl](**3**) y [PenImMe][Cl](**4**) en rendimientos moderados.
- Se llevó a cabo la caracterización estructural en solución de los compuestos obtenidos **1** a **4** mediante RMN de ¹H y ¹³C{¹H} en una y dos dimensiones y por infrarrojo.
- De la síntesis fue posible aislar un subproducto y determinar la estructura molecular en estado sólido del compuesto **2** mediante difracción de rayos X de monocristal.
- Se realizaron pruebas catalíticas del proceso de HDS de DBT utilizando el compuesto [PhNCSImMe][Br] (**1a**) y al cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] como catalizadores, y del análisis de los porcentajes de conversión de las especies correspondientes al proceso de HDS mediante cromatografía de gases se determinó que el líquido iónico influye de manera importante para mejorar el porcentaje de conversión de DBT.
- La presencia del líquido iónico promueve la desulfuración del sustrato DBT y favorece la posterior hidrogenación teniendo como resultado la formación de las especies BHX y BIF como productos en porcentajes buenos.
- Se propone que la participación del líquido iónico puede resultar en la inmovilización del cúmulo [Ru₃(CO)₁₂] o que el sistema bifásico utilizado da como resultado un proceso de catálisis que no es enteramente homogéneo, lo que permite que se lleve a cabo el proceso catalítico de HDS de DBT con buenos resultados.
- El líquido iónico **1a** presenta actividad catalítica en el proceso de DBT en ausencia de centros metálicos y favoreciendo el proceso de hidrogenación, con lo cual la especie que se forma en mayor cantidad es el BHX.

7 Parte experimental

7.1 Condiciones generales

Las reacciones descritas en este trabajo se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte, utilizando una línea doble de vacío-nitrógeno manteniendo de esta manera las condiciones anhidras. El material de vidrio utilizado se colocó en la estufa durante al menos doce horas para ser secado.

Los disolventes utilizados fueron secados de acuerdo a la metodología descrita^[33]; para la síntesis de los ligantes se emplearon los siguientes: dioxano y tetrahidrofurano, ambos fueron secados mediante la adición de sodio metálico en presencia de benzofenona. Para la purificación de compuestos se utilizó: hexano, diclorometano y metanol los cuales se colocan en agitación de hidruro de sodio para su posterior destilación. Finalmente para las pruebas catalíticas se utiliza heptano como disolvente el cual se seca con hidruro de sodio en agitación siguiendo la misma técnica utilizada para los anteriores.

Los reactivos utilizados son grado reactivo y fueron adquiridos de Sigma Aldrich; en todas las reacciones se utilizaron sin tratamiento o purificación previa.

Las técnicas de caracterización utilizadas para la identificación de los compuestos sintetizados fueron espectroscopía infrarroja (IR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , 2D y Difracción de Rayos X de monocristal. El equipo de IR utilizado es un GX Perkin Elmer FT-IR system y los espectros se obtuvieron en película de CsI. El equipo de RMN utilizado es un Varian de 400MHz y los espectros obtenidos se obtuvieron en CDCl_3 como disolvente.

Para la realización de las pruebas catalíticas se utilizó un Reactor tipo Batch marca Parr modelo 4848. El equipo utilizado para cuantificar los productos de la hidrodeshidrosulfuración es un Cromatógrafo de Gases Clarus 580 Perkin Elmer; se empleó una columna HP ULTRA 2, 25 m de largo y 0.32 mm de diámetro. Fase móvil: Nitrógeno (N_2), detector: FID (detector de ionización en llama).

7.2 Síntesis de las sales cuaternarias.

La metodología^[27,28] que se siguió para la síntesis de los compuestos consiste en la adición de 1-metilimidazol y el bromuro o cloruro de alquilo o arilo correspondiente, en una relación 1:2.

Dichos reactivos se colocan en agitación a una temperatura entre 80-100°, para cada compuesto dependiendo del disolvente empleado. Existen variaciones en su preparación por lo cual a continuación se menciona a detalle las condiciones para cada uno.

