



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN QUÍMICA

Uso de líquidos iónicos en la síntesis de carbenos NHC de Ag y Au y en reacciones de adición para la formación de carbonatos cíclicos.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

MILTON HORACIO VILLEGAS FERNÁNDEZ

DIRECTORES:

DR. FRANCISCO JAVIER ZUNO CRUZ

DRA. GLORIA SÁNCHEZ CABRERA

ASESORES:

M. EN Q. DANIEL OMAR GONZÁLEZ ÁBREGO

M. EN Q. ERIK GERARDO ROJO GÓMEZ



Mineral de la Reforma, Hgo., a 23 de septiembre de 2019

Número de control: ICBI-D/1187/2019

Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de la Licenciatura en Química **Milton Horacio Villegas Fernández**, quien presenta la tesis "**Uso de líquidos iónicos en la síntesis de carbenos NHC de Ag y Au y en reacciones de adición para la formación de carbonatos cíclicos**" 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. Noemí Andrade López |
| PRIMER VOCAL: | Dra. Gloria Sánchez Cabrera |
| SEGUNDO VOCAL: | Dra. Susana Rojas Lima |
| TERCER VOCAL: | Dr. Francisco Javier Zuno Cruz |
| SECRETARIO: | Dra. Verónica Salazar Pereda |
| PRIMER SUPLENTE: | M. en Q. Erik Gerardo Rojo Gómez |
| SEGUNDO SUPLENTE: | M. en Q. Daniel Omar González Ábrego |

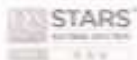
Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez
Director del ICBI



ORSC/SEPC



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras,
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 729 00 ext. 2231 Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 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, bajo el proyecto “Estudio de reacciones de sustitución nucleofílica en complejos metálicos de los grupos 8, 10 y 11 con ligantes orgánicos y su potencial actividad catalítica”.

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes eventos académicos de química:

“Encuentro de Química Inorgánica 2019” con el trabajo titulado Síntesis de epóxidos y su potencial aplicación en reacciones de cicloadición de CO₂ catalizada por líquidos iónicos derivados de sales de imidazolio.” Villegas Fernández, Milton Horacio 1; González Abrego, Daniel Omar 1; Rojo Gómez, Erik Gerardo 1; Zuno Cruz, Francisco Javier 1; Sánchez Cabrera, Gloria. USBI Ixtaczoquitlán, UV Facultad de Ciencias Químicas, UV. Del 25 al 28 de junio de 2019.

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar este trabajo a mi mamá, por ser la mujer más fuerte e invencible que conozco, por enseñarme a no rendirme nunca y que no existe nada imposible si realmente tienes el valor para hacerlo, gracias por todos tus consejos, por todo el apoyo y la confianza que me brindas y por todo tu amor. Soy todo lo que soy gracias a ti.

A mis asesores el Dr. Zuno y la Dra. Gloria, gracias por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, por todo el apoyo que me han brindado dentro y fuera del laboratorio, porque sin su ayuda esto no habría sido posible, gracias por todos los momentos de alegría, las risas, por sus consejos y las horas de trabajo que han invertido en mí. Son un gran ejemplo a seguir.

A mi hermano porque a pesar de todo lo que hemos pasado siempre estaremos juntos, por que tener un hermano es tener un amigo para toda la vida.

A Chio por todos los bellos momentos que hemos compartido, todo tu apoyo en mis momentos más difíciles y por estar ahí cuando más lo necesito, gracias por todo tu cariño incondicional.

A mi abuelita, a mis tías y a mi primo (y colega), siempre seremos una familia no importa donde estemos.

A Dani y a Erik por su ayuda desde que entre a trabajar al laboratorio, gracias por sus enseñanzas, sus consejos y por permitirme aprender de ustedes, son grandes personas pero sobre todo grandes amigos y sé que algún día serán grandes doctores que seguirán inspirando y formando excelentes alumnos.

A los chicos del laboratorio: Miguel, Mariana, Poncho, Abril, Manuel y Emanuel por todas las risas y los divertidos momentos que pasamos, gracias por hacer más amenas las horas de trabajo.

A todos mis profesores del AAQ, gracias por sus enseñanzas e inspirarme a ser un gran profesionalista y una mejor persona.

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización espectroscópica de los epóxidos 2-(4-clorometil)fenil)oxirano (**1**), 2,3-difeniloxirano (**2**) y 2-(clorometil)-2-metiloxirano (**3**). Los epóxidos **1** y **2** se emplearon como materias primas para la reacciones de adición de CO₂, catalizada por líquidos iónicos.

Además se sintetizaron a los líquidos iónicos cloruro de 1,3-bisallilimidazolio [BAIm][Cl] (**4a**) y hexofluorofostato de 1,3-bisallilimidazolio [BAIm][PF₆] (**4b**). El compuesto **4a** se empleó en reacciones con Ag(I) y Au(I) para sintetizar a los carbenos metálicos N-heterocíclicos correspondientes.

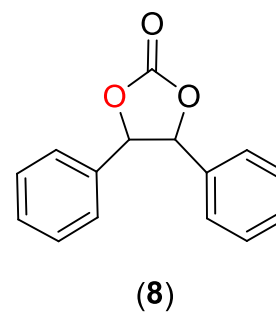
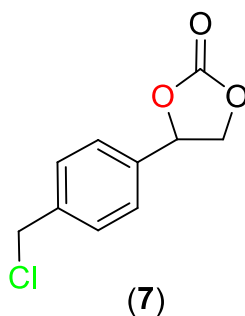
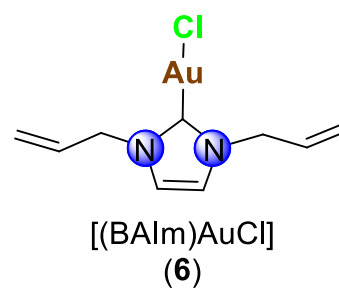
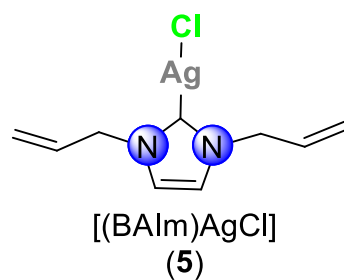
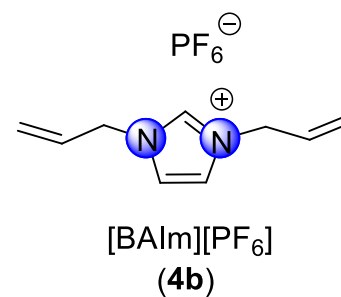
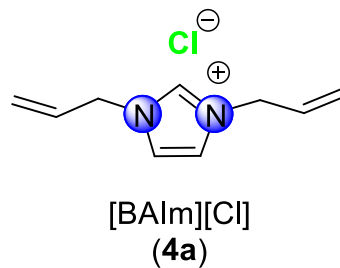
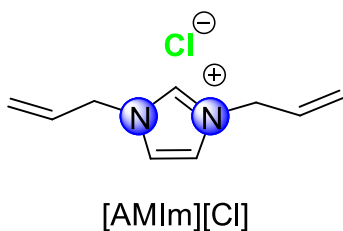
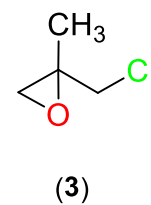
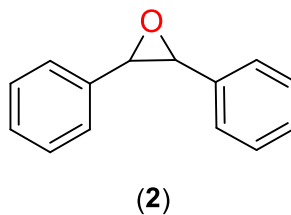
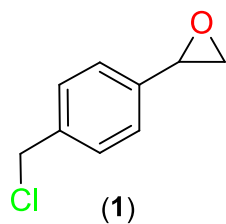
Finalmente se muestran las pruebas catalíticas de adición de CO₂ en condiciones suaves de reacción, empleando a los líquidos iónicos [AMIm][Cl] y [BAIm][Cl] (**4a**), para formar a los carbonatos cíclicos 4-(4-(clorometil)fenil)-1,3-dioxolan-2-ona (**7**) y 4,5-difenil-1,3-dioxolan-2-ona (**8**).

ÍNDICE

| | |
|--|-----|
| ÍNDICE | i |
| ÍNDICE DE COMPUESTOS | iii |
| ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS | iv |
| | |
| I. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| II. ANTECEDENTES..... | 3 |
| II.1. Epóxidos | 3 |
| II.2. Líquidos iónicos | 5 |
| II.3. Aplicaciones | 6 |
| II.4. Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono | 7 |
| II.5. Carbenos N-heterocíclicos (NHC) | 10 |
| III. OBJETIVOS | 12 |
| III.1. Objetivo general | 12 |
| III.2. Objetivos específicos | 12 |
| IV. PARTE EXPERIMENTAL..... | 13 |
| IV.1. Materiales y reactivos..... | 13 |
| IV.2. Síntesis de compuestos | 14 |
| IV.2.1. Síntesis del epóxido 2-(4-clorometil)fenil)oxirano (1)..... | 14 |
| IV.2.2. Síntesis del epóxido 2,3-difeniloxirano (2)..... | 15 |
| IV.2.3. Síntesis del epóxido 2-(clorometil)-2-metiloxirano (3)..... | 16 |
| IV.2.4. Síntesis del cloruro de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][Cl] (4a)..... | 17 |
| IV.2.5. Síntesis del hexafluorofosfato de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][PF ₆] (4b) | 18 |
| IV.2.6. Síntesis del compuesto [(BAIm)AgCl] (5) | 19 |
| IV.2.7. Síntesis del compuesto [(BAIm)AuCl] (6) | 20 |
| V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 21 |
| V.1. Síntesis del epóxido 2-(4-clorometil)fenil)oxirano (1) | 21 |
| V.1.1. Caracterización por espectroscopia de IR del epóxido 1 | 21 |

| | | |
|--------|---|----|
| V.1.2. | Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del epóxido 1 | 22 |
| V.2. | Síntesis del epóxido 2,3-difeniloxirano (2)..... | 26 |
| V.2.1. | Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del epóxido 2 | 27 |
| V.2.2. | Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del epóxido 2 | 27 |
| V.3. | Síntesis del epóxido 2-(clorometil)-2-metiloxirano (3) | 31 |
| V.3.1. | Caracterización por RMN de ^1H del epóxido 3 | 31 |
| V.4. | Síntesis del cloruro de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][Cl] (4a) | 32 |
| V.4.1. | Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto 4 | 32 |
| V.4.2. | Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4a | 33 |
| V.5. | Síntesis del hexafluorofosfato de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][PF ₆] (4b) | 37 |
| V.5.1. | Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto 4b | 37 |
| V.5.2. | Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 4b | 38 |
| V.6. | Síntesis del compuesto [(BAIm)AgCl] (5) | 43 |
| V.6.1. | Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto 5 | 43 |
| V.6.2. | Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 5 | 44 |
| V.7. | Síntesis del compuesto [(BAIm)AuCl] (6) | 48 |
| V.7.1. | Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto 6 | 49 |
| V.7.2. | Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto (6)..... | 49 |
| V.8. | Pruebas de catálisis para la adición de CO ₂ | 54 |
| VI. | CONCLUSIONES..... | 63 |
| VII. | REFERENCIAS | 65 |

ÍNDICE DE COMPUESTOS



ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

| | |
|--------------------------|---|
| Δ | Temperatura de reflujo |
| δ | Desplazamiento químico (RMN) |
| μL | Microlitro |
| ν | Frecuencia (IR) |
| π | Enlace pi |
| σ | Enlace sigma |
| Ac | Acetilo |
| [AMIm][Cl] | Cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio |
| ar | Grupo aromático |
| [BAIm][Cl] | Cloruro de 1,3-bisalilimidazolio |
| [BAIm][PF ₆] | Hexafluorofosfato de 1,3-bisalilimidazolio |
| cc | Cromatografía en columna |
| ccf | Cromatografía en capa fina |
| d | Señal doble (RMN) |
| dd | Señal doble de doble (RMN) |
| ddt | Señal doble de dobles de triples (RMN) |
| Et | Grupo etilo |
| EAN | Nitrato de etilamonio |
| Epox | Epóxido |
| f | Banda fuerte (IR) |
| gHMBC | Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés) |
| gHSQC | Gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés) |
| h | Hora |
| Hz | Hertz |
| IR | Infrarrojo |
| IL | Ionic liquid (siglas en inglés) |
| M | Metal |
| m | Multiplete (RMN) |
| <i>m</i> CPBA | Ácido metacloroperbenzónico |

| | |
|------|---|
| Me | Grupo metilo |
| mg | Miligramo |
| MHz | Megahertz |
| min | Minuto |
| mL | Mililitro |
| mmol | Milimol |
| NHC | Carbeno N-heterocíclico |
| OH | Grupo hidroxilo |
| p | Presión |
| Ph | Grupo fenilo |
| PM | Peso molecular |
| ppm | Parte por millón |
| psi | Pounds-force per square inch (siglas en inglés) |
| R | Grupo alquilo |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| s | Señal simple (RMN) |
| t | Tiempo, señal triple (RMN) |
| t.a. | Temperatura ambiente |
| T | Temperatura |

I. INTRODUCCIÓN

El dióxido de carbono es el residuo más abundante generado por las actividades antropogénicas y es uno de los principales causantes del efecto invernadero y del calentamiento global. En la actualidad la concentración en la atmósfera de este gas aumenta de manera significativa. En 2017, de acuerdo con la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration por sus siglas en inglés) y la sociedad meteorológica americana, la concentración de dióxido de carbono atmosférico global fue de 405.0 ± 0.1 ppm, la cantidad más alta medida en el registro climático mundial de los últimos 38 años y en los registros creados a partir de muestras de núcleos de hielo de hace 800,000 años [1]. La presencia de este gas en la atmósfera no solo tiene como consecuencia un aumento en el efecto invernadero sino que también parte del dióxido de carbono antropogénico es absorbido por los suelos, océanos y otros cuerpos acuáticos, provocando su acidificación [2].

En la actualidad se han buscado distintos métodos para frenar este aumento excesivo de las concentraciones de este gas. Uno de los diversos métodos propuestos es usar al CO_2 como fuente de carbono y que sea reutilizable para obtener productos de interés para la industria química tales como metanol, urea, ácidos carboxílicos y carbonatos cíclicos [3].

Dado a que el átomo de carbono en la molécula de CO_2 se encuentra en su estado de oxidación más alto y presenta un bajo nivel energético, el dióxido de carbono se ha considerado como una molécula altamente estable y prácticamente inerte [4]. Por lo que para que el CO_2 , sea usado como materia prima en reacciones se requieren altos niveles de energía para su transformación. Una de las alternativas para disminuir la energía de activación de este compuesto es la utilización de catalizadores tales como metales de transición o una variedad de líquidos iónicos.

El acoplamiento de CO_2 con epóxidos ha sido de gran interés para la producción de carbonatos y policarbonatos, ya que desde la década de los 50's se descubrió que estos productos tienen una potencial aplicación como electrolitos en baterías, así como materia prima para la preparación de diversos productos químicos

y polímeros. Uno de los ejemplos más claros y útiles de la adición de CO₂ con epóxidos es la reacción entre el óxido de etileno y dióxido de carbono para la obtención industrial del carbonato de etileno, ya que esta ruta de síntesis se ha presentado como la más sustentable, económica y viable para su obtención [5].

Existe un sinfín de catalizadores utilizados para este tipo de reacciones, entre los más comunes se encuentran diversos tipos de sales como pueden ser de amonio o fosfonio y compuestos organometálicos como lo son los reactivos de Grignard [6]. El uso de líquidos iónicos como catalizadores presenta una ventaja económica, ecológica y no tóxica sobre los catalizadores anteriormente mencionados, ya que los líquidos iónicos al presentar una presión de vapor casi despreciable y tener altos puntos de ebullición, se vuelven catalizadores fácilmente recuperables por simple evaporación a vacío, además de presentar una ventaja en términos de que no es necesaria la utilización de metales dentro de la reacción.

II. ANTECEDENTES

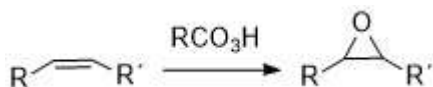
II.1. Epóxidos

Un epóxido se define como un éter cíclico de tres miembros. Su estructura básica contiene un átomo de oxígeno adyacente a dos átomos de carbono. El epóxido más simple es el óxido de etileno comúnmente conocido como oxirano (figura II.1.), de ahí que los epóxidos también sean llamados oxiranos [7], este compuesto es de los epóxidos más importantes económicamente hablando y es sintetizado a partir de la oxidación del etileno sobre un catalizador de plata. El óxido de etileno es utilizado en la fabricación de fumigantes, anticongelantes y para obtención de etilenglicol.



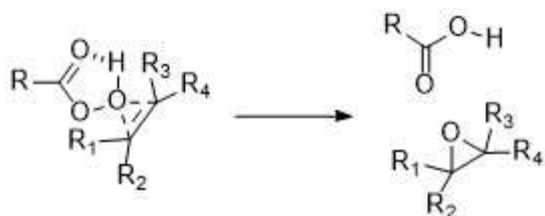
Figura II.1. Estructura del óxido de etileno.

La mayoría de los epóxidos se obtienen más comúnmente por la oxidación de alquenos usando peroxiácidos (RCO_3H), esta reacción es conocida como reacción de Prilezhaev [8] (esquema II.1.).



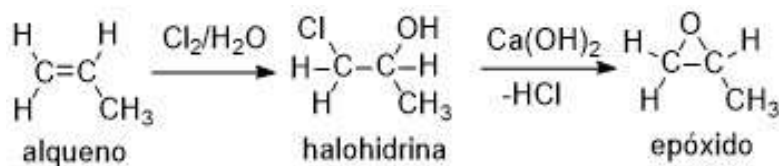
Esquema II.1 Esquema general de la epoxidación de Prilezhaev.

Esta reacción se lleva a cabo fácilmente de manera concertada debido a que el oxígeno del peroxiácido actúa como electrófilo y el alqueno como nucleófilo este mecanismo es comúnmente conocido como mecanismo de mariposa [9] (esquema II.2.).



Esquema II.2. Mecanismo de mariposa para epoxidación de alquenos.

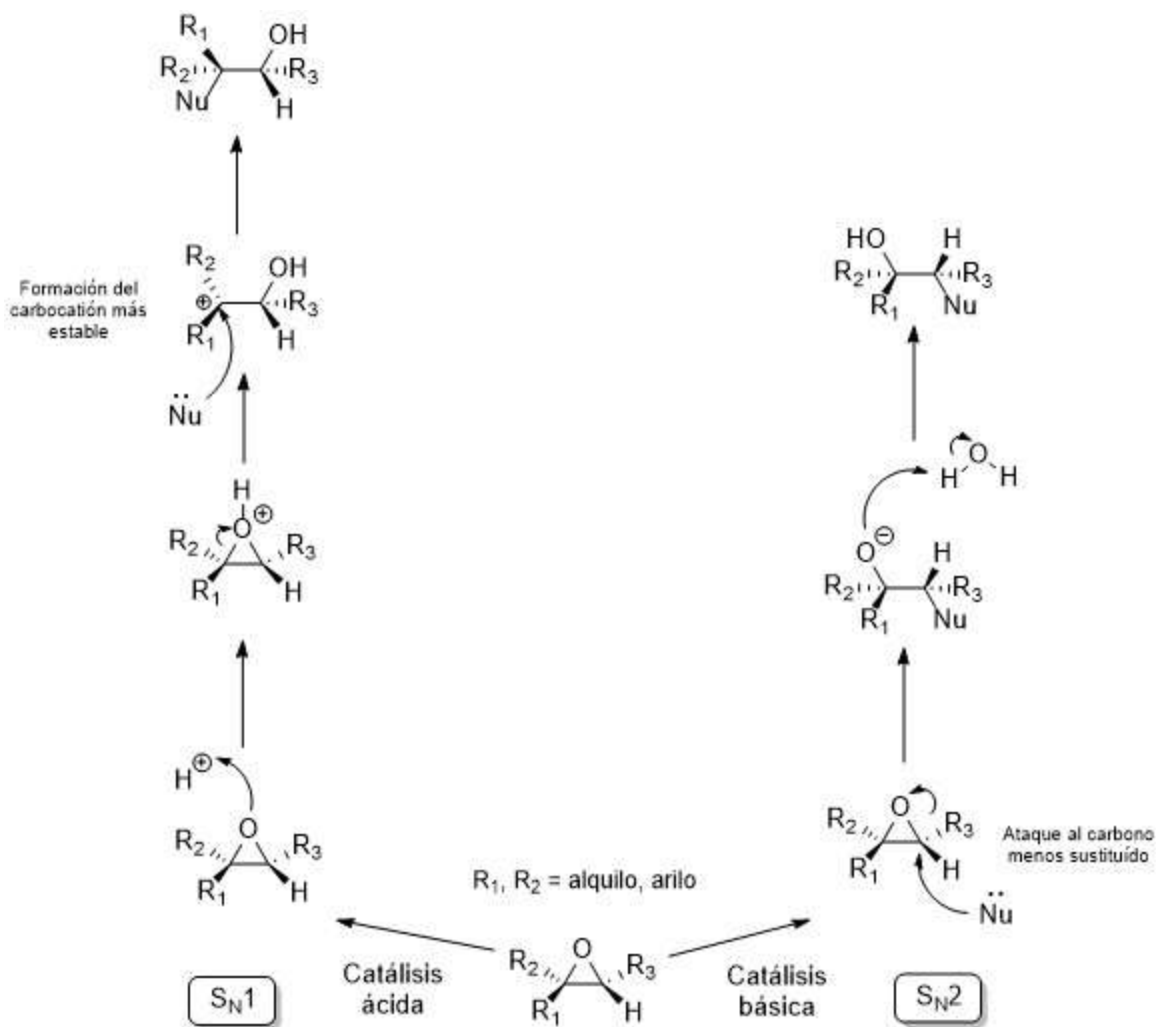
Sin embargo, existen otras rutas de síntesis que consisten en dos pasos, en primer lugar el alqueno es transformado en una halohidrina y en un segundo paso con ayuda de una base se elimina el hidrácido correspondiente dando como producto el epóxido deseado (esquema II.3.). Este método es utilizado para sintetizar el óxido de propileno.



Esquema II.3. Síntesis de epóxidos vía generación de halohidrinas.

Debido a que los ángulos de enlace del anillo de tres miembros del epóxido son cercanos a los 60°, éste se encuentra altamente tensionado, por tal motivo los epóxidos son mucho más reactivos que la mayoría de los éteres. Los epóxidos presentan fácilmente aperturas de anillos frente a una gran cantidad de reactivos, especialmente frente a nucleófilos y pueden presentar reacciones de hidrólisis catalizada por ácidos o bases (Esquema II.4.).

Bajo condiciones de catálisis ácida, el oxígeno del anillo de epóxido se protona, posteriormente el nucleófilo ataca en posición contraria al oxígeno al carbono más sustituido, de tal forma que exista la formación del carbocatión más estable llevándose a cabo un mecanismo de tipo S_N1. En condiciones de catálisis básica el nucleófilo ataca al carbono menos sustituido y se lleva a cabo una reacción de sustitución de tipo S_N2, los productos de ambos mecanismo quedarán en posición anti con respecto del grupo hidroxilo y el nucleófilo añadido, sin embargo la posición de los sustituyentes cambiará [10].



Esquema II.4. Apertura de epóxidos vía catálisis ácida y básica.

II.2. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (IL) son sales compuestas por un catión orgánico y un anión inorgánico, las cuales son líquidas a temperatura ambiente e incluso por debajo de ella. Este tipo de compuestos han sido ampliamente utilizados como disolventes a baja presión e incluso como catalizadores dentro de la industria química. Actualmente existe una amplia variedad de líquidos iónicos debido a la versatilidad de combinaciones entre aniones y cationes, algunas de las especies catiónicas más comunes encontramos los alquilamonio, alquilfosfonio, *N*-alquilpiridinio y *N,N'*-alquilimidazolio. Y dentro de los aniones inorgánicos podemos

mencionar a los halogenuros, el tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, triflato, triflimida y dicianimida entre otros (figura II.2.) [11].

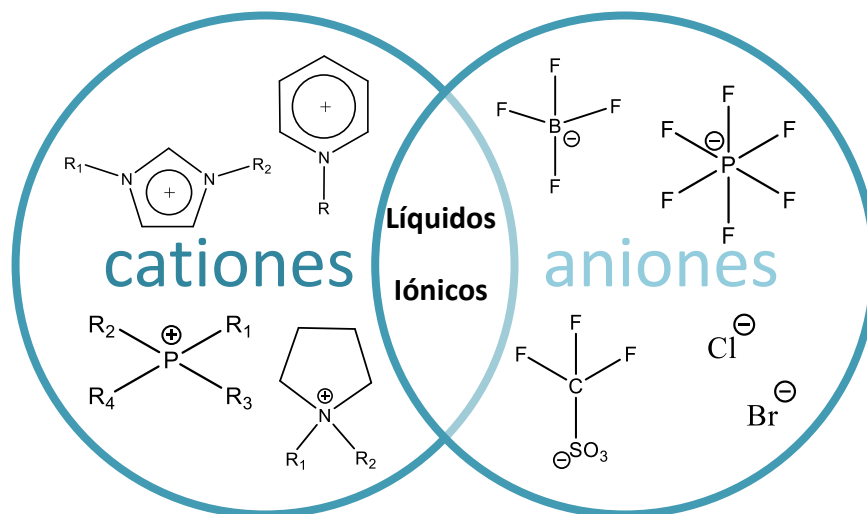


Figura II.2. Ejemplos de aniones y cationes para la formación de líquidos iónicos.

El primer líquido iónico sintetizado fue el nitrato de etilamonio reportado en 1914 por Paul Walden, $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ (figura II.3.), el cual tenía un punto de fusión de 12°C . No fue hasta treinta años después que un líquido iónico compuesto de un catión alquilopiridino con un anión tetracloroaluminato líquido iónico fue descubierto [12].

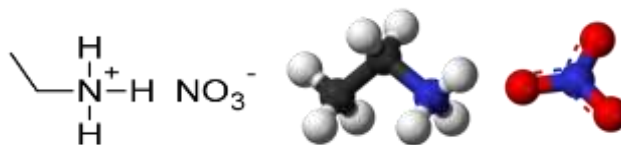


Figura II.3 Estructura del nitrato de etilamonio (EAN).

II.3. Aplicaciones

Los líquidos iónicos presentan una amplia gama de propiedades físicas y químicas dependiendo del anión que contengan y uno de sus primeros usos fue dentro de la química sintética como disolventes ya que son altamente polares y no

son solubles en otro tipo de disolventes orgánicos. Su uso como disolventes radica en que son tomados como una alternativa en sistemas no acuosos.

Algunas propiedades generales por las cuales los líquidos iónicos son considerados como otra forma de disolvente en comparación a los usados comúnmente son:

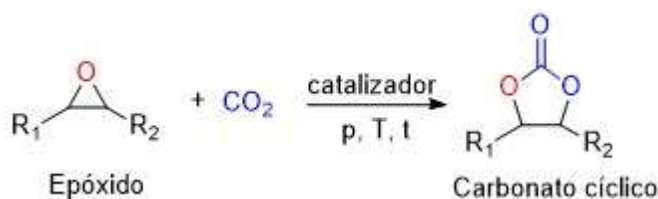
- Presentan una presión de vapor despreciable por lo tanto no son evaporables, esto significa una gran ventaja para el medio ambiente ya que en comparación con otros disolventes comunes no se volatilizan dentro de la atmósfera y esto disminuye la contaminación, de ahí que los IL sean ampliamente utilizados dentro de la llamada “química verde” [13].
- Pueden utilizarse dentro de la síntesis por microondas ya que al no poder ser volatilizados no existen aumentos repentinos de presión y sus características dipolares presentan una rápida excitación, por lo tanto, se requieren tiempos de reacción mucho más cortos.
- Pueden disolver muchos complejos metálicos, compuestos orgánicos y gases.

Recientemente se ha demostrado que los líquidos iónicos tienen un gran potencial como catalizadores dentro de diversos tipos de reacciones. Dentro de la catálisis tanto homogénea como heterogénea encontramos diversos tipos de ventajas y desventajas, normalmente la catálisis homogénea presenta una mayor actividad mientras que en la catálisis heterogénea es mucho más fácil separar el o los productos esperados y recuperar el catalizador para poder ser reutilizado. El uso de líquidos iónicos como catalizadores busca combinar las ventajas de ambos sistemas [14].

II.4. Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono

En 1883 Nemirowsky reportó la producción del carbonato de etileno a través de la reacción de fosgeno, un gas altamente tóxico, y etilenglicol. A partir de este

descubrimiento se han utilizado diversas fuentes de carbono como el dimetil carbonato, la urea, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono frente a dioles para la producción de carbonatos cíclicos sin embargo, la obtención de este tipo de carbonatos a través de la condensación del dióxido de carbono y epóxidos es una idea relativamente nueva (esquema II.5.). Actualmente este método de síntesis es altamente investigado y en los últimos diecisiete años ha sido publicado un gran número de avances sobre este tema [15].



Esquema II.5. Síntesis de carbonatos cíclicos con dióxido de carbono vía catálisis.

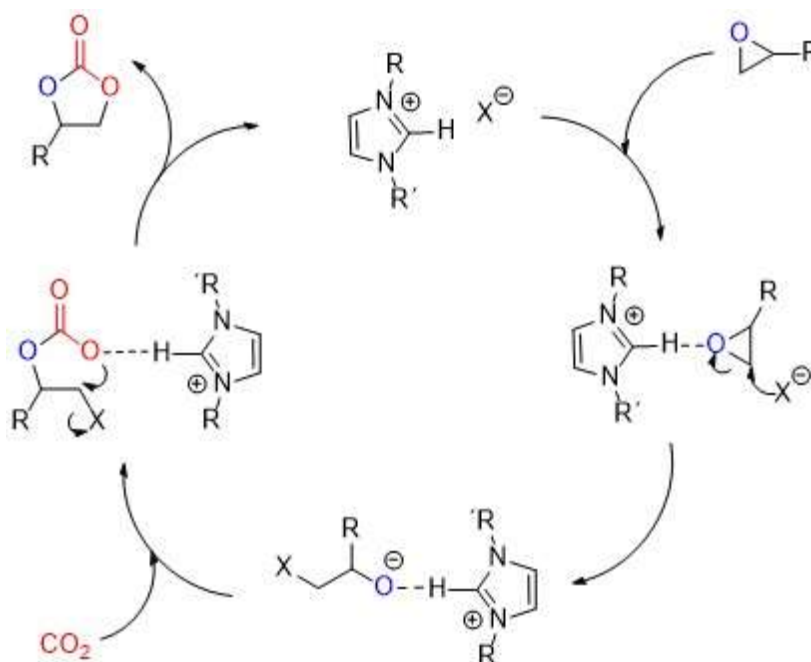
Uno de los principales problemas para la obtención de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos es que a menudo se necesitan altas temperaturas y altas presiones de CO₂ para que la conversión del epóxido sea favorable y se alcancen rendimientos satisfactorios, por ello se han probado varios tipos de catalizadores para optimizar las condiciones de reacción. Comúnmente estos catalizadores consisten en una combinación de ácidos de Lewis y nucleófilos, Como una primera opción de catalizadores fueron probados una serie de haluros metálicos como ZnBr₂, CoCl₂, así como los óxidos metálicos, la sílica modificada y las zeolitas, muchos de estos en combinación con un nucleófilo. Posteriormente como una segunda generación de catalizadores fueron utilizados los complejos metálicos derivados de porfirinas y los compuestos tipo Salen en combinación con metales como Al(III), Cr(II) y Co(II) [16].

Debido a los problemas de utilizar de complejos metálicos como catalizadores se han implementado catalizadores libres de metales, este tipo de catalizadores en comparación con los catalizadores metálicos presentan una serie de ventajas como la relación costo/beneficio, su disponibilidad y el presentar una menor toxicidad para

el ser humano y para el medio ambiente. Dentro de este tipo de catalizadores encontramos a las sales de amonio, las sales de fosfonio y las sales de imidazolio como las presentadas en este trabajo. Todas estas sales generalmente trabajan en altos rangos de temperatura ($>100^{\circ}\text{C}$) y presión (>20 bar).

El uso de compuestos derivados de sales de imidazolio como catalizadores fue reportado por primera vez en el 2002 por Peng y Deng usando el 1-butil-3-metilimidazolio [BMIm][BF₄] [16] y el [BMIm] con sales de haluro [18].

El mecanismo por el cual los líquidos iónicos actúan como catalizadores es a través del protón que se encuentra en la posición C² del anillo de imidazolio, este protón forma un enlace por puente de hidrógeno con el oxígeno en el anillo del epóxido facilitando el ataque nucleofílico y la apertura del anillo durante el ciclo catalítico [19].



Esquema II.6. Mecanismo general de reacción para la síntesis de carbonatos catalizada por líquidos iónicos.

II.5. Carbenos N-heterocíclicos (NHC)

Los carbenos son compuestos neutros que contienen en su estructura central un átomo de carbono con hibridación sp^2 , que contiene seis electrones en su capa de valencia y dos electrones no compartidos, suelen representarse con una fórmula general de R^1R^2C : [20]. Los carbenos se clasifican como singuletes (carbenos de Fischer) o tripletes (carbenos de Schrock) dependiendo de su estructura electrónica (Figura II.4.).

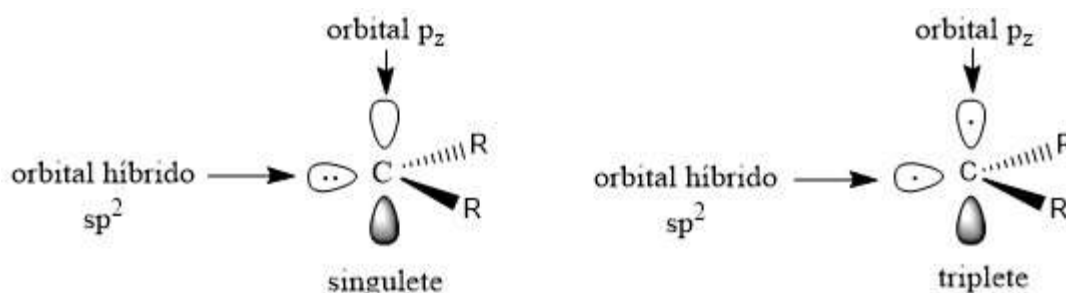


Figura II.4. Representación de los carbenos de espín singulete y espín triplete.

Los carbenos N-heterocíclicos (NHC) son un tipo de carbenos que fueron introducidos en la química organometálica en 1964 por Fischer [21], estos compuestos han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades electrónicas y estéricas, las cuales favorecen su coordinación a metales de transición dando lugar a una amplia variedad de NHC simétricos y asimétricos (Figura II.5.2.).

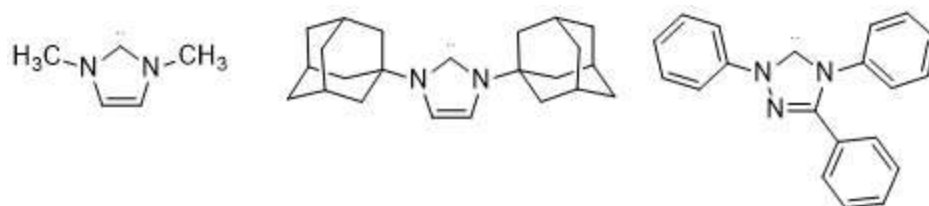


Figura II.5. Ejemplos de carbenos N-heterocíclicos.

Debido a que los NHC presentan propiedades de σ -donadores de electrones han sido ampliamente utilizados como ligantes a metales de transición [22]. Los complejos de carbenos NHC con metales de transición como lo son Ru(IV), Ag(I), Ir(IV), Au(I), Ni(II), Pd(IV), entre otros son altamente estables y poseen diversas

propiedades dependiendo del metal al cual sean coordinados. Muchos de estos compuestos organometálicos son ampliamente utilizados como catalizadores en síntesis orgánica para la formación de enlaces C-C y muchos otros presentan un gran potencial para optimizar procesos catalíticos [23].

Con base a los antecedentes, este trabajo se centra en el estudio de los líquidos iónicos, específicamente sales de imidazolio, como potenciales catalizadores en reacciones de adición de CO₂ a epóxidos para la formación de carbonatos cíclicos, bajo condiciones suaves de reacción. Asimismo se estudia la reactividad de las sales cuaternarias de imidazolio con compuestos de Ag(I) y Au(I) para la síntesis de carbenos N-heterocíclicos.

III. OBJETIVOS

III.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar líquidos iónicos como precursores de carbenos N-heterocíclicos de Ag y Au, así como evaluar la actividad catalítica de las sales de imidazolio en reacciones de adición de dióxido de carbono a epóxidos para la formación de carbonatos cíclicos.

III.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar a los epóxidos 2-(4-clorometil)feniloxirano (**1**), 2,3-difeniloxirano (**2**) y 2-(clorometil)-2-metiloxirano (**3**) a partir de la reacción entre los alquenos correspondientes y ácido *meta*-cloroperbenzóico.
2. Sintetizar a los líquidos iónicos cloruro de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][Cl] (**4a**) a partir de imidazol y cloruro de alilo.
3. Llevar a cabo la reacción de cambio de contraion del compuesto [BAIm][Cl] (**4a**) en presencia de KPF_6 para la formación del hexafluorofostato de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][PF₆] (**4b**).
4. Sintetizar a los carbenos [(BAIm)AgCl] (**5**) empleando Ag₂O como fuente Ag(I) y al compuesto [(BAIm)AuCl] (**6**) mediante una reacción de transmetalación, a partir de **5** y el compuesto [Au(SMe₂)Cl].
5. Evaluar a los líquidos iónicos cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio [AMIm][Cl] [24] y cloruro de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][Cl] (**4a**) como potenciales catalizadores en reacciones de adición de CO₂ empleando a los epóxidos sintetizados para la formación de carbonatos cíclicos.
6. Caracterizar en solución a los compuestos mediante técnicas de IR y RMN ¹H y ¹³C.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1. Materiales y reactivos

Todas las reacciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Todo el material de vidrio y cánulas se usaron en condiciones anhidras, por lo que estas se secaron previamente en una estufa a temperatura de 110 °C en un lapso de doce horas. Todos los disolventes se evaporaron a presión reducida usando una línea doble de vacío y nitrógeno.

Todos los disolventes utilizados durante este proyecto, CH₂Cl₂, hexano, CHCl₃, CH₃CN, se secaron y se purificaron previamente utilizando las metodologías descritas en la literatura [25]. El diclorometano y el hexano se secaron con hidruro de calcio y el cloroformo y el acetonitrilo se secaron con pentóxido de fosforo.

Todos los reactivos utilizados fueron en grado reactivo marca Aldrich y se usaron con previa purificación.

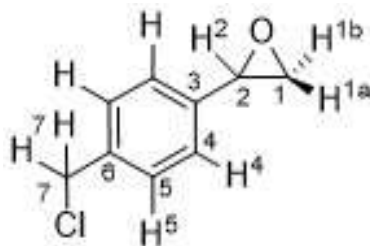
Las reacciones de catálisis se realizaron en un tubo de presión Fischer-Porter.

Los productos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas convencionales como la espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

Los espectros de Infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrometro GX Perkin Elmer FT-IR system. Los experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) para los núcleos ¹H (400 MHz), ¹³C{¹H} (100 MHz), ³¹P (162 MHz) y ¹⁹F (374 MHz) se obtuvieron en un equipo Bruker 400 MHz, utilizando como disolventes CDCl₃ o acetona-d₆ a temperatura ambiente.

IV.2. Síntesis de compuestos

IV.2.1. Síntesis del epóxido 2-(4-clorometil)feniloxirano (1)



En un matraz bola de 100 mL se colocaron 0.200 g (1.31 mmol) de *para*-clorovinilbenceno a 0 °C y se disolvieron en 5 mL de CH₂Cl₂. Posteriormente se agregaron directamente a la solución 0.4522 g (2.62 mmol) de ácido *meta*-cloroperbenzoico (*m*CPBA). La reacción transcurrió por 24 h a temperatura ambiente y una vez concluido el tiempo de reacción se realizaron lavados con una solución 1 M de KOH (5x5 mL). La fase orgánica fue secada con CaCl₂anhidro y el disolvente fue evaporado a vacío. El producto obtenido se observó como un líquido amarillo que fue llevado a purificación en columna utilizando gel de sílice como soporte y hexano como eluyente. El producto final se obtuvo en forma de un líquido incoloro en un rendimiento del 68 % (0.150 g).