7.2.1 Síntesis del compuesto [PhNCSImMe][Br] (**1a**) en THF.

0.5mL (6.27mmol) de 1-metilimidazol se colocaron en un matraz balón de 50mL y se hicieron reaccionar con 1.6787g (7.84mmol) del 4-bromofenilisotiocianato, dicho matraz se conectó a un condensador para generar un reflujo de THF durante 48 hrs; el sistema se coloca bajo atmósfera inerte utilizando gas N₂. La mezcla de reacción se evaporó en la línea de alto vacío obteniendo un líquido viscoso color café junto con un precipitado de color blanco. La mezcla se disolvió en CH₂Cl₂ y fue purificada mediante CC utilizando sílice y empleando como eluyente una mezcla de Hexano:diclorometano 8:2 para coleccionar la fracción 2 que corresponde al compuesto obtenido fue identificado como tiourea $S=C[N(H)(p\text{-Br-C}_6\text{H}_5)]_2$ (**2**) (0.3709g, 20.3%), posteriormente se utiliza una mezcla 7:2:1 hexano:diclorometano:metanol para coleccionar la fracción 3 que es un líquido viscoso café correspondiente al compuesto bromuro de 1-fenilisotiocianato-3-metilimidazol (0.1601g, 8.7%).

7.2.2 Síntesis del compuesto [PhNCSImMe][Br] (**1a**) en Dioxano.

0.25mL (3.2mmol) de 1-metilimidazol se colocaron en un matraz balón de 50mL y se hizo reaccionar con 0.6720g (3.2mmol) del compuesto 4-bromofenilisotiocianato, dicho matraz se conectó a un condensador para generar un reflujo de dioxano durante 20 h; el sistema se coloca bajo atmósfera inerte utilizando gas N₂. La mezcla de reacción se evaporó en la línea de alto vacío obteniendo un líquido viscoso color amarillo y fue purificada mediante CC utilizando alúmina y empleando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo 8:2, donde la fracción 2 corresponde al líquido viscoso amarillo bromuro de 1-fenilisotiocianato-3-metilimidazol (0.2406g, 25.7%). El tubo de RMN del compuesto 1a se obtuvo de una solución con concentración 0.075M.

7.2.3 Síntesis del compuesto [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) en THF.

0.5mL (6.10 mmol) de 1-metilimidazol se colocaron en un matraz balón de 50mL y se hizo reaccionar con 1.7670g (7.31mmol) de 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato, dicho matraz se conectó a un condensador para generar reflujo de THF durante 24h; el sistema se coloca bajo atmósfera inerte utilizando gas N₂. La mezcla de reacción se evaporó en la línea de alto vacío

obteniendo un líquido viscoso color amarillo. Dicha mezcla se purificó mediante separación en columna de sílice, empleando como eluyente una mezcla de hexano:diclorometano:metanol 7:2:1 de donde se obtuvo la fracción 1 como el compuesto bromuro de 1-(2-fluorofenilisotiocianato)-3-metiliimidazol (**1b**) (0.0854g, 6.0%).

7.2.4 Síntesis del compuesto [FPhNCSImMe][Br] (**1b**) en dioxano.

0.8mL (5 mmol) de 1-metilimidazol se colocaron en un matraz balón de 50mL y se hizo reaccionar con 1.064g (5mmol) de 4-bromo-2-fluorofenilisotiocianato, dicho matraz se conectó a un condensador para generar reflujo de dioxano durante 22; el sistema se coloca bajo atmósfera inerte utilizando gas N₂. La mezcla de reacción se evaporó en la línea de alto vacío obteniendo un líquido viscoso color amarillo-naranja. Dicha mezcla se purificó mediante separación en columna de alúmina, empleando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo 8:2 para coleccionar la fracción 2 la cual corresponde al bromuro de 1-(2-fluorofenilisotiocianato)-3-metiliimidazol (**1b**) (0.5897g, 37.5%). El tubo de RMN del compuesto 1b se obtuvo de una solución con concentración 0.075M.

7.2.5 Síntesis del compuesto [CF₃PhNCSImMe][Br] (**1c**).

0.5mL (6.27mmol) de 1-metilimidazol se colocaron en un matraz balón de 50mL y se hizo reaccionar con 1.0mL (6.27mmol) del ligante 4-cloro-3-(trifluorometil)fenilisotiocianato, dicho matraz se conectó a un condensador para generar reflujo de THF durante 20h; el se coloca bajo atmósfera inerte utilizando gas N₂. La mezcla de reacción obtenida se evaporó en la línea de alto vacío de la cual se obtuvo un líquido viscoso color naranja, se purificó mediante separación en columna de alúmina, empleando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo 8:2 para coleccionar la fracción 2 la cual corresponde al compuesto cloruro de 1-(3-trifluorometilfenilisotiocianato)-3-metilimidazol (**1c**) (0.6458g, 33.5%). El tubo de RMN del compuesto 1c se obtuvo de una solución con concentración 0.075M.