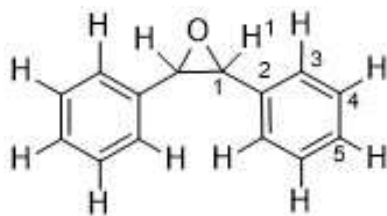
Datos espectroscópicos:

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.36 (2 H, AA', H⁵), 7.27 (2 H, BB', H⁴), 4.61 (2 H, s, H⁷), 3.86 (1 H, dd, ³J_{H-1H}= 4.04, ³J_{H-1H}= 2.57 Hz) H²), 3.15 (1 H, dd, ²J_{H-1H}= 5.51, ³J_{H-1H}= 4.07 H^{1b}), 2.78 (1 H, dd, ²J_{H-1H}= 5.51, ³J_{H-1H}= 2.55 H^{1a}).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 138.1 (C³) 137.6 (C⁶) 128.9 (C⁵) 126.0 (C⁴) 52.1 (C²) 51.3 (C¹) 46.0 (C⁷).

IR (Csl) ν (cm⁻¹): 3165-2801 (f, C-H_{ar}), 1424 (f, C-Cl), 1270 (f, C-O-C_{epóxido}) 870 (f, C-O-C_{epóxido}). 879-676 (f, C=C).

IV.2.2. Síntesis del epóxido 2,3-difeniloxirano (2)



En un matraz bola de 100 mL se colocaron 0.200 g (1.02 mmol) de *trans*-stilbena a 0 °C y se disolvieron en 5 mL de CH₂Cl₂, posteriormente se agregaron directamente a la solución 0.765 g (4.44 mmol) del ácido *meta*-cloroperbenzoico (*m*CPBA). La reacción transcurrió por 24 h a temperatura ambiente y una vez concluido el tiempo de reacción se realizaron lavados con una solución 1 M de KOH (5x5 mL), la fase orgánica fue secada con CaCl₂anhidro y el disolvente fue evaporado a vacío. El producto obtenido se observó como un sólido amarillo que posteriormente se llevó a purificación en columna utilizando gel de sílice como soporte y una mezcla hexano/acetato de etilo en una proporción (9:1). El producto final se obtuvo de en forma de un sólido blanco cristalino en un rendimiento del 16 % (0.017 g).

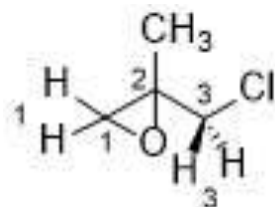
Datos espectroscópicos:

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.36 (10 H, m, H^{ar}), 3.87 (2 H, s, H¹).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 137.1 (C²), 128.5 (C⁵), 128.3 (C⁴), 125.7 (C³), 62.9 (C¹).

IR (Csl) ν (cm⁻¹): 3144-2880 (m, st C-H^{ar}), 1453(f, C-C_{ar}), 1282 (m, C-O-C_{epóxido}), 874 (m, C-O-C_{epóxido}), 781-645 (f, C=C_{ar}).

IV.2.3. Síntesis del epóxido 2-(clorometil)-2-metiloxirano (3)

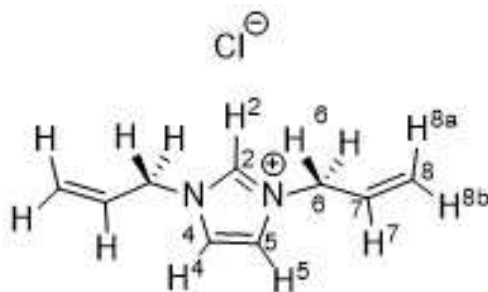


En un matraz bola de 100 mL se colocaron 0.200 g (2.21 mmol) de 3-cloro-2-metil-1-propeno a 0 °C y se disolvieron en 5 mL de CH₂Cl₂, posteriormente se agregaron directamente a la solución 0.762 g (4.42 mmol) del ácido *meta*-cloroperbenzoico (mCPBA). La reacción transcurrió por 24 h a temperatura ambiente y una vez concluido el tiempo de reacción se realizaron lavados con una solución 1 M de KOH (5x5 mL). La fase orgánica fue secada con CaCl₂anhidro y el disolvente fue evaporado a vacío. El producto final se obtuvo en forma de un sólido amarillo; sin embargo, al intentar purificarlo por cromatografía en columna se descompuso por completo por lo que no fue posible llevar a cabo su purificación y caracterización estructural. Fue posible obtener el espectro de RMN de ¹H de la mezcla de reacción donde se observan las señales correspondientes al compuesto, por lo que se tiene evidencia de su formación.

Datos espectroscópicos:

RMN de ¹H (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 3.54 (2 H, d, ²J¹H-¹H= 11.64 Hz, H³), 2.80 (2H, d, H¹, ²J¹H-¹H= 4.66 Hz), 1.41 (3 H, s, CH₃).

IV.2.4. Síntesis del cloruro de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][Cl] (4a)



Un matraz Schlenk de 100 mL provisto de una barra de agitación se colocó en baño de hielo, posteriormente manteniendo atmósfera inerte se agregaron 1.409 g (58.76 mmol) de hidruro de sodio disueltos en 15 mL de CH₃CN y se agregó 1 g (14.69 mmol) de imidazol, la mezcla se puso en agitación a 0°C durante 30 min, finalizado este tiempo se continuó con la agitación por 2 h a temperatura ambiente. Concluido este tiempo se agregaron 2.394 mL (29.30 mmol) de cloruro de alilo y se llevó a temperatura de reflujo por 16 h. Al finalizar el tiempo de reacción la mezcla se filtró a vacío y se recuperó la fase líquida de color naranja oscuro. El disolvente fue evaporado a presión reducida, el producto se disolvió en 10 mL de THF observándose la formación de una fase de color naranja-rojizo, el sobrenadante fue retirado obteniéndose así un líquido viscoso de color café-rojizo al cual se le realizaron lavados con THF y fue llevado a evaporación a vacío obteniéndose así el compuesto deseado en un rendimiento del 45 % (1.230 g).

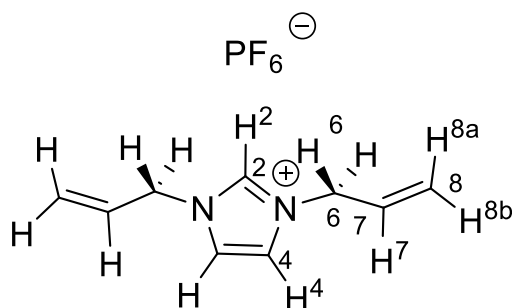
Datos espectroscópicos:

RMN ¹H(CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 10.96 (1 H, s, H²), 7.26 (1 H, s, H⁴), 7.25 (1 H, s, H⁵), 6.02 (1H, ddt, H⁷, ³J¹_{H-¹H}=16.63, ³J¹_{H-¹H}=10.03 Hz, ³J¹_{H-¹H}=6.46 Hz), 5.49 (1H, d, H^{8a}, ³J¹_{H-¹H}=3.58 Hz), 5.45 (d, H^{8b}, ³J¹_{H-¹H}=2.03 Hz), 5.03 (2H, dt, H⁶, ³J¹_{H-¹H}=6.45 Hz).

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 138.5 (C²), 130.0 (C⁸), 122.9 (C^{4,5}), 121.6 (C⁷) 52.4 (C⁶).

IR (Csl) ν (cm⁻¹): 3144 (f, st=C-H), 3085 (f, st C-H^{ar}), 1658 (d, N⁺=C), 995 (m, C=CH₂) 912 (m, C=CH).

IV.2.5. Síntesis del hexafluorofosfato de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][PF₆] (4b)



En un matraz bola de 100 mL provisto de una barra magnética se colocaron 0.104 g (0.56 mmol) del ligante [BAIm][Cl] (**4a**) con 0.254 g (1.35 mmol) de KPF₆ y se llevó a agitación a temperatura ambiente en 10 mL de H₂O por 2 h. Al término de la reacción se realizaron extracciones con CH₂Cl₂ (3x3 mL), la fase orgánica se secó con CaCl₂ anhidro, se filtró y el disolvente se evaporó a vacío. El producto final se observó como un líquido viscoso de color naranja que corresponde al compuesto [BAIm][PF₆] (**7**) en un rendimiento del 71 % (0.118 g).

Datos espectroscópicos:

RMN ¹H (acetona-d₆, 400 MHz) δ (ppm): 9.04 (1 H, s, H²), 7.73 (1 H, s, H⁴) 6.13 (1H, m, H⁷), 5.45 (1H, dd, H^{8a}, ³J_{H-¹H}=15.58 Hz, ²J_{H-¹H}=1.12 Hz), 5.41 (1H, dd, H^{8b}, ³J_{H-¹H}=10.08 Hz, ²J_{H-¹H}=1.04 Hz) 4.99 (2H, dt, H⁶, ³J_{H-¹H}=6.19 Hz).

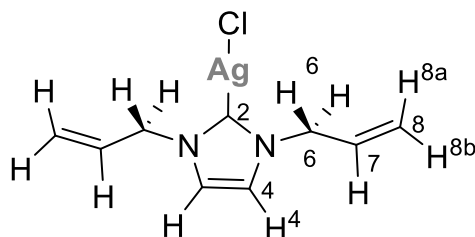
RMN ¹³C{¹H} (acetona-d₆, 100 MHz) δ (ppm): 136.1 (C²), 120.9 (C⁸), 122.9 (C⁴) 131.1 (C⁷), 51.7 (C⁶).

RMN ¹⁹F{¹H} (acetona-d₆, 374 MHz) δ (ppm): -72.34 (6 F, d, PF₆).

RMN ³¹P{¹H} (acetona-d₆, 162 MHz) δ (ppm): -144.31 (1 P, sept, PF₆).

IR (Csl) ν (cm⁻¹): 3141 (f, st, =C-H^{ar}), 3085 (f, st C-H^{ar}), 1732 (d, N⁺=C), 1646 (m, C=C) 1566 (m, C=N), 995 (m, C=CH₂), 912 (m, C=CH), 836 (f, PF₆).

IV.2.6. Síntesis del compuesto [(BAIm)AgCl] (5)



En un matraz bola de 100 mL provisto de una barra magnética se colocaron 0.03 g (0.164 mmol) del ligante [BAIm][Cl] (**4a**) con 0.019 g (0.08 mmol) de Ag₂O y se llevó a agitación a temperatura de reflujo en 7 mL de CH₂Cl₂ por 5 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y el disolvente se evaporó a vacío. El producto final se observó como un líquido café que corresponde al compuesto [(BAIm)AgCl] (**5**) en un rendimiento del 92 % (0.044 g).

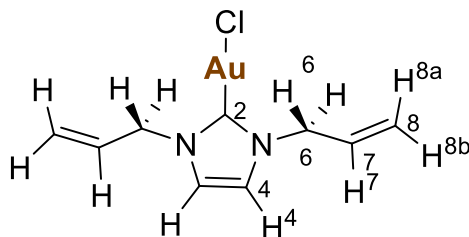
Datos espectroscópicos:

RMN ¹H(CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 7.00 (2H, H⁴, s), 5.94 (1H, ddt, H⁷, ³J¹_{H-1}^H=16.18, ³J¹_{H-1}^H=10.27, ³J¹_{H-1}^H=5.90 Hz), 5.33 (1H, dd, H^{8a}, ³J¹_{H-1}^H=10.23 Hz, ²J¹_{H-1}^H=0.74 Hz), 5.23 (1H, dd, H^{8b}, ³J¹_{H-1}^H=17.04 Hz, ²J¹_{H-1}^H=0.74 Hz), 4.71 (2H, dt, H⁶, ³J¹_{H-1}^H=4.55 Hz, ³J¹_{H-1}^H=1.35 Hz).

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 180.1 (C²), 132.6 (C⁷), 121.3 (C⁴), 119.9 (C⁸), 54.4 (C⁶).

IR (Csl) ν (cm⁻¹): 3159 (f, st, N-CH₂), 2928 (f, st =C-H), 1563 (d, N=C), 995 (m, C=CH₂) 932 (m, C=CH).

IV.2.7. Síntesis del compuesto [(BAIm)AuCl] (6)



En un matraz bola de 100 mL provisto de una barra magnética se colocaron 0.044 g (0.151 mmol) de [(BAIm)AgCl] (5) con 0.021 g (0.071 mmol) del compuestos [Au(SMe₂)Cl] y se llevó a agitación a 0° C en 6 mL de CH₂Cl₂ por 6 h. Al término de la reacción la solución se percoló en celita y el disolvente se evaporó a vacío. El producto final se observó como un sólido café que corresponde al compuesto [(BAIm)AuCl] (6) en un rendimiento del 76 % (0.044 g).

Datos espectroscópicos:

RMN ¹H(CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): 6.96 (2 H, H⁴, s) 5.96 (1H, ddt, H⁷, ³J¹_{H-¹H}=16.30, ³J¹_{H-¹H}=10.22, ³J¹_{H-¹H}=6.01 Hz), 5.33 (1H, dd, H^{8a}, ³J¹_{H-¹H}=10.23 Hz, ²J¹_{H-¹H}=0.90 Hz), 5.26 (1H, dd, H^{8b}, ³J¹_{H-¹H}=17.03 Hz, ²J¹_{H-¹H}=0.79 Hz) 4.82 (2H, dt, H⁶, ³J¹_{H-¹H}=6.42 Hz).

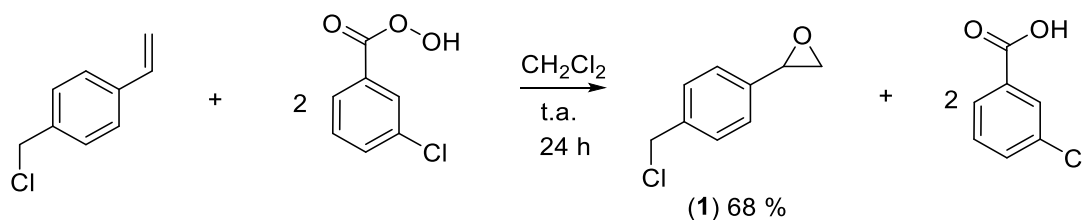
RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 100 MHz) δ (ppm): 171.5 (C²), 132.1 (C⁷), 120.7 (C⁴), 120.1 (C⁸), 54.0 (C⁶).

IR (Csl) ν (cm⁻¹): 3188 (f, st, N-CH₂), 3018 (f, st =C-H), 1667 (m, C=C), 1562 (d, N=C), 998 (m, C=CH₂), 935 (m, C=CH).

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1. Síntesis del epóxido 2-(4-clorometil)fenil)oxirano (1)

La reacción entre *para*-clorovinilbenceno y el ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*CPBA) se realizó en una relación estequiométrica 1:2 en CH₂Cl₂ inicialmente a 0°C y posteriormente la reacción transcurrió a temperatura ambiente durante 24 horas como se muestra en el esquema V.1 lo que permitió sintetizar al compuesto 2-(4-clorometil)fenil)oxirano (1) en mezcla en forma de un líquido amarillo, su posterior purificación permitió obtenerlo como un líquido incoloro en un 68% de rendimiento.



Esquema V.1. Síntesis del epóxido 1.

V.1.1. Caracterización por espectroscopia de IR del epóxido 1

En la figura V.1 se muestra el espectro de IR del compuesto 1. Se pueden observar las bandas vibracionales de los enlaces C-H pertenecientes al anillo aromático en un rango de 3165 a 2801 cm⁻¹. Así mismo, se pueden observar en el rango de 1425 y 1384 cm⁻¹ se pueden observar las bandas del enlace C-Cl. En 1270 cm⁻¹ se puede observar la banda de estiramiento perteneciente al anillo del epóxido y en 870 cm⁻¹ la banda de deformación asimétrica del anillo, y las bandas de deformación para los enlaces dobles C=C del anillo aromático en un rango de 879 a 675 cm⁻¹.

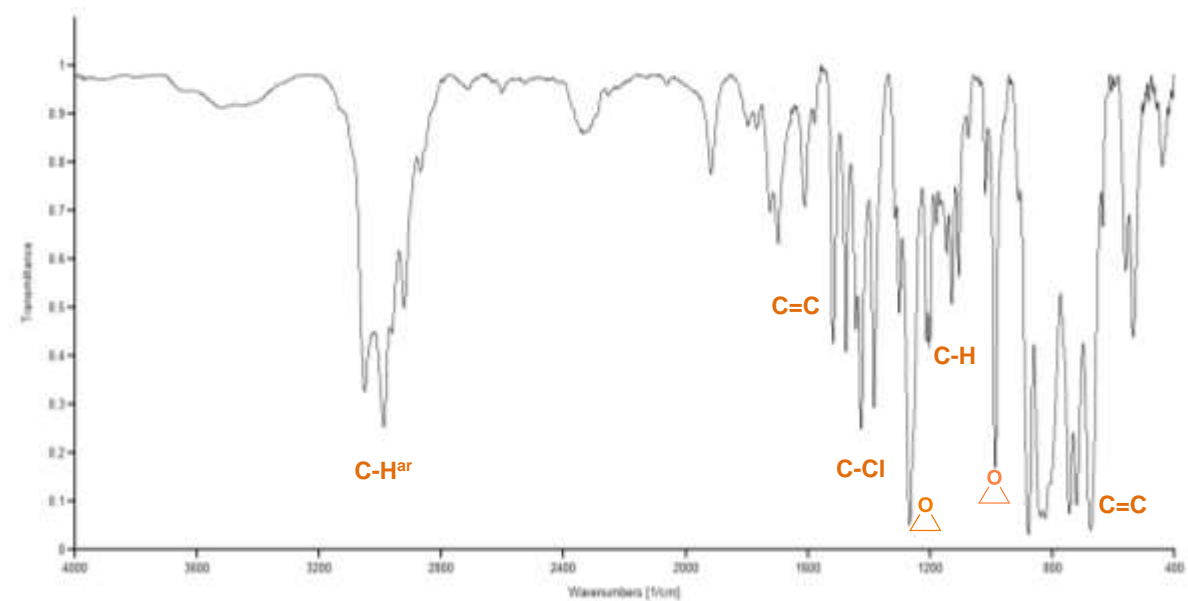


Figura V.1. Espectro de infrarrojo del compuesto **1**, en película de Csl a t.a.

V.1.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del epóxido **1**

En el espectro de RMN de ^1H (Figura V.2) del compuesto **1** se observa un sistema AA'BB' dos señales múltiples en 7.36 ppm perteneciente a H^4 y en 7.27 ppm que corresponde a H^5 del anillo aromático. Una señal simple en 4.61 ppm perteneciente a los protones equivalentes H^7 del metileno que está unido a cloro, posteriormente observa una señal doble de dobles en 3.86 ppm que corresponde al protón H^2 y dos señales dobles de dobles pertenecientes a los protones H^{1b} y H^{1a} del epóxido en 3.15 ppm y 2.78 ppm respectivamente.

La asignación de las señales de RMN de ^1H fue verificada mediante ayuda del experimento de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H (figura V.3), donde se observa la correlación de la señal de los protones H^5 en 7.28 ppm con los protones H^7 en 4.58 ppm. También se observan las correlaciones de la señal de H^2 en 3.86 ppm con los protones H^{1b} y H^{1a} del epóxido en 3.15 ppm y 2.78 ppm respectivamente.

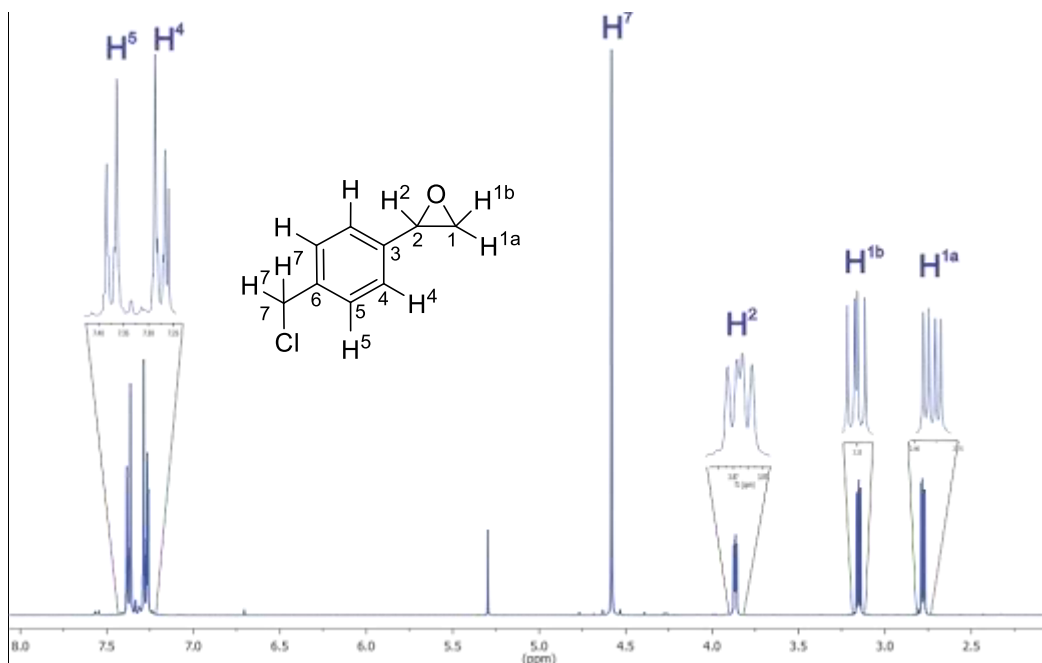


Figura V.2. Espectro de RMN de ^1H del epóxido **1**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

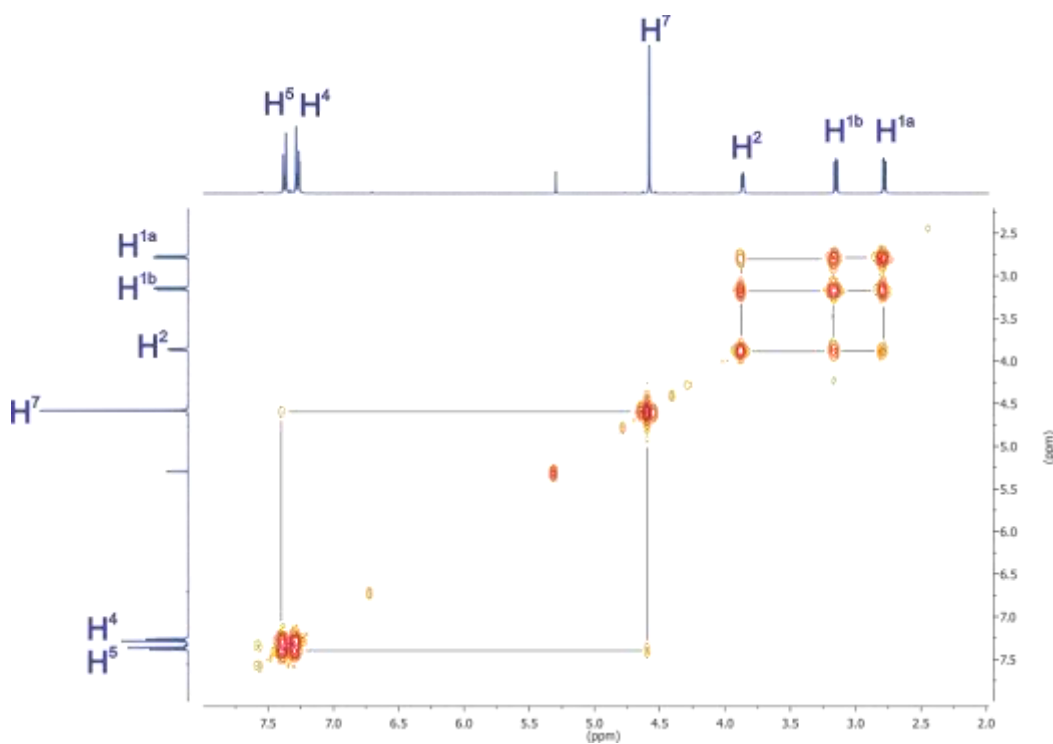


Figura V.3. Espectro gCOSY del epóxido **1**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura V.4) del compuesto **1**, se observan a frecuencias altas los carbonos cuaternarios C^3 y C^6 en 138.1 ppm y 137.6 ppm

respectivamente, posteriormente se observan las señales de los carbonos del anillo aromático C⁵ y C⁴ en 128.9 ppm y 126.0 ppm respectivamente. Y en frecuencias bajas se puede observar en 52.1 ppm la señal correspondiente a C², a 51.3 ppm la señal correspondiente a C¹ y en 46.0 ppm la señal correspondiente a C⁷.

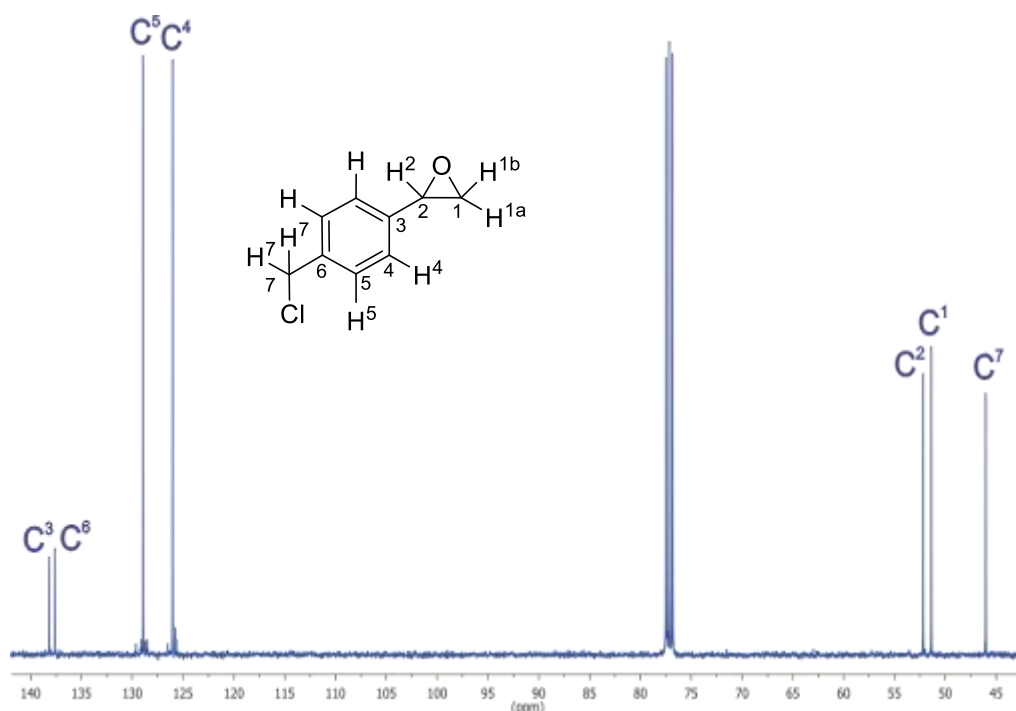


Figura V.4. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del epóxido **1**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

Mediante un experimento de dos dimensiones gHSQC fue posible llevar a cabo la asignación de las señales de RMN ¹³C para el epóxido **1**. En este espectro (figura V.5) se muestran las correlaciones entre protón y carbono unidos directamente a un enlace. La señal de los protones aromáticos en 7.32 ppm se correlacionan con las señales de C⁴ y C⁵ en 128.9 ppm y 126.0 ppm, en 3.8 ppm se observa la señal perteneciente a H² y muestra una correlación con C² a 52.1. Finalmente la señal perteneciente a los protones equivalentes H⁷ en 4.58 ppm muestran una correlación con la señal en 46.0 ppm perteneciente a C⁷.

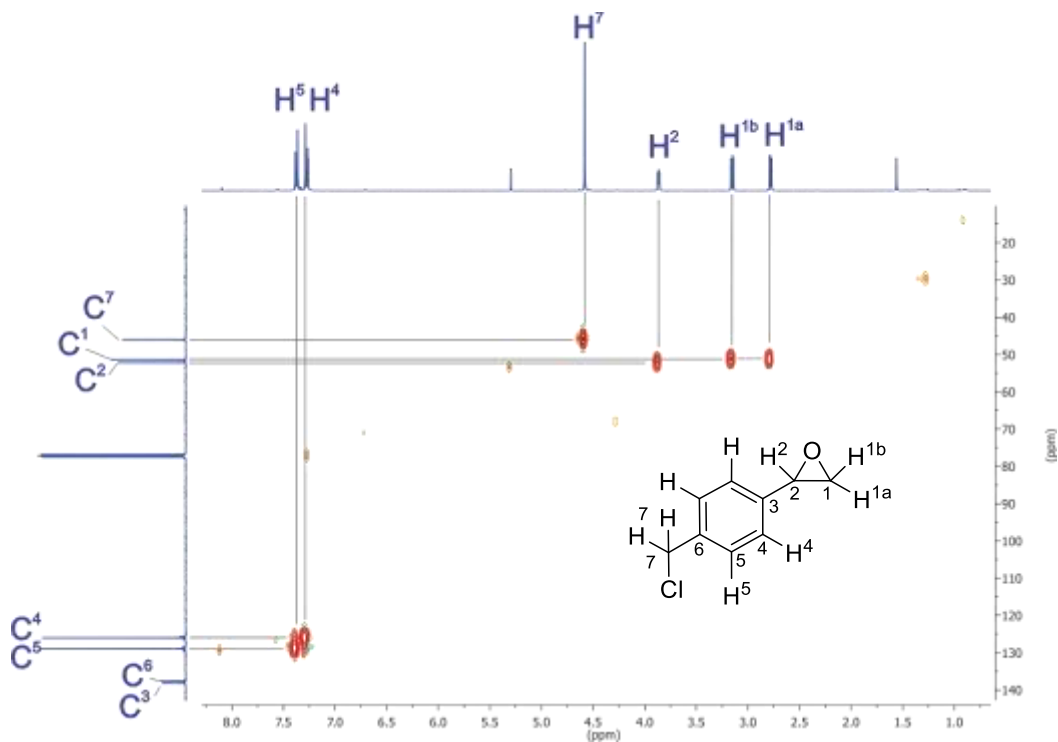


Figura V.5. Espectro gHSQC del epóxido **1**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

En el espectro gHMBC mostrado en la figura V.6, se pueden observar las correlaciones a tres enlaces para la señal de H^5 en 7.37 ppm con las señales asignadas a los carbonos asignados como C^7 en 46.0 ppm, a dos enlaces con el carbono C^4 en 128.9 ppm, a dos enlaces con C^6 138.1 ppm y a tres enlaces con C^3 en 138.1 ppm. La señal de H^4 muestra correlación con los carbonos asignados como C^2 en 52.1 ppm a tres enlaces, a dos enlaces con C^5 en 126.0 ppm y a tres enlaces con C^6 en 138.1. La señal asignada para H^7 en 4.58 ppm tiene correlación a tres enlaces con C^5 en 126.0 ppm y a dos enlaces con C^6 en 138.1 ppm. El protón asignado como H^2 muestra una correlación a tres enlaces con C^4 en 128.9 ppm y a dos enlaces con C^3 en 138.1 ppm. Finalmente los protones H^{1b} y H^{1a} del epóxido en 3.15 ppm y 2.78 ppm respectivamente muestran una correlación a dos enlaces con el carbono C^2 en 51.3 ppm y a tres enlaces con el carbono C^3 en 138.1 ppm.

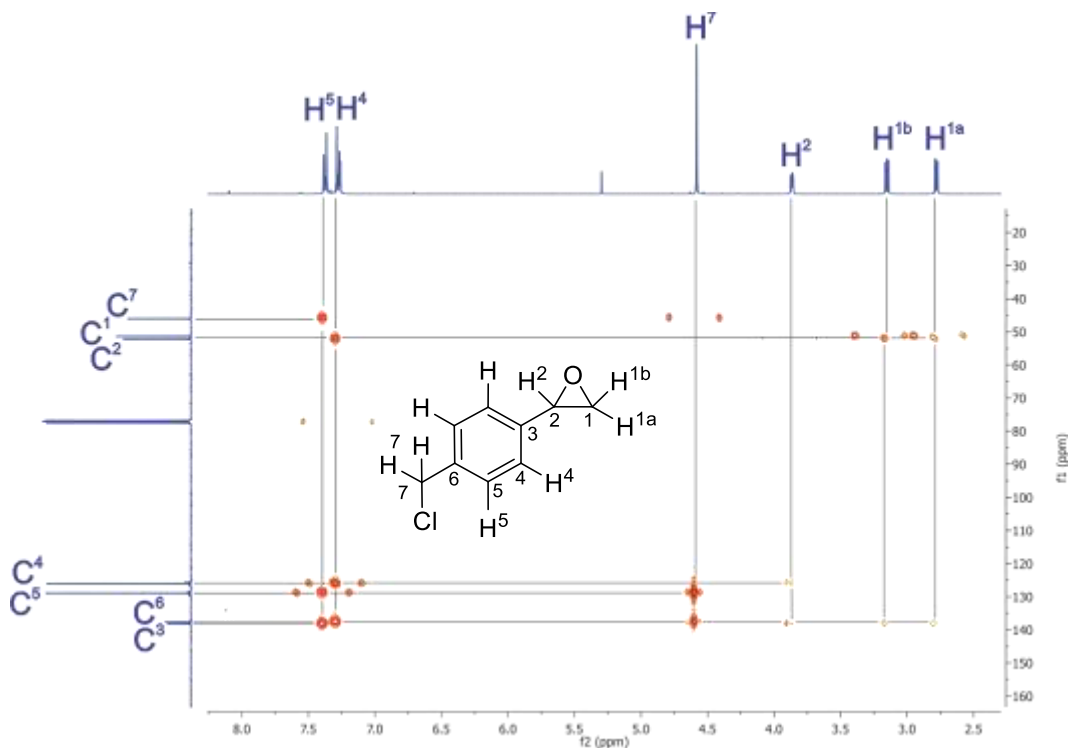
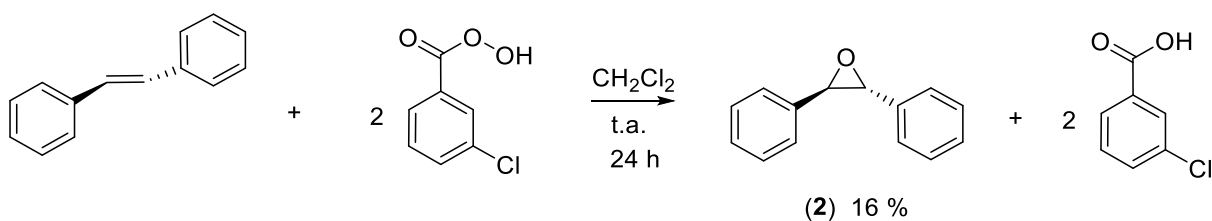


Figura V.6. Espectro gHMBC del epóxido **1**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

V.2.Síntesis del epóxido 2,3-difeniloxirano (**2**)

El esquema V.2 muestra la reacción entre *trans*-estilbena y el ácido *meta*-cloroperbenzoico (*m*CPBA), la cual se realizó en una relación estequiométrica 1:2 en CH_2Cl_2 inicialmente a 0°C y posteriormente la reacción transcurrió a temperatura ambiente durante 24 horas como se muestra en el esquema V.2. Esto permitió sintetizar el 2,3-difeniloxirano en mezcla en forma de un sólido amarillo, la posterior purificación, permitió obtener al compuesto **2** como un sólido blanco cristalino en un 16 % de rendimiento.



Esquema V.2. Síntesis del epóxido **2**.

V.2.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del epóxido 2

En la figura V.7 se muestra el espectro de IR del compuesto **2**. Se pueden observar las bandas vibracionales de los enlaces C-H pertenecientes al anillo aromático en un rango de 3080 a 2880 cm^{-1} . También se puede apreciar las bandas perteneciente al anillo del epóxido en 1282 cm^{-1} y 874 cm^{-1} , así como las bandas de deformación para los enlaces dobles C=C del anillo aromático en un rango de 781 a 645 cm^{-1} .

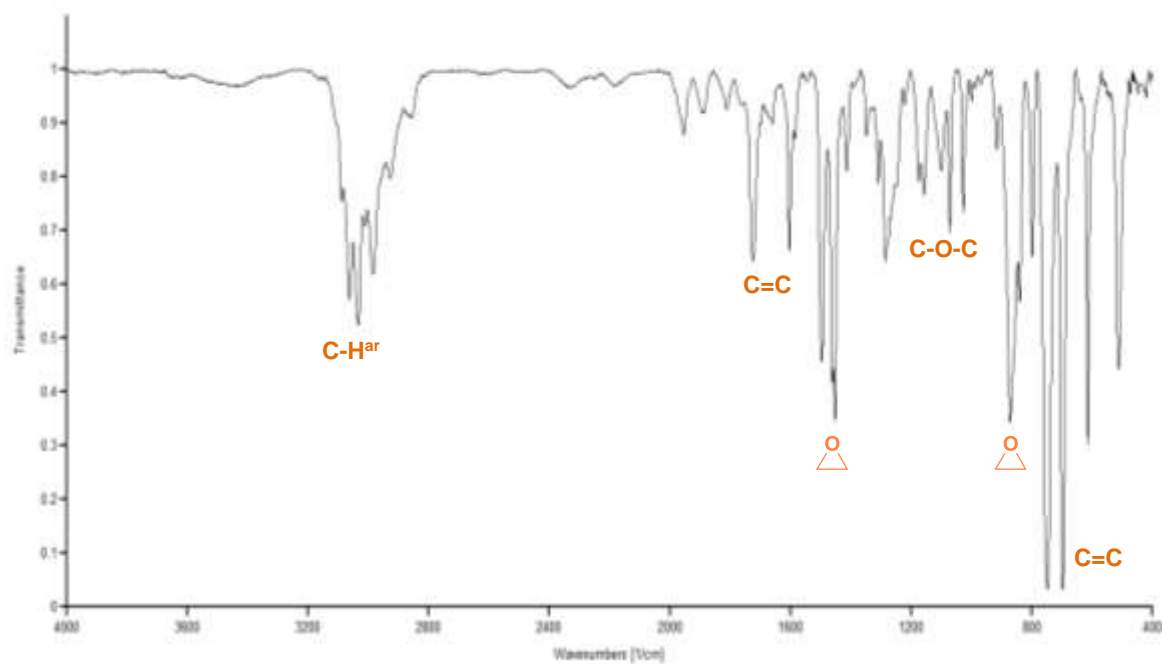


Figura V.7. Espectro de infrarrojo del compuesto **2**, en película de CsI a t.a.

V.2.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del epóxido 2

En el espectro de RMN de ^1H (Figura V.8) del compuesto **2** se observa una señal múltiple en 7.36 ppm perteneciente a los protones de los anillos aromáticos y una señal simple en 3.87 perteneciente a los protones H^1 .

La asignación de las señales de RMN de ^1H fue verificada mediante ayuda del experimento de dos dimensiones gCOSY ^1H - ^1H (figura V.9), donde se observa la correlación de la señal de los protones aromáticos en 7.36 con la señal de los protones H^1 en 3.87 ppm.