7.2.6 Síntesis compuesto [HexImMe][Cl] (**3**).

0.8mL (10mmol) de 1-metil-imidazol se colocaron en un matraz balón de 50mL y se hizo reaccionar con 2.4mL (20mmol) del ligante 6-clorohexino, dicho matraz se conectó a un condensador para generar reflujo de Dioxano durante 24 h; el sistema se coloca bajo atmósfera inerte utilizando gas N₂. La mezcla de reacción se evaporó en la línea de alto vacío de la cual se obtuvo un líquido viscoso color ámbar. Éste fue purificado mediante percolado en columna de celita, empleando como eluyente una mezcla de Hexano:metanol 6:4 de donde se obtuvo un líquido viscoso color ámbar que corresponde al compuesto cloruro de 1-(4-hexin)-3-metilimidazol [HexImMe][Cl] (**3**) (0.8789g,44.3%). El tubo de RMN del compuesto **3** se obtuvo empleando 11.7mg de dicho líquido.

7.2.7 Síntesis compuesto [PenImMe][Cl] (**4**).

0.8mL (10mmol) de 1-metil-imidazol se colocaron en un matraz balón de 50mL y se hizo reaccionar con 2.1mL (20mmol) del ligante 5-cloropentino, dicho matraz se conectó a un condensador para generar un reflujo de ioxano durante 24 h; el sistema se coloca bajo atmósfera inerte utilizando gas N₂. La mezcla de reacción se evaporó en la línea de alto vacío de la cual se obtuvo un líquido viscoso color café. Éste fue purificado mediante percolado en columna de celita, empleando como eluyente una mezcla de hexano:metanol 6:4 para coleccionar el líquido viscoso color café que corresponde al compuesto cloruro de 1-(4-pentin)-3-metilimidazol [PenImMe][Cl] (**4**) (0.8550g,46.3%). El tubo de RMN del compuesto **4** se obtuvo empleando 10.3mg de dicho líquido.

7.3 Pruebas catalíticas de hidrodesulfuración

Experimento 1

En un reactor por lotes tipo Batch, se colocaron 4.0mg (0.006mmol) de Ru₃(CO)₁₂ con 0.1150g (0.623mmol) de DBT y 0.5494g (2% p/p con respecto al disolvente) del líquido iónico (**1**) en 40mL de heptano; con una relación 100/1 sustrato/catalizador. Durante la reacción se mantuvo una presión de hidrógeno gas de 40 bar, la solución se agitó a 300 RPM y se trabajó una rampa de temperatura de entre 140-180° durante 4 h. De la cual se tomó una muestra luego de media hora y después cada hora para monitorear la conversión. La evaluación de la conversión

se llevó a cabo mediante la inyección de 1 μ L de cada muestra en CG analizando las áreas bajo de curva de las especies formadas.

Experimento 2

En un reactor por lotes tipo Batch, se colocaron 4.0mg (0.006mmol) de Ru₃(CO)₁₂ con 0.1150g (0.623mmol) de DBT y 0.8241g (3% p/p con respecto al disolvente) del líquido iónico (**1**) en 40mL de heptano; con una relación 100/1 sustrato/catalizador. Durante la reacción se mantuvo una presión de hidrógeno gas de 40 bar, la solución se agitó a 300 RPM y se trabajó una rampa de temperatura de entre 100-180° durante 5 h. De la cual se tomó una muestra luego de media hora y después cada hora para monitorear la conversión. La evaluación de la conversión se llevó a cabo mediante la inyección de 1 μ L de cada muestra en CG analizando las áreas bajo de curva de las especies formadas.

Experimento 3

En un reactor por lotes tipo Batch, se colocaron 4.0mg (0.006mmol) de Ru₃(CO)₁₂ con 0.1150g (0.623mmol) de DBT y 0.5494g (2% p/p con respecto al disolvente) del líquido iónico (**1**) en 40mL de heptano; con una relación 100/0 sustrato/catalizador. Durante la reacción se mantuvo una presión de hidrógeno gas de 40 bar, la solución se agitó a 300 RPM y se trabajó una rampa de temperatura de entre 140-180° durante 5.5 h. De la cual se tomó una muestra luego de media hora y después cada hora para monitorear la conversión. La evaluación de la conversión se llevó a cabo mediante la inyección de 1 μ L de cada muestra en CG analizando las áreas bajo de curva de las especies formadas.