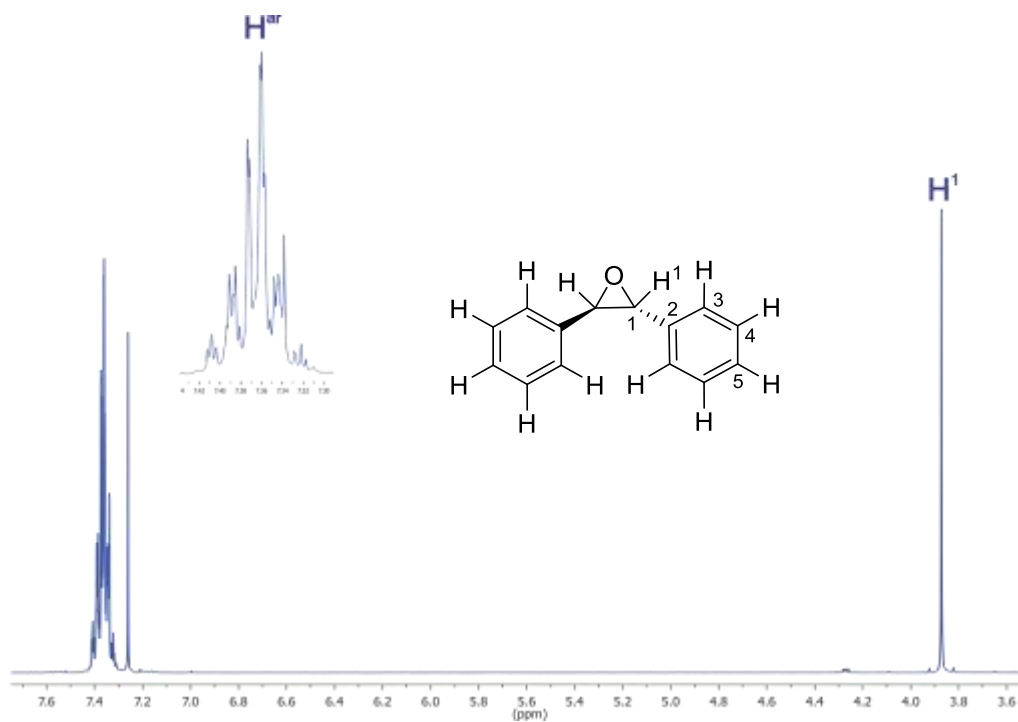


Figura V.8. Espectro de RMN de ^1H del epóxido **2**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

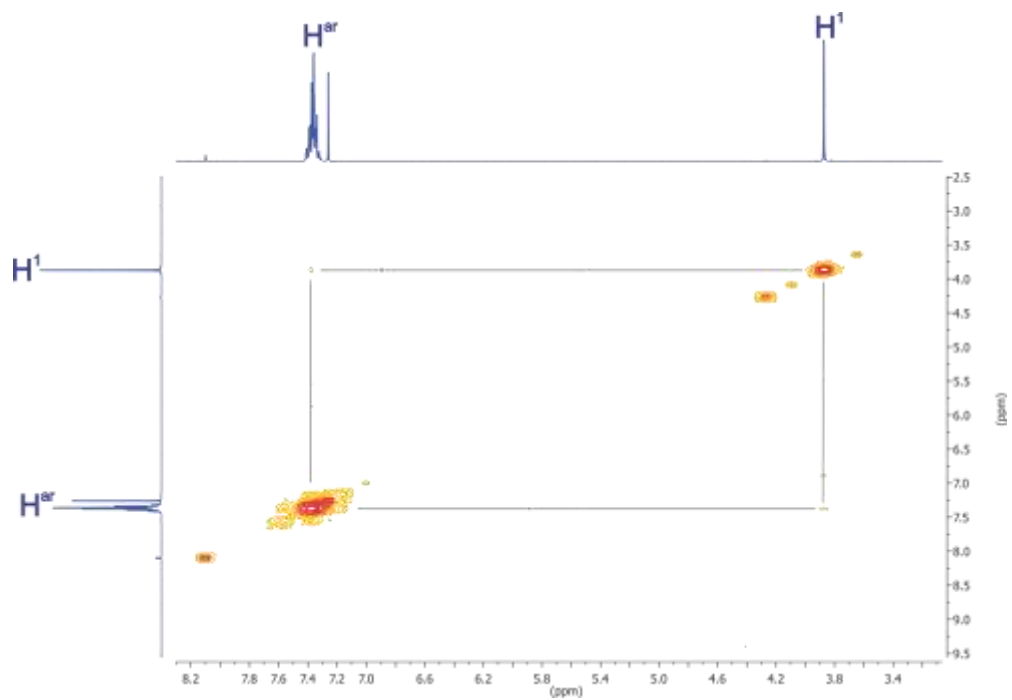


Figura V.9. Espectro gCOSY del epóxido **2**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (figura V.10) del compuesto **2**, se observan a frecuencias altas los carbonos aromáticos C^2 , C^4 , C^5 y C^3 en 137.1 ppm, 128.5 ppm, 128.3 ppm y 125.5 ppm respectivamente, a frecuencias bajas se observa la señal perteneciente a los carbonos C^1 del anillo de epóxido en 62.9 ppm.

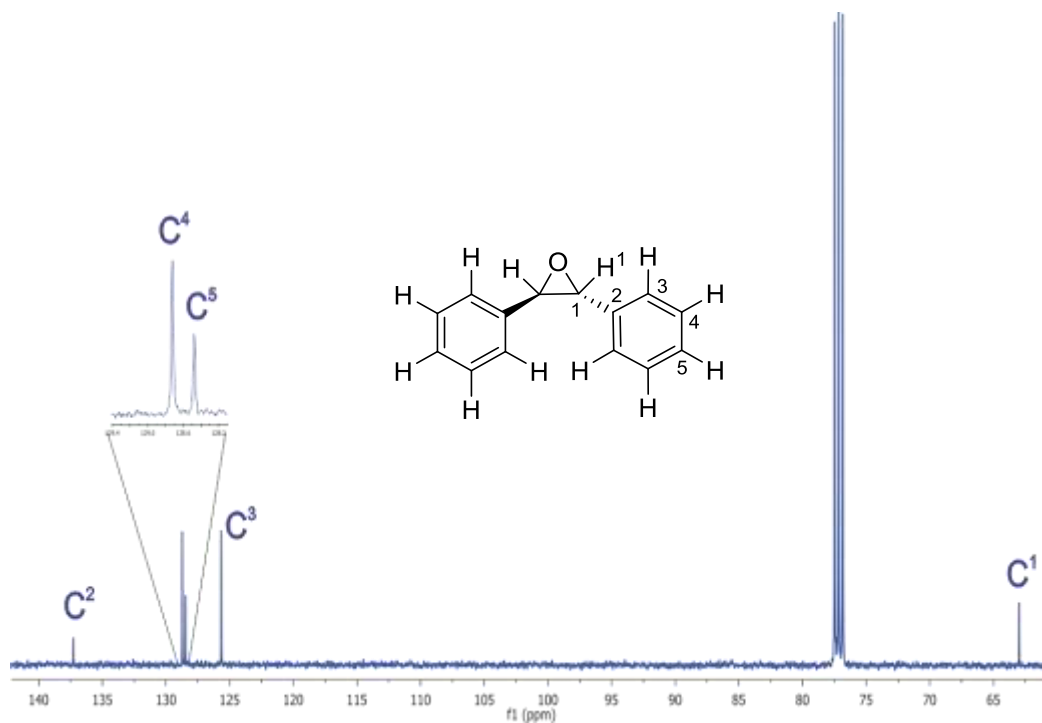


Figura V.10. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del epóxido **2**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

Mediante un experimento de dos dimensiones gHSQC (figura V.11) se llevó a cabo la confirmación de la asignación correcta de las señales de ^{13}C para el epóxido **2**. En el espectro se muestra la correlación de los protones aromáticos en 7.36 ppm con los carbonos C^4 en 128.3 ppm, C^5 en 128.5 ppm y C^3 en 125.7 ppm. Asimismo se puede observar la correlación de los protones asignados como H^1 en 3.87 ppm con los carbonos C^1 en 62.9 ppm.

En el experimento de dos dimensiones gHMBC (figura V.12) se muestran las correlaciones de los protones aromáticos en 7.36 ppm con el carbono C^1 en 62.9 ppm, así como los protones H^1 en 3.87 ppm a tres enlaces con el carbono C^3 en 125.7 ppm y a dos enlaces con el carbono asignado como C^2 en 137.3 ppm.

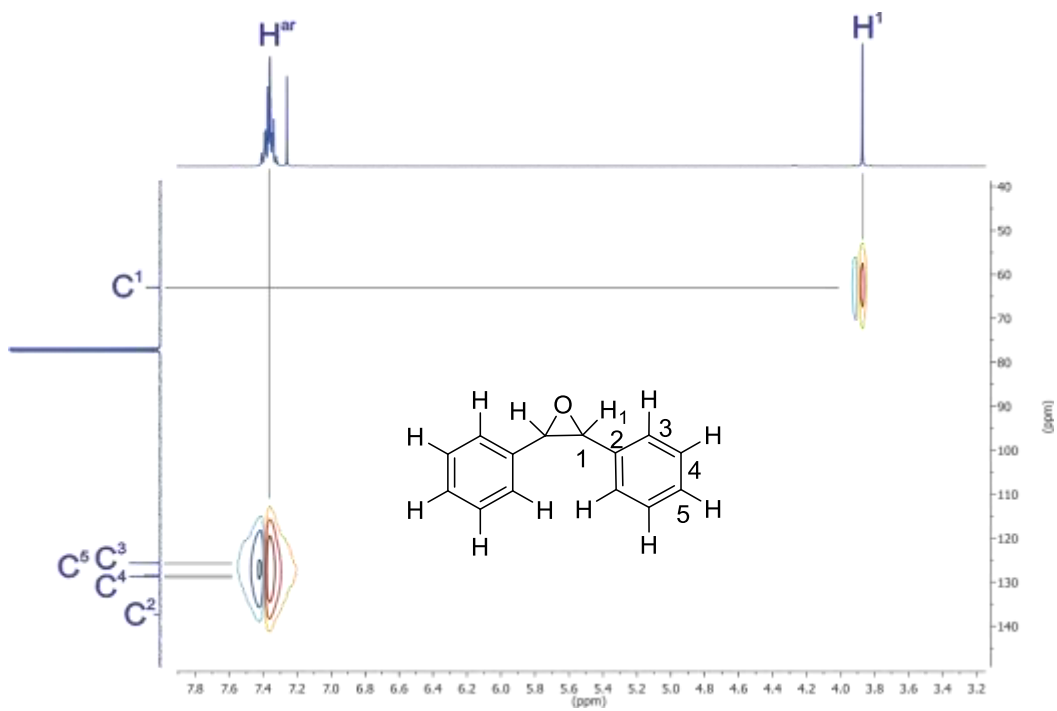


Figura V.11. Espectro HSQC del epóxido **2**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

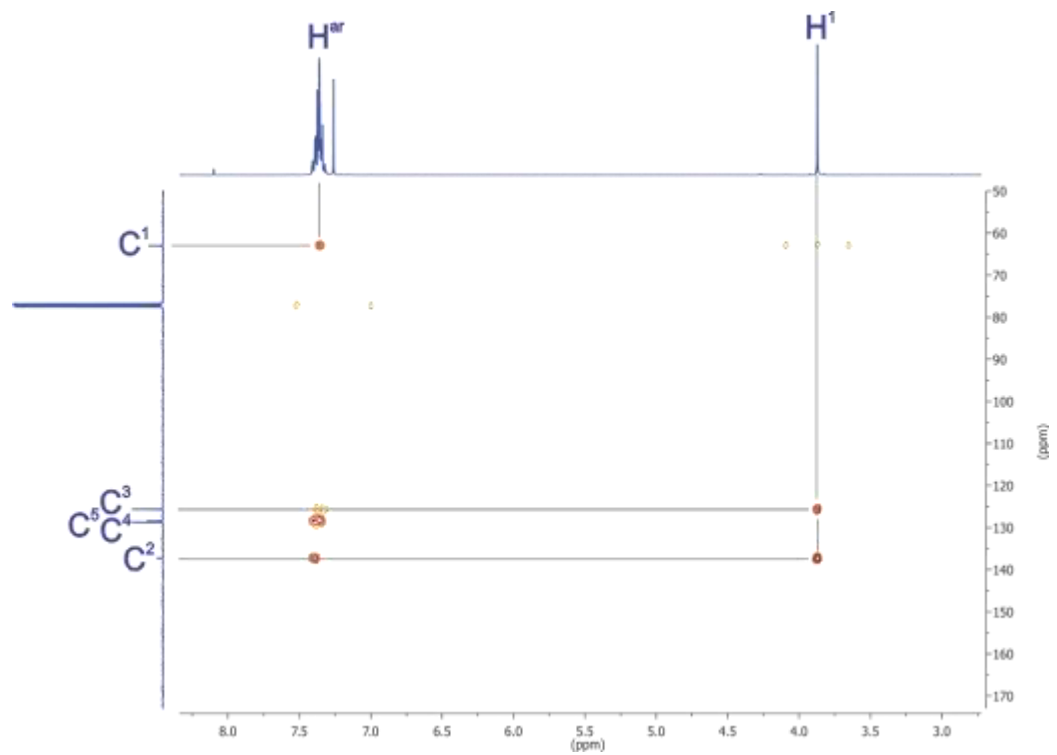
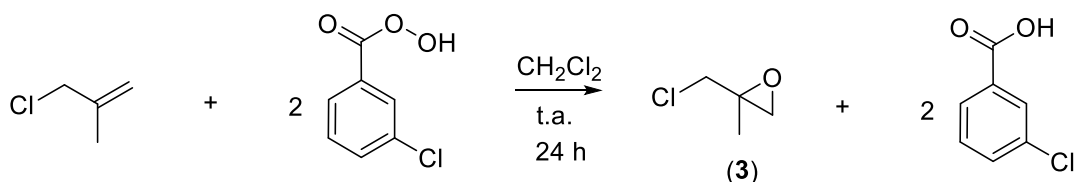


Figura V.12. Espectro gHMBC del epóxido **2**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

V.3. Síntesis del epóxido 2-(clorometil)-2-metiloxirano (3)

La reacción entre 3-cloro-2-metil-1-propeno y el ácido *meta*-cloroperbenzoico (*m*CPBA) se realizó en una relación 1:2 en CH₂Cl₂ inicialmente a 0°C y posteriormente la reacción transcurrió a temperatura ambiente durante 24 horas como se muestra en el esquema V.3 y permitió sintetizar al 2-(clorometil)-2-metiloxirano (3) en mezcla como un sólido amarillo, el cual no ha sido posible su purificación debido a su descomposición.



Esquema V.3. Síntesis del epóxido 3

V.3.1. Caracterización por RMN de ¹H del epóxido 3

Fue posible obtener un espectro de RMN de ¹H de la mezcla de reacción como se muestra en la figura V.12, en donde se evidencia la formación del epóxido 3. En el espectro se observan dos señales dobles, una señal en 3.54 ppm para los hidrógenos asignados como H³ y otra en 2.80 ppm para los hidrógenos H¹, a frecuencias bajas se puede observar una señal simple en 1.48 ppm para los tres hidrógenos del metilo.

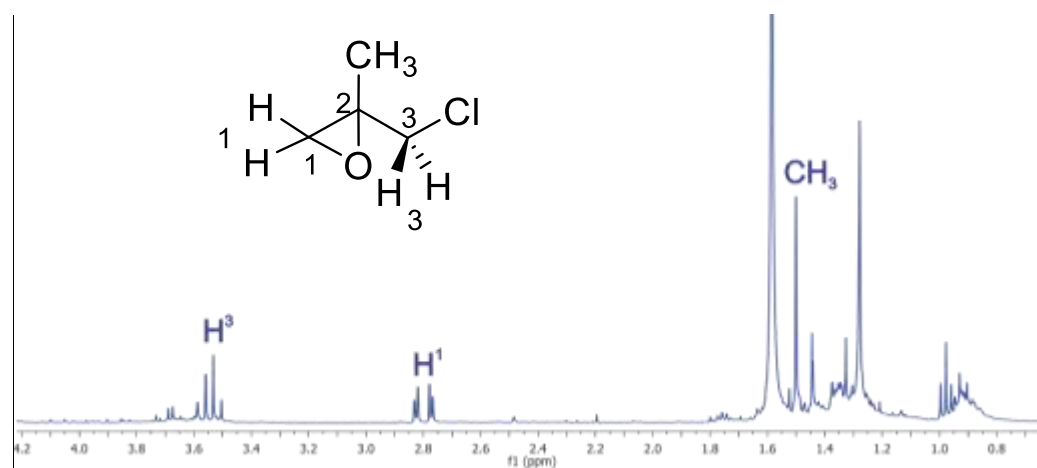
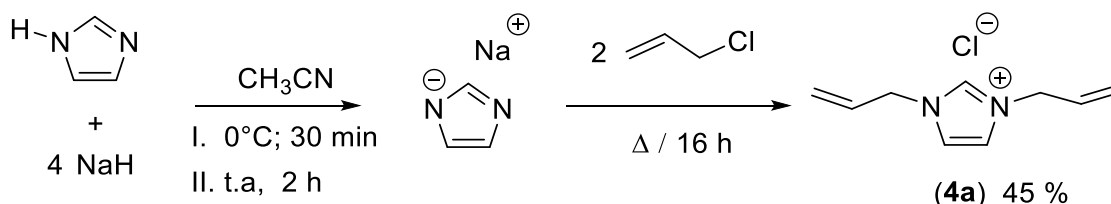


Figura V.12. Espectro de RMN de ¹H del epóxido 3, obtenido en CDCl₃ a t.a.

V.4. Síntesis del cloruro de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][Cl] (4a)

La síntesis del compuesto **4a** se llevó a cabo como se muestra en el esquema V.4. Inicialmente se llevó a cabo la reacción entre hidruro de sodio y el imidazol en una relación 4:1; la reacción se mantuvo en todo momento bajo atmósfera de nitrógeno e inicialmente a 0°C durante 30 minutos, posteriormente se continuó con la agitación a temperatura ambiente por 2 h. Una vez concluido este tiempo se agregó el cloruro de alilo en una relación 1:2 para realizar la disustitución y se colocó a temperatura de reflujo por 16 horas. Concluido el tiempo de reacción el disolvente se evaporó a vacío y se agregó THF seco para conseguir dos fases y así lograr separar la sal de imidazolio de la mezcla de reacción. Posteriormente al producto deseado se le realizaron lavados con THF para eliminar el resto de las impurezas y se llevó a sequedad a vacío obteniéndose así al compuesto **4** en forma de un líquido viscoso de color café-rojizo en un rendimiento del 45 %.



Esquema V.4. Síntesis del compuesto 1,3-bisalilimidazolio (**4**).

V.4.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto **4**

En el espectro de IR que se muestra en la figura V.13, se puede observar la banda de estiramiento del fragmento C-H en 3085 cm⁻¹. También es posible observar la banda para N⁺=C en 1782 cm⁻¹ las bandas de estiramiento y deformación para los fragmentos de enlace doble como C=C y C=N en 1658 cm⁻¹ a 1560 cm⁻¹. En el rango de 995 cm⁻¹ a 912 cm⁻¹ se pueden apreciar las bandas C=CH₂ correspondientes a los alquenos terminales de las cadenas alifáticas.

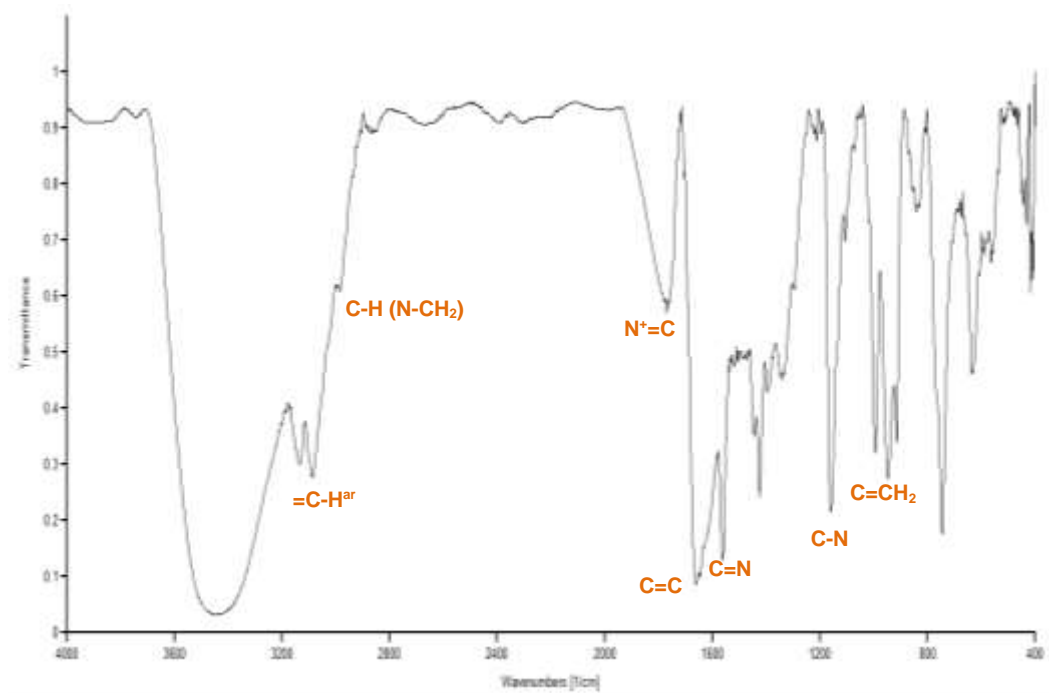


Figura V.13. Espectro de infrarrojo del compuesto **4a**, en película de CsI a t.a.

V.4.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4a**

El espectro de RMN de ^1H (figura V.14) muestra a frecuencias altas la señal correspondiente al protón H^2 del anillo de imidazol en 10.96 ppm, una señal simple para el protón H^4 en 7.26 ppm y una señal simple para el protón H^5 en 7.25 ppm. A frecuencias bajas se observan las señales correspondientes a H^7 que cuenta con una multiplicidad doble de dobles de triples en 6.02 ppm, en 5.46 ppm se observan dos señales pertenecientes a los protones H^8 , en 5.03 ppm se observa una señal doble de triples perteneciente a los protones asignados como H^6 .

La asignación correcta de las señales de protón se corroboró mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY (Figura V.15) en el cual se observan la correlación del protón asignado como H^2 del anillo de imidazol en 10.96 ppm con los protones H^4 y H^5 en 7.26 ppm y 7.25 ppm respectivamente. Asimismo, se pueden observar las correlaciones entre los protones asignados como H^7 , H^8 y H^6 de la cadena alifática.

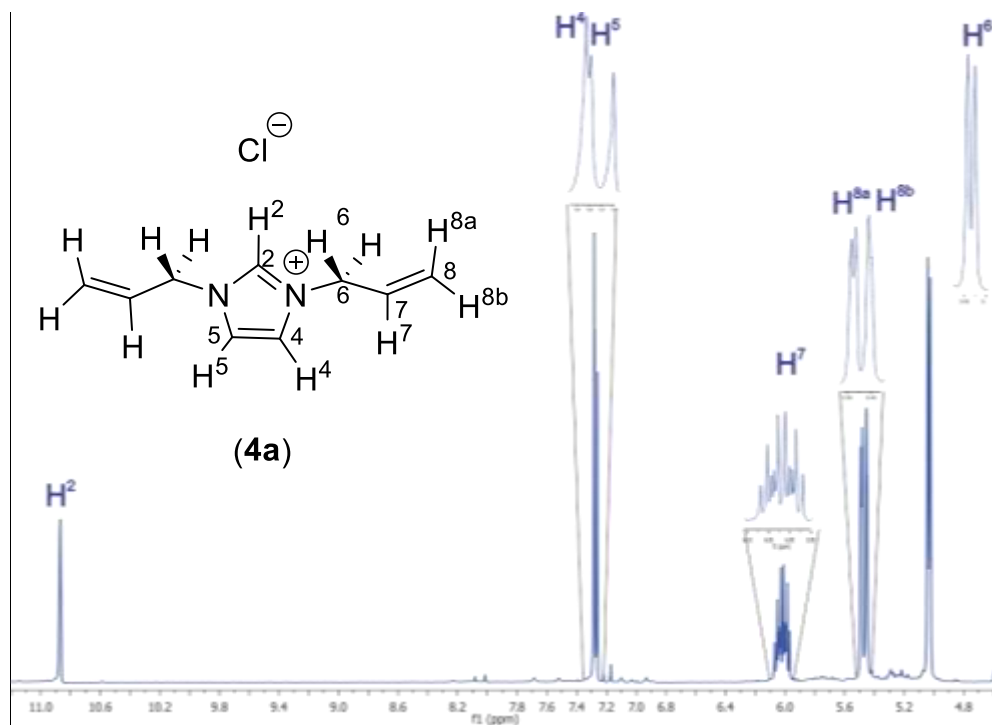


Figura V.14. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **4a**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

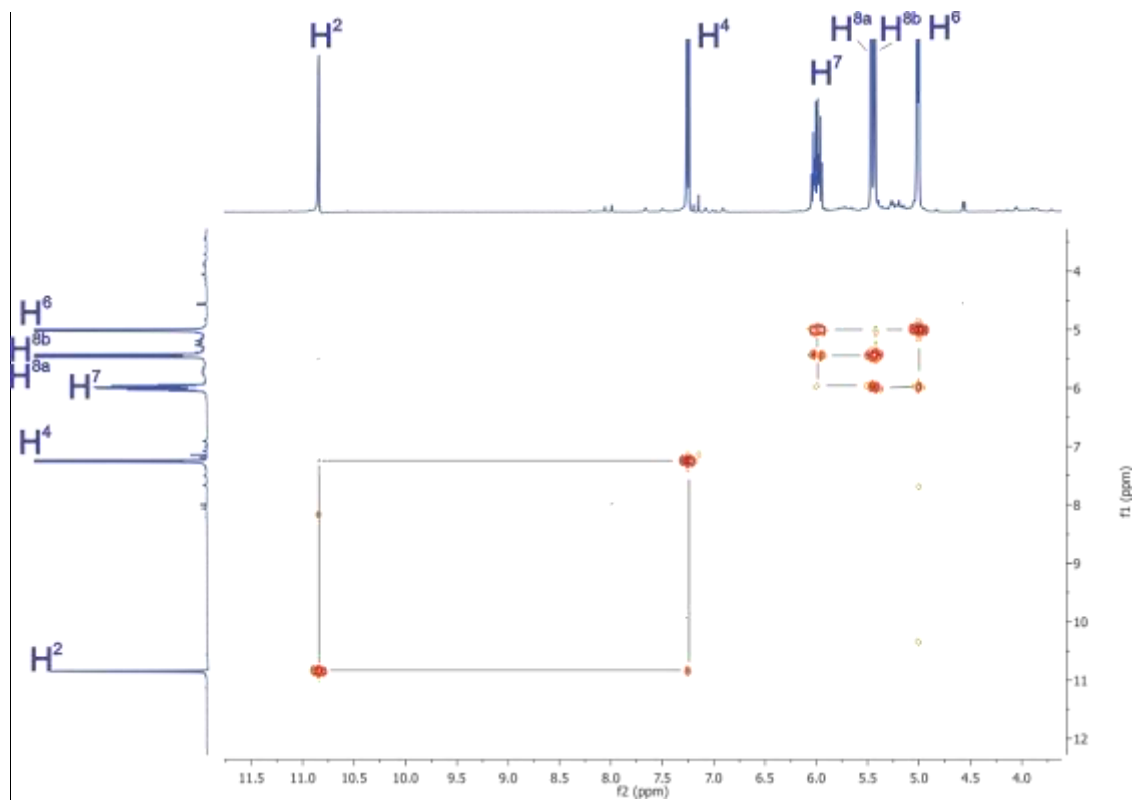


Figura V.15. Espectro gCOSY del compuesto **4a**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4a** (Figura V.16) presenta 6 señales, las cuales se asignaron a C^2 en 138.5 ppm, C^8 en 129.9, C^4 y C^5 en 122.9 ppm, C^7 en 121.6 ppm y finalmente a frecuencias bajas se observa la señal correspondiente a C^6 en 52.4 ppm.

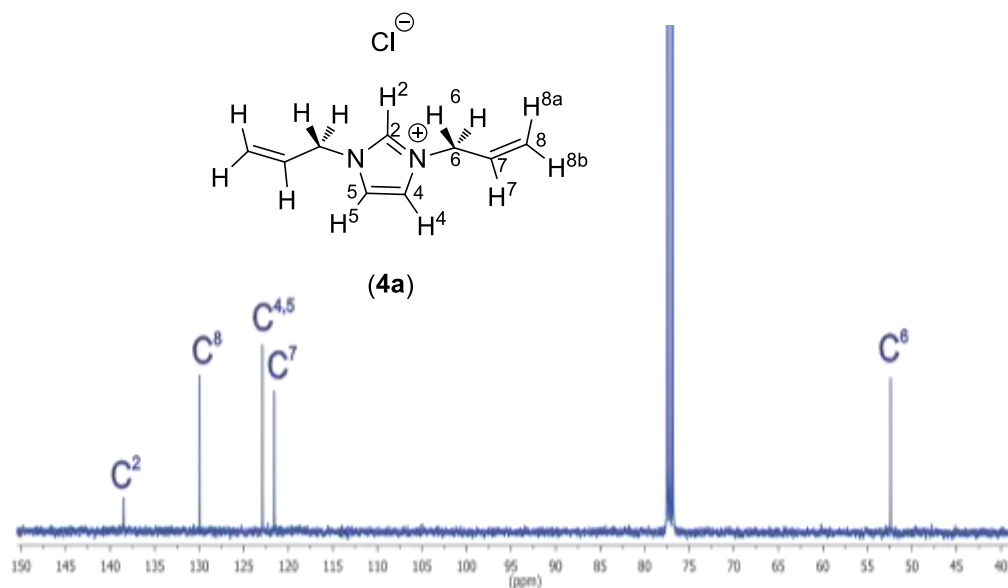


Figura V.16. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **4a**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

Mediante un experimento de dos dimensiones gHSQC (figura V.17) se corroboró la correcta asignación de las señales de ^{13}C para el compuesto **4a**. El espectro muestra las correlaciones de los protones con sus respectivos carbonos, en 10.96 ppm se muestra la señal asignada al protón H^2 y su correlación con el carbono C^2 en 138.5 ppm, también se observan las correlaciones de los protones H^4 y H^5 en 7.26 ppm, y 7.25 ppm respectivamente con sus carbonos C^4 y C^5 en 122.9 ppm, la señal en 6.01 para H^7 con el carbono C^7 en 121.6 ppm, las señales asignadas a los protones H^{8a} y H^{8b} en 5.46 ppm y 5.43 ppm con la señal C^8 en 130 ppm, por último la señal H^6 en 5.01 ppm con C^6 en 52.4 ppm.

En el espectro gHMBC mostrado en la figura V.18, se pueden observar las correlaciones a tres enlaces para la señal H^2 en 10.96 ppm con los carbonos C^6 y C^4 en 52.4 ppm y 122.9 ppm respectivamente; la señal H^4 en 7.26 ppm muestra correlaciones a tres enlaces con C^6 en 52.4 ppm y con C^2 a 138.5 ppm; la señal H^7 en 6.02 ppm muestra una correlación a dos enlaces con C^6 en 52.4 ppm la señal H^8

en 5.43 ppm muestra una correlación a tres enlaces con C⁶ en 52.4 ppm y por último la señal H⁶ muestra correlaciones a tres enlaces con C⁸ en 130.0 ppm y con C² en 138.5 ppm y con C⁴ en 122.9 ppm a dos enlaces con C⁷ en 121.6 ppm.

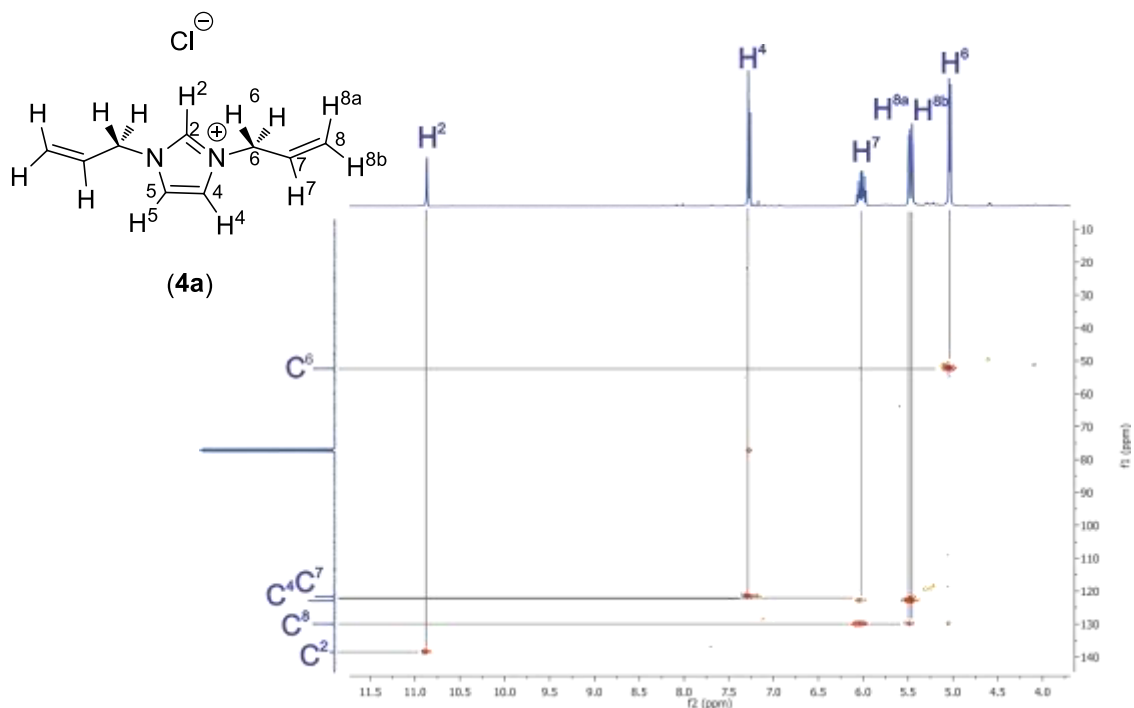


Figura V.17. Espectro de gHSQC del compuesto **4a**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

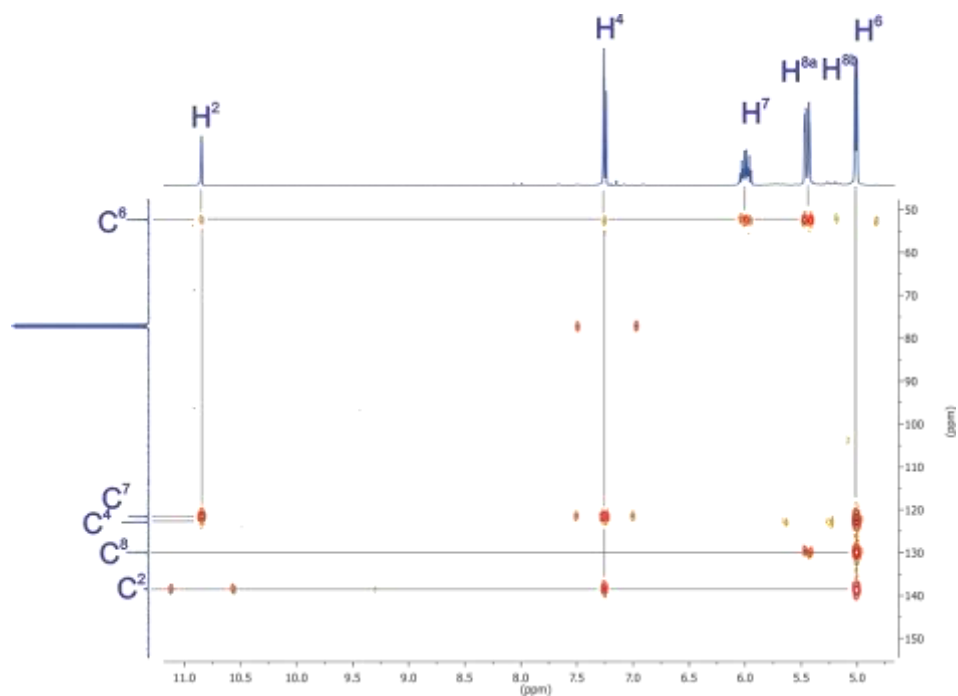
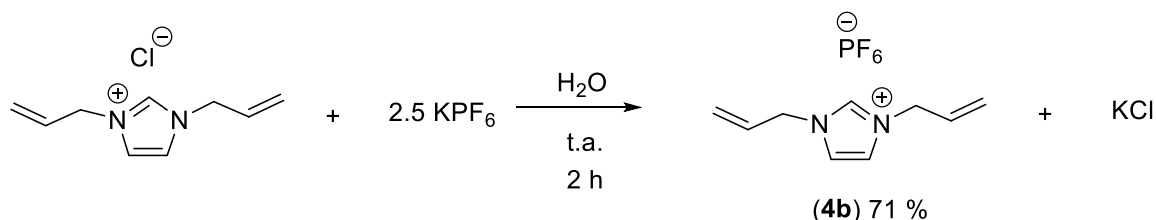


Figura V.18. Espectro gHMBC del compuesto **4a**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

V.5. Síntesis del hexafluorofosfato de 1,3-bisalilimidazolio [BAIm][PF₆] (**4b**)

La síntesis del compuesto **4b** se propone mediante una reacción de cambio de contraión entre el compuesto **4a** y KPF₆ como se muestra en el esquema V.5. Esto con la finalidad de cambiar las propiedades del ligante **4a** y favorecer su cristalización. Inicialmente el compuesto **4a** se disolvió en 10 mL de H₂O y posteriormente se agregó KPF₆ en una relación 1:2.5, la reacción transcurrió a temperatura ambiente por 2 h, una vez concluido el tiempo de reacción se realizaron extracciones con CH₂Cl₂ (3x3 mL), la fase orgánica se secó con CaCl₂ anhidro y se filtró, posteriormente el disolvente fue evaporado a presión reducida observándose un líquido de color anaranjado que corresponde al compuesto **4b** en un rendimiento del 71 %.



Esquema V.5. Síntesis del compuesto **4b**.

V.5.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto **4b**

En el espectro de IR que se muestra en la figura V.19, se puede observar la banda de estiramiento del fragmento C-H^{ar} en 3141 cm⁻¹. También es posible observar la banda para N⁺=C en 1732 cm⁻¹ las bandas de estiramiento y deformación para los fragmentos de enlace doble C=C y C=N en 1646 cm⁻¹ a 1566 cm⁻¹. Es importante observar la banda perteneciente al fragmento PF₆ en 836 cm⁻¹ y en el rango de 995 cm⁻¹ a 912 cm⁻¹ se pueden apreciar las bandas C=CH₂ correspondientes a los alquenos terminales de las cadenas alifáticas.

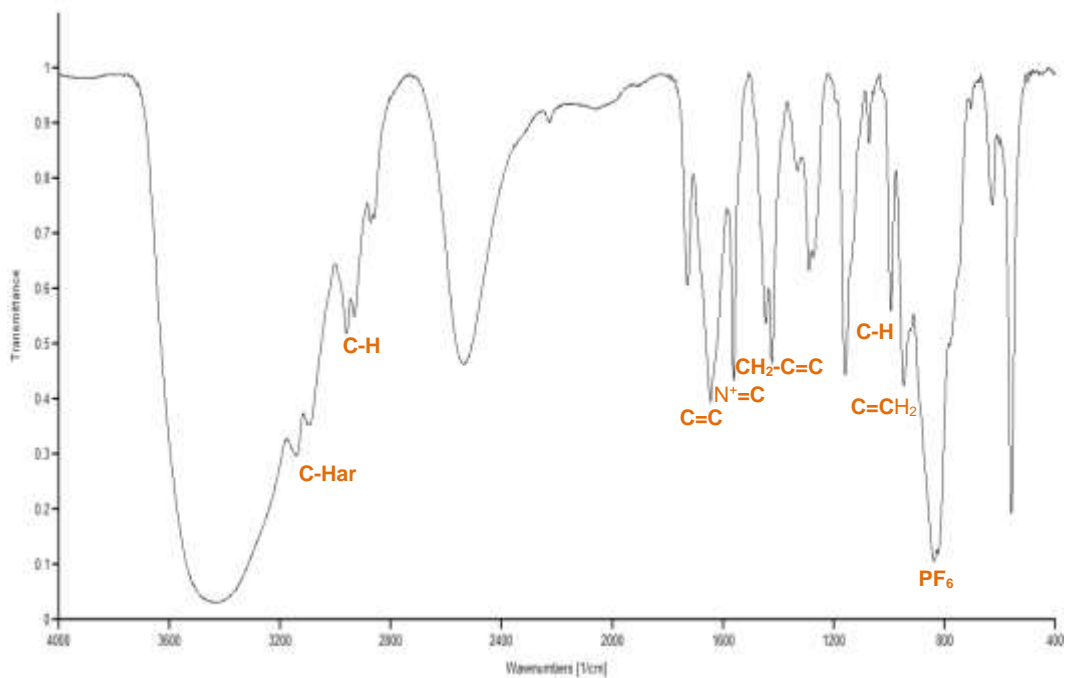


Figura V.19. Espectro de infrarrojo del compuesto **4b**, en película de CsI a t.a.

V.5.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4b**

En el espectro de RMN de ^1H (figura V.20) a frecuencias altas se puede observar la señal correspondiente a la señal del protón H^2 del anillo de imidazol en 9.04 ppm, una señal simple para los protones H^4 en 7.73 ppm. A frecuencias bajas se observan las señales correspondientes a H^7 que cuenta con una multiplicidad doble de dobles de triples en 6.13 ppm, también se observan dos señales traslapadas pertenecientes a los protones H^8 , una señal doble de dobles en 5.45 ppm para H^{8a} y una señal doble de doble en 5.41 ppm para H^{8b} , en 4.99 ppm se observa una señal doble de triples perteneciente a los protones asignados como H^6 .

La asignación de las señales de protón se corroboró mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY (Figura V.21) en el cual se observan la correlación del protón asignado como H^2 del anillo de imidazol en 9.04 ppm con los protones H^4 y H^5 en 7.73 ppm. Asimismo se pueden observar las correlaciones entre los protones asignados como H^7 , H^8 y H^6 de la cadena alifática.

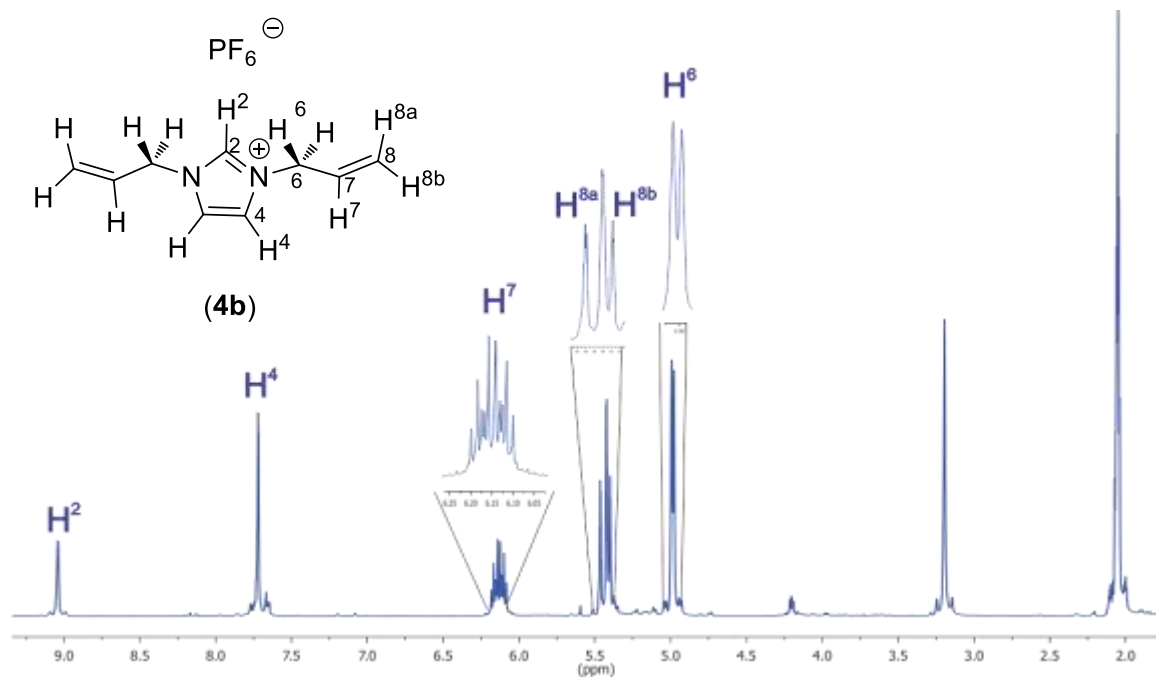


Figura V.20. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4b**, obtenido en acetona- d_6 a t.a.

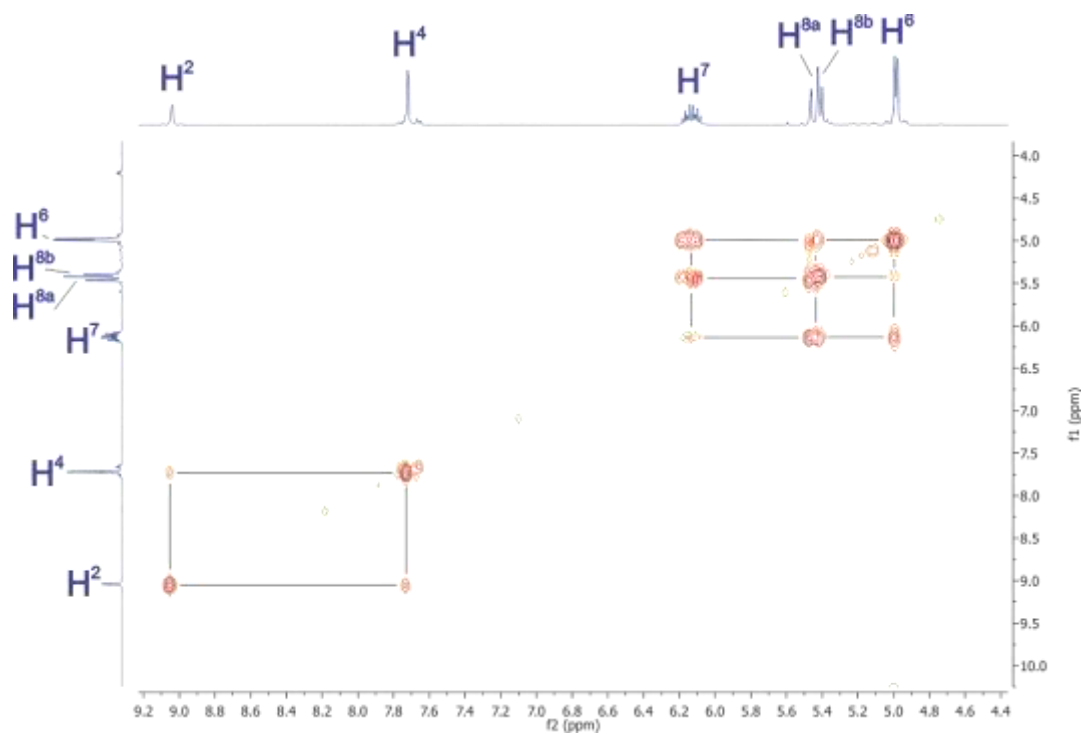


Figura V.21. Espectro gCOSY del compuesto **4b**, obtenido en acetona- d_6 a t.a.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4b** (Figura V.22) presenta 5 señales, las cuales se asignaron a C^2 en 136.1 ppm, C^7 en 131.1 ppm, C^4 en 122.8 ppm, C^8 en 120.8 ppm y finalmente a frecuencias bajas se observa la señal correspondiente a C^6 en 51.7 ppm.

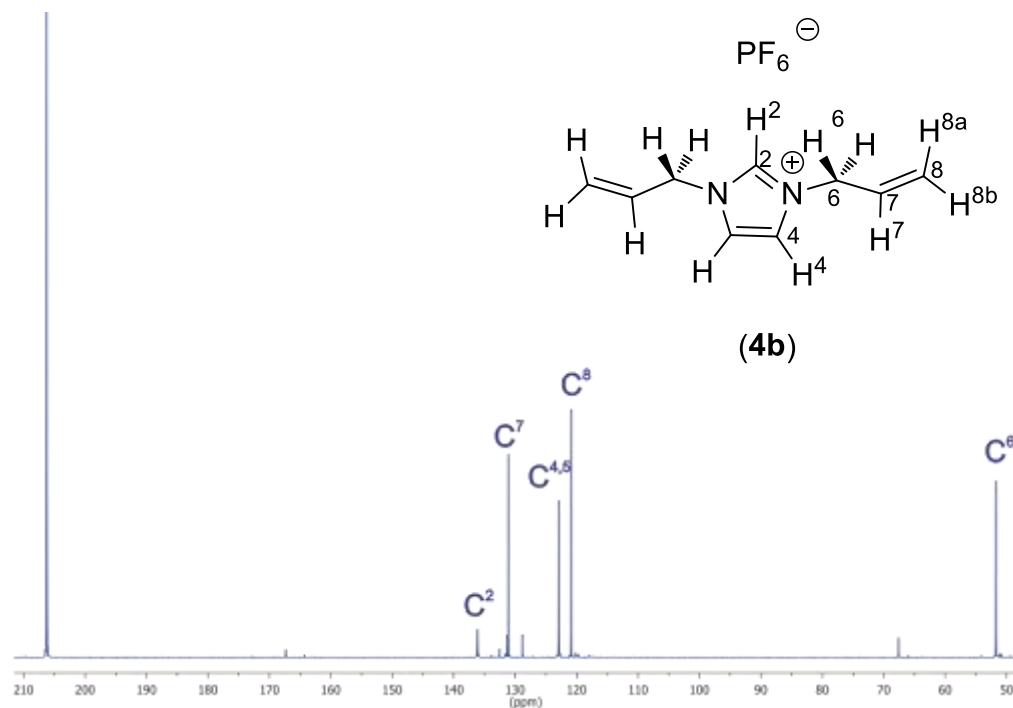


Figura V.22. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4b**, obtenido en acetona- d_6 a t.a.

Mediante un experimento de dos dimensiones gHSQC (figura V.23) se corroboró la correcta asignación de las señales de ^{13}C para el compuesto **4b**. El espectro muestra las correlaciones de los protones con sus respectivos carbonos unidos directamente a un enlace, en 9.04 ppm se muestra la señal asignada al protón H^2 y su correlación con el carbono C^2 en 136.1 ppm, también se observan las correlaciones de los protones H^4 en 7.73 ppm sus carbonos C^4 en 122.9 ppm, para H^7 en 6.13 ppm con el carbono C^7 en 131.1 ppm, las señales asignadas a los protones H^{8a} y H^{8b} en 5.45 ppm y 5.41 ppm con la señal C^8 en 120.9 ppm, por último la señal H^6 en 4.99 ppm con C^6 en 51.7 ppm.

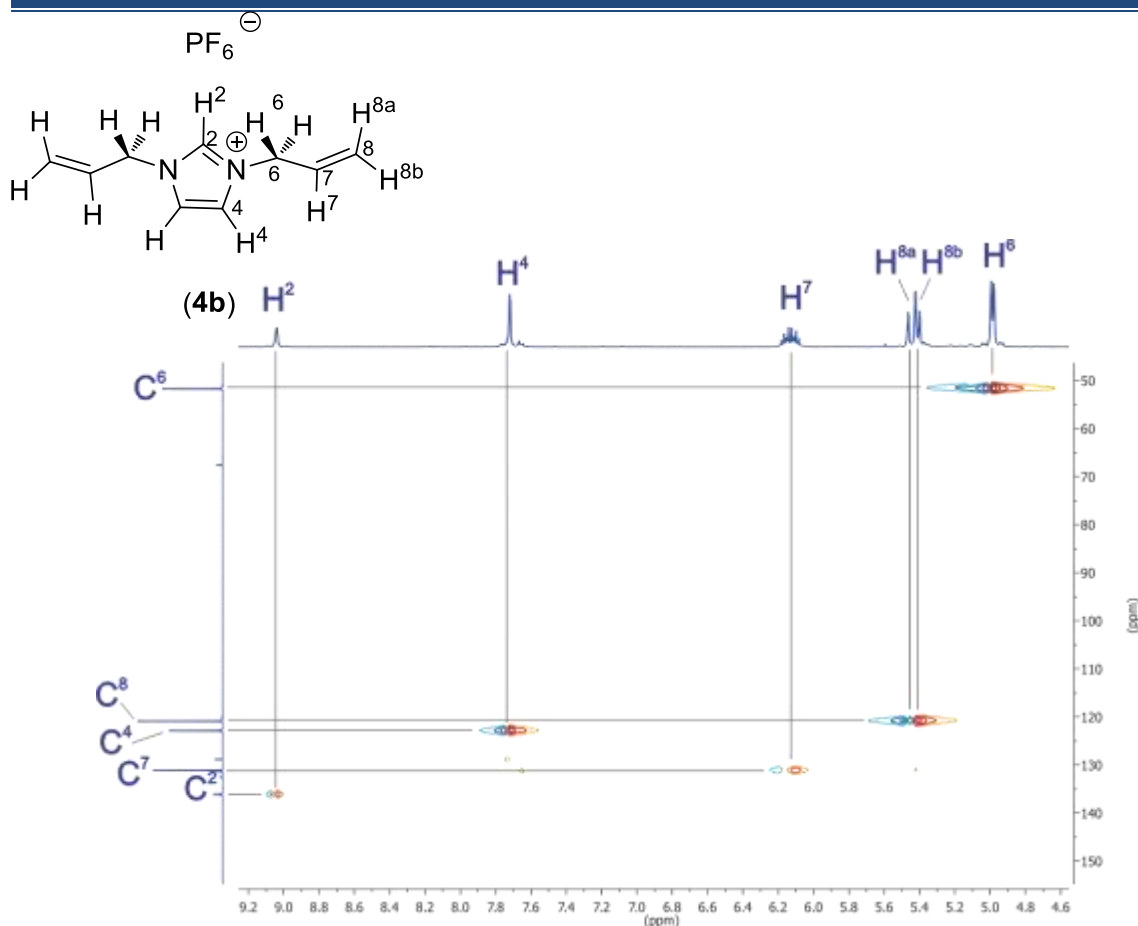


Figura V.23. Espectro gHSQC del compuesto **4b**, obtenido en acetona-d6 a t.a.

En el espectro gHMBC, mostrado en la figura V.24, se pueden observar las correlaciones a tres enlaces para la señal H^2 en 9.04 ppm con los carbonos C^4 en 122.9 ppm, la señal H^4 en 7.73 ppm muestra correlaciones a tres enlaces con C^6 en 4.99 ppm y con C^2 a 136.1 ppm; H^7 en 6.13 ppm muestra una correlación a dos enlaces con C^6 en 51.7 ppm; las señales para H^{8a} y H^{8b} en 5.45 ppm y 5.41 ppm muestran correlaciones a tres enlaces con C^6 en 51.7 ppm y con C^7 en 131.1 ppm a dos enlaces, la señal para H^6 muestra correlaciones a tres enlaces con C^8 en 120.9 ppm, a dos enlaces con C^2 y C^4 en 136.1 ppm y en 122.9 ppm respectivamente; por ultimo a dos enlaces con C^7 en 131.1 ppm.

Asimismo, para el compuesto **4b** se realizaron experimentos de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para comprobar el cambio de contraion de Cl^- a PF_6^- . En el espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (figura V.25a) se puede observar una señal doble en -72.3 ppm para los seis

flúors. En el experimento de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura V.25b) se puede observar una señal séptuple en -144.31 para el átomo de fósforo.

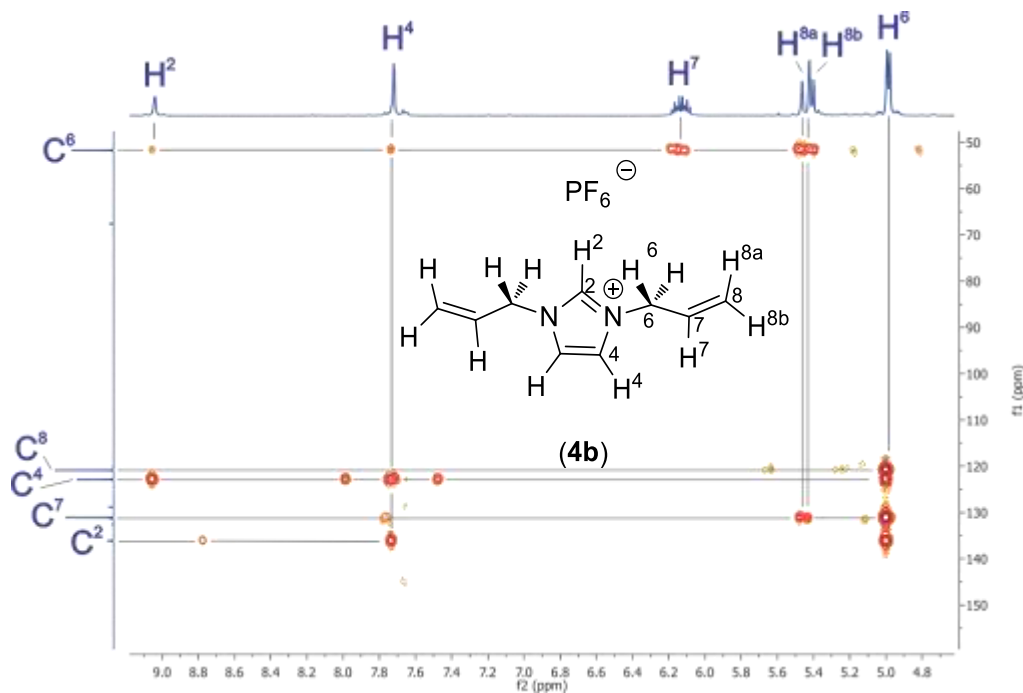


Figura V.24. Espectro gHMBC del compuesto **4b**, obtenido en acetona- d_6 a t.a.

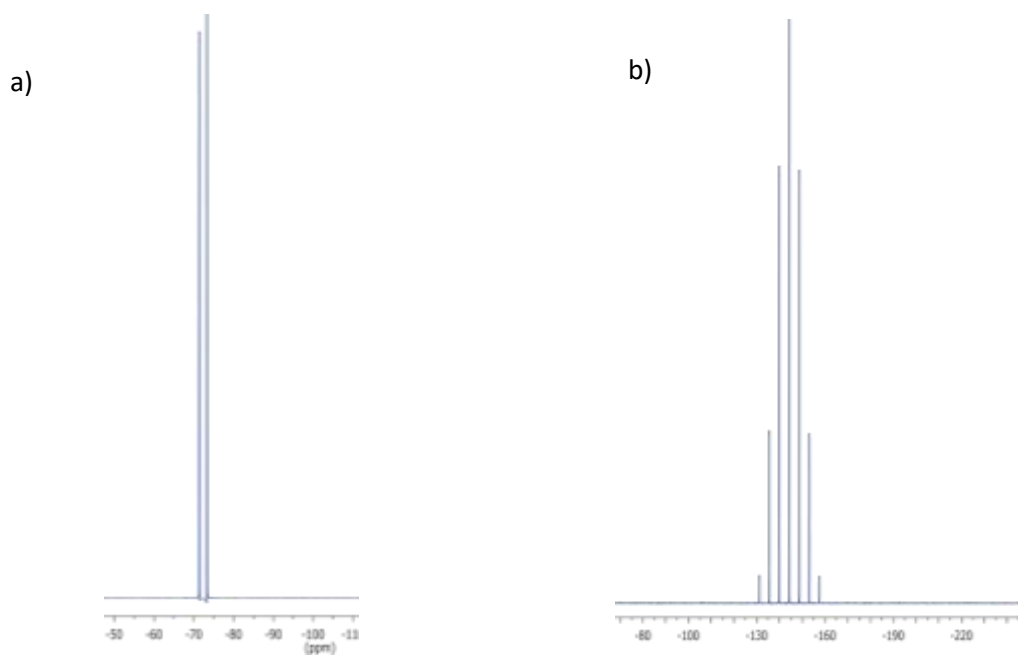
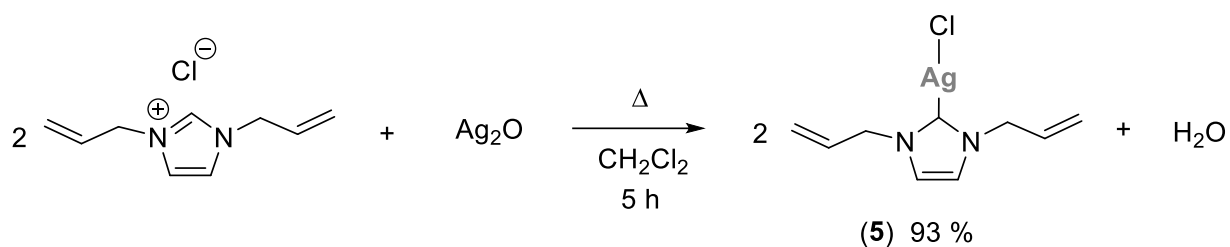


Figura V.25. a) Espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y b) Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **4b**, obtenido en acetona- d_6 a t.a.

V.6. Síntesis del compuesto [(BAIm)AgCl] (5)

La síntesis del compuesto **5** se llevó a cabo como se muestra en el esquema V.5. Inicialmente la reacción se llevó a cabo entre el compuesto [BAIm][Cl] (**4a**) y el óxido de plata en una relación 2:1, la reacción transcurrió a temperatura de reflujo de CH₂Cl₂ por 5 h, una vez concluido el tiempo de reacción se observó una solución de color café oscuro posteriormente la mezcla de reacción se percoló en celita, el disolvente fue evaporado a vacío obteniéndose así al compuesto **5** como un líquido café oscuro en un rendimiento del 93%.



Esquema V.5. Síntesis del compuesto **5**

V.6.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto **5**

En el espectro de IR del compuesto **5** mostrado en la figura V.26 se pueden observar a frecuencias altas las bandas de vibración correspondientes a los enlaces =C-H unidos a nitrógeno (N-CH₂) en un rango de 3030 cm⁻¹ a 2860cm⁻¹. También se observa la banda correspondiente al fragmento C=N en 1563 cm⁻¹, las bandas vibracionales de los enlaces C=C en 1667cm⁻¹ y la banda perteneciente al fragmento N⁺=C ya no es observable debido a la unión, asimismo se siguen observando las bandas correspondientes al alqueno terminal de los sustituyentes en el anillo imidazólico en un rango de 992 y 932 cm⁻¹.

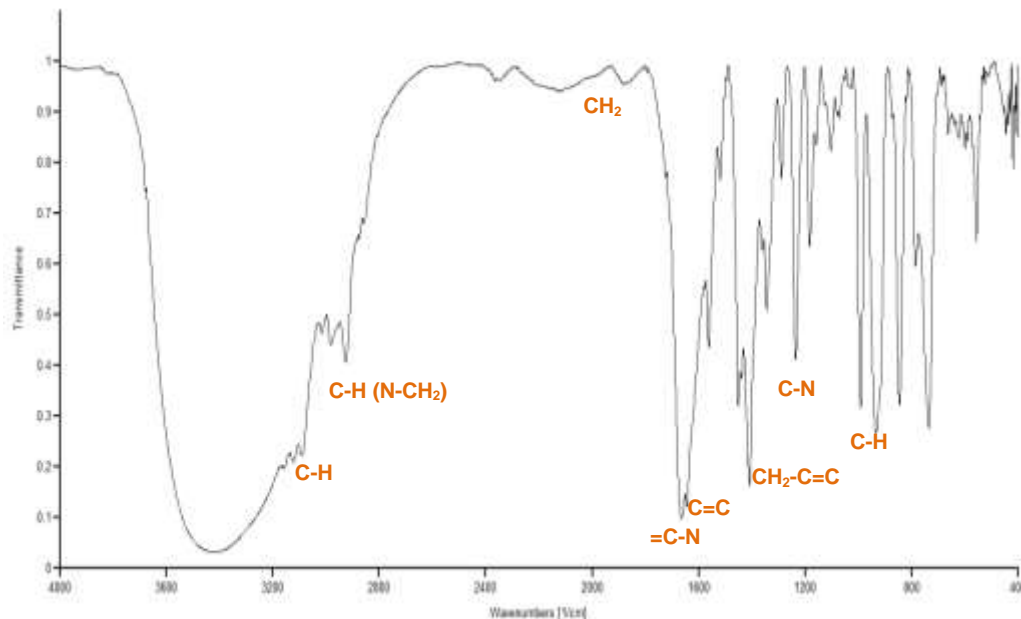


Figura V.26. Espectro de infrarrojo del compuesto **5**, en película de CsI a t.a.

V.6.2. Caracterización por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5**

El espectro de RMN de ^1H del carbeno N-heterocíclico de plata (**5**) (figura V.27) presenta cuatro señales, a frecuencias altas se puede observar que en comparación con el compuesto de partida (**4a**), este no muestra la señal asignada para H^2 en 10.96 ppm, esto debido a la desprotonación del carbono C^2 y a la coordinación del ligante a la plata. También se muestra una señal simple para los protones H^4 en 7 ppm. Se observa una señal doble de doble de triples para H^7 en 5.94 ppm debido a los acoplamientos presentados con H^6 , H^{8b} y H^{8a} . A frecuencias bajas se observan dos señales doble de dobles para los protones asignados como H^{8b} y H^{8a} en 5.33 ppm y 5.23 ppm respectivamente. Por último se observa una señal doble de triples para los hidrógenos asignados como H^6 en 4.71 ppm.

La asignación correcta de las señales de protón se corroboró mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY (Figura V.34) en el cual se observan la correlaciones entra los protones H^6 , H^7 , H^{8a} y H^{8b} de cadena alifática del alqueno. Cabe mencionar que no se observan las correlaciones con el protón H^2 debido a la

desprotonación del mismo, por lo que este es otro indicativo de la formación del carbeno NHC coordinado al centro metálico de plata.

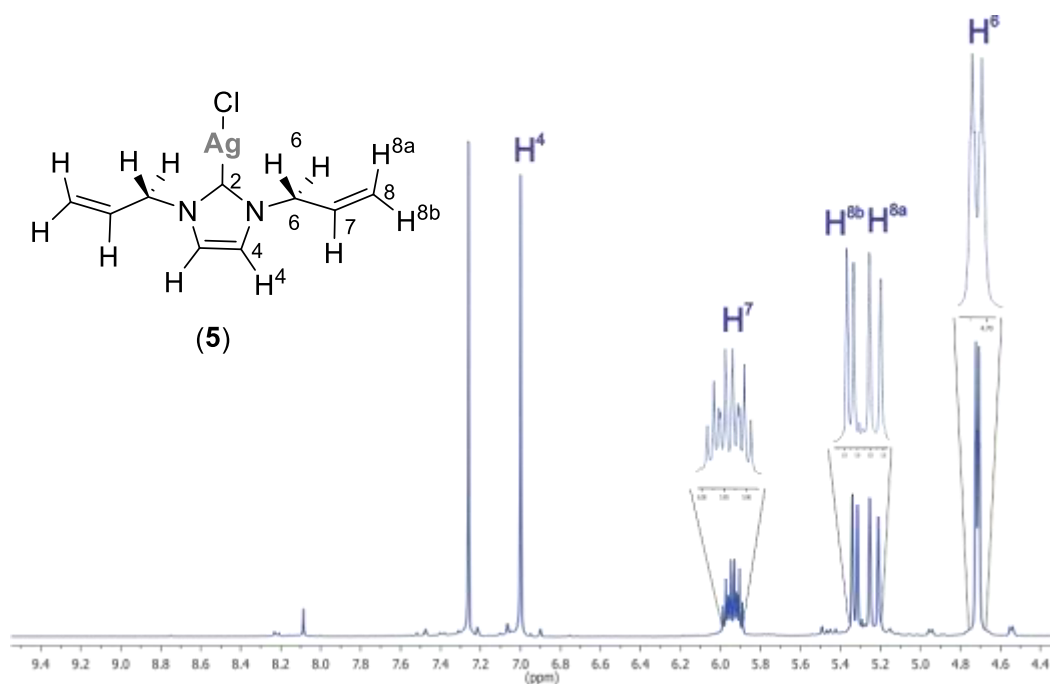


Figura V.27. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **5**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

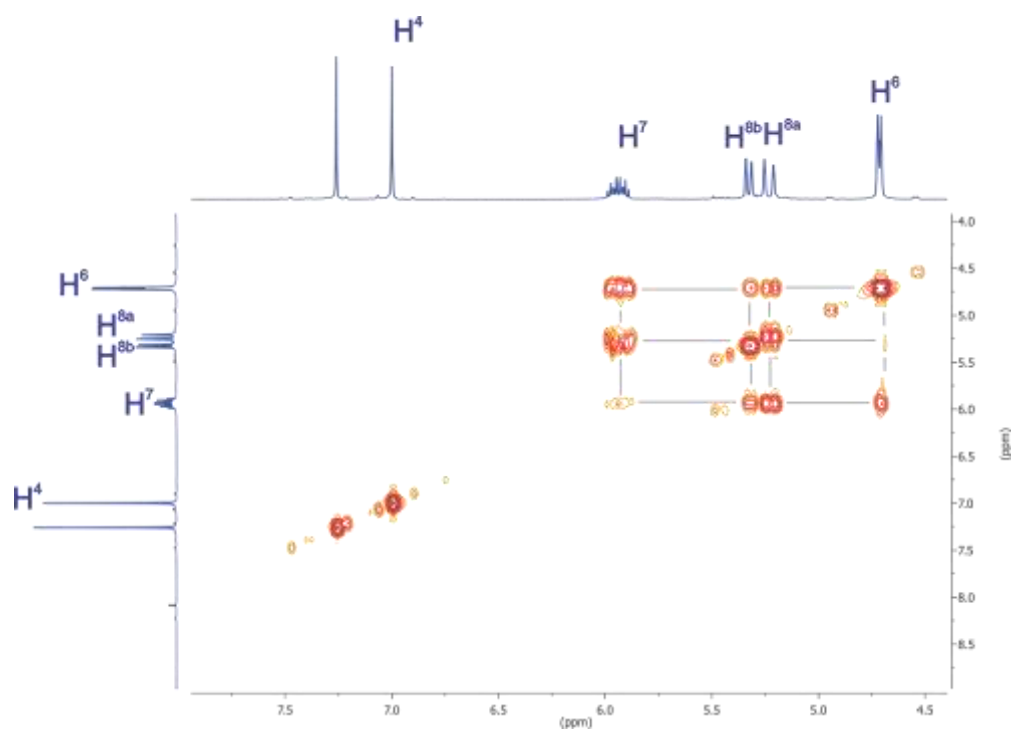


Figura V.28. Espectro gCOSY del compuesto **5**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5**, figura V.29, se pueden observar 4 señales, a frecuencias altas se pueden observar las señales asignadas para C^7 en 132.6 ppm, las señales para C^4 que se encuentra traslapada en 121.3 ppm y la señal para C^8 en 120.0 ppm. A frecuencias bajas podemos observar la señal de C^6 en 54.6 ppm. En el espectro no es posible observar la señal correspondiente al carbono carbenico C^2 sin embargo es posible corroborar la formación del enlace carbono-plata mediante un experimento de dos dimensiones gHMBC.

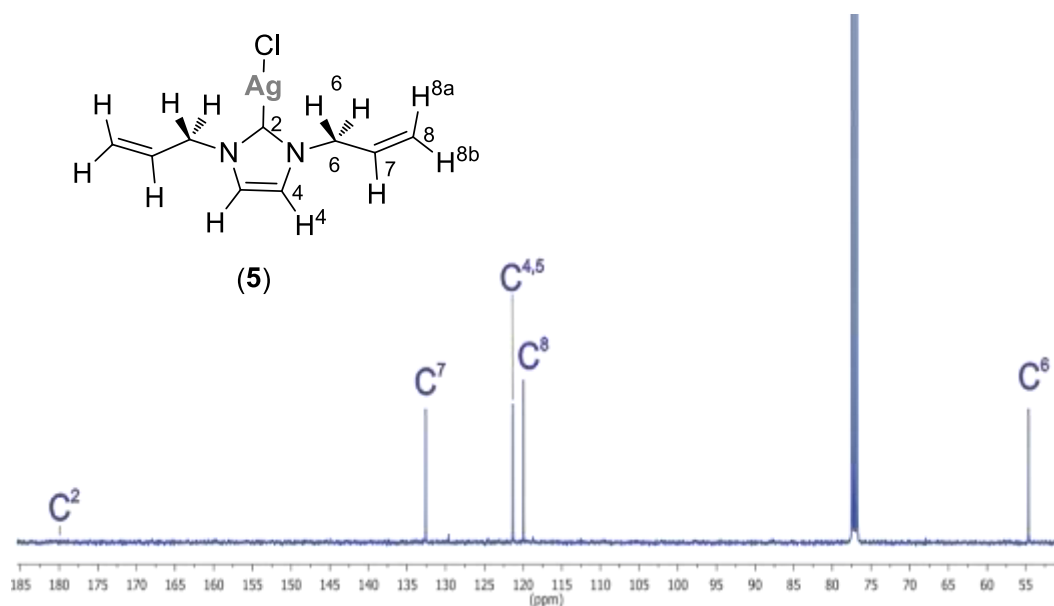


Figura V.29. Espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

Mediante un experimento de dos dimensiones gHMBC (figura V.30) se corroboró la correcta asignación de las señales de ^{13}C para el compuesto **5**. El espectro muestra las correlaciones de los protones con sus respectivos carbonos unidos directamente a un enlace, en 7.00 ppm se puede observar la señal asignada a los protones H^4 y H^5 con los carbonos asignados como C^4 y C^5 en 121.3 ppm, la señal de H^7 en 5.94 ppm con el carbono C^7 en 132.4 ppm, las señales asignadas a los protones H^{8a} y H^{8b} en 5.32 ppm y 5.23 ppm respectivamente con el carbono C^8 en 120 ppm, por último se puede observar la señal asignada al protón H^6 en 4.71 ppm con el carbono C^6 en 54.6 ppm.

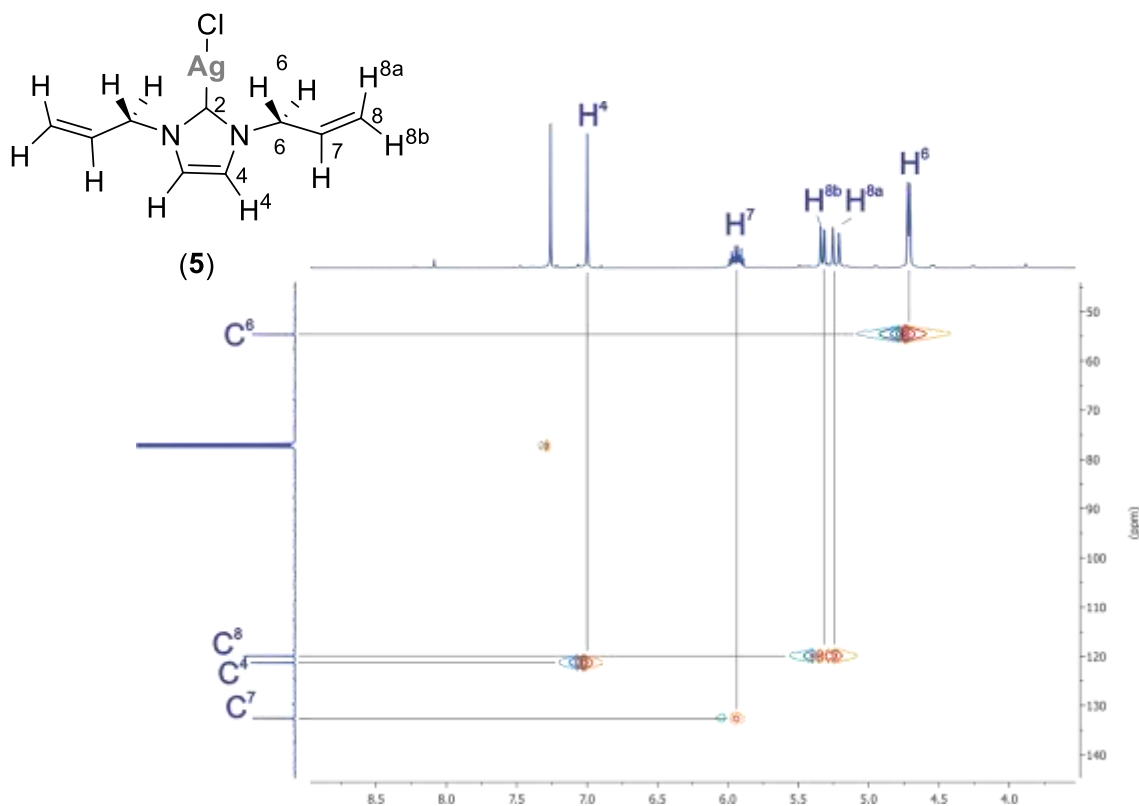


Figura V.30. Espectro de gHSQC del compuesto **5**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

En el espectro de dos dimensiones gHMBC mostrado en la figura V.31, se pueden observar las correlaciones a tres enlaces de H^4 en 7.00 ppm con C^6 en 54.6 ppm y con C^2 en 180.1 ppm, la señal H^7 muestra una correlación a dos enlaces con C^6 en 54.6 ppm, las señales H^{8b} y H^{8a} en 5.33 ppm y 5.23 ppm muestran correlaciones a tres enlaces con C^6 en 4.7 ppm y a dos enlaces con C^7 en 132.4 ppm, por último se pueden observar las correlaciones de H^6 a tres enlaces con C^8 en 120 ppm, con C^2 en 180.1 ppm, con C^4 en 121.3, y a dos enlaces con C^7 en 132.4 ppm. Las correlaciones que se pueden observar con el carbono C^2 así como su desplazamiento químico en 180.1 ppm indican la formación del carbono carbénico coordinado al centro metálico de plata según lo indicado por la literatura [26].

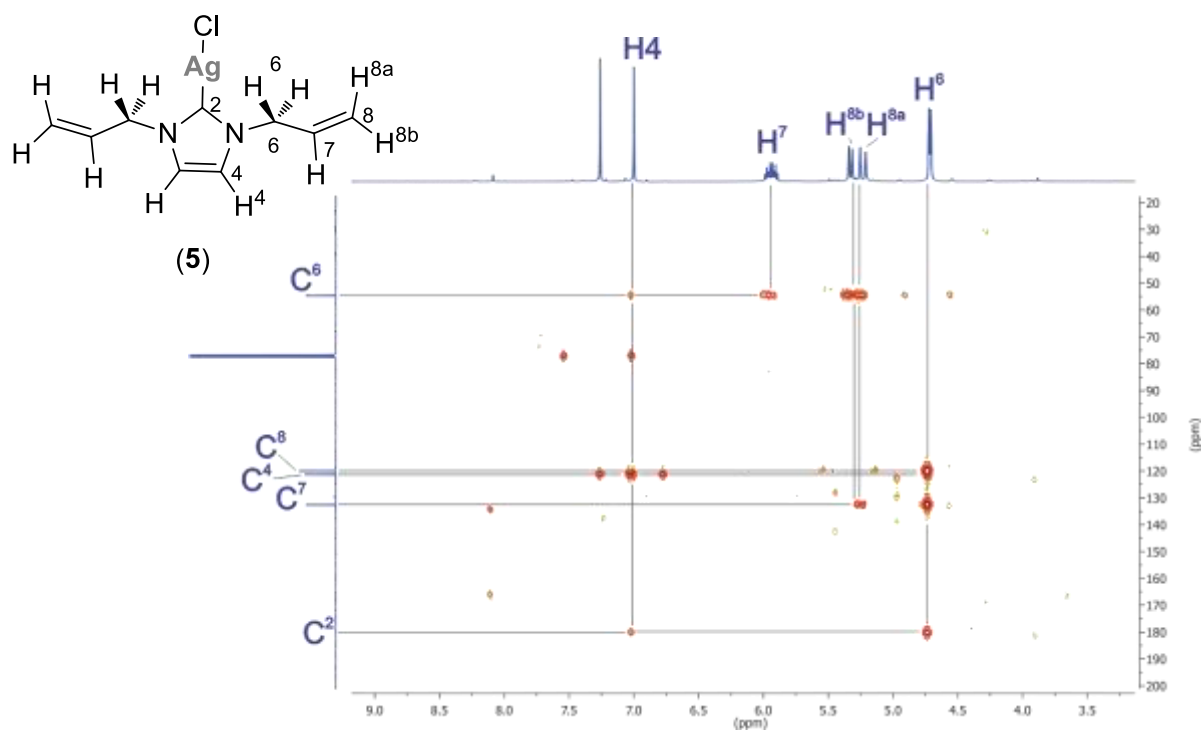