Experimento 4

En un reactor por lotes tipo Batch, se colocaron 0.1150g (0.623mmol) de DBT y 0.8241g (3% p/p con respecto al disolvente) del líquido iónico (**1**) en 40mL de heptano; con una relación 100/1 sustrato/catalizador. Durante la reacción se mantuvo una presión de hidrógeno gas de 40 bar, la solución se agitó a 300 rpm y se trabajó una rampa de temperatura de entre 100-160° durante 5.0 h. De la cual se tomó una muestra luego de dos horas y después cada hora para monitorear la conversión. La evaluación de la conversión se llevó a cabo mediante la inyección de 1 μ L de cada muestra en CG analizando las áreas bajo de curva de las especies formadas.

8 Bibliografía

1. Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, **2002**, cap. 2, págs. 7-33, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; ISBNs: 3-527-30515-7.
2. Handy S.T., *Ionic Liquids – Classes and Properties*, **2011**, cap. 4, págs. 83-84; cap. 7, págs. 153-170; DOI: 10.5772/853.
3. Castner E. W. Jr., Margulis C. J., Maroncelli M., Wishart J. F., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2011**, 62, 85–105.
4. Martins M. A. P., Frizzo C. P., Tier A. Z, Moreira D. N., Zanatta N., Bonacorso H.G., *Chem. Rev.*, **2014**, 114, PR1–PR70.
5. Welton T., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459–2477.
6. Hallett J. P., Welton T., *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508–3576.
7. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E., *Catal. Today*, **2002**, 74, 157–189.
8. Kolb. D., *J Chem. Educ.*, **1979**, 56, 743-747.
9. Bravo-Suárez J. J., Chaudhari R. V., Subramaniam B., *ACS Symposium Series*, **2013**, 1132, 3-68.
10. Chorkendorff J.I., Niemantsverdriet W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, **2003**, cap. 1, pág. 4, Wiley-VCH, DOI: 10.1002/3527602658.
11. Soleilhavoup, M., Bertrand, G., *Acc. Chem. Res.*, **2015**, 48, 256–266.
12. Hahn F. E., Jahnke M.C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122-3172.
13. Jacobsena H., Correa A., Poater A., Costabile C., Cavallo L., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687–703.
14. Hopkinson M. N., Richter C., Schedler M., Glorius F., *Nature*. **2014**, 510, 485–496.
15. Frémont P., Marion N., Nolanb S. P., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862-892.
16. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L., *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263-1264.
17. Demir S., Damarhan Y., Özdemir İ., *J. Molecular Liquids* , **2015**, 204, 210–215.
18. Chowdhury S., Mohanb R.S., Scotta J.L., *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2363–2389.
19. Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361–363.

20. Lv T., Wang Z., You J., Lan J., Gao G., *J. Org. Chem.*, **2013**, 78, 5723–5730.
21. Liao C.-Y., Chan K.-T., Chiu P.-L., Chen C.-Y., Lee H.M., *Inorg. Chim. Acta* , **2008**, 361, 2973–2978.
22. Bianchini C., Jimenez M. V., Meli A., Moneti S., Vizza F., Herrera V., Sanchez-Delgado R. A., *Organometallics*, **1995**, 14, 2342–2352.
23. Bowker R. H., Smith M.C. , Carrillo B. A., Bussell M. E., *Top Catal*, **2012**, 55, 999–1009.
24. Chehata A., Oviedo A., Arévalo A., Bernes S., García J. J., *Organometallics*, **2003**, 22, 1585–1587.
25. Torres-Nieto J., García J. J., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 780–784.
26. Enayati M., Faghihian H., *J Fuel Chem Technol*, **2015**, 43, 195–201.
27. Paulose T. A. P., Olson J. A., Quail J. W., Foley S. R., *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3405–3410.
28. Haque R. A., Budagumpi S., Zulikha H. Z., Hasanudin N., Ahamed M. B. K., Majid A. M. S. A., *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 44, 128–133.
29. Ferreira García T. A. Tesis de licenciatura. *Estudio de la reactividad de cúmulos carbonílicos de rutenio con ligantes fosfina y tiourea.* **2015**, En proceso. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo, México.
30. Pretsch E., Bühlmann P., Badertscher M., *Structure determination of organic compounds.* 4a Ed., Springer. **2009**.
31. (a) Carpio Granillo M., Tesis de maestría *Estudio de la reactividad de líquidos iónicos y su influencia en procesos catalíticos empleando metales de transición.* **2015**, En proceso Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo, México. (b) González Abrego D.O., Tesis de licenciatura. *Reactividad de líquidos iónicos de tipo carbénico N-heterocíclicos hacia cúmulos de trinucleares de rutenio.* **2014** Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo, México.
32. Dyson P.J., *Transition Metal Chemistry.* **2002**, 27, 353–358.
33. Perrin D. D., Armarengo L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3a Ed., Pergamon, **1998**.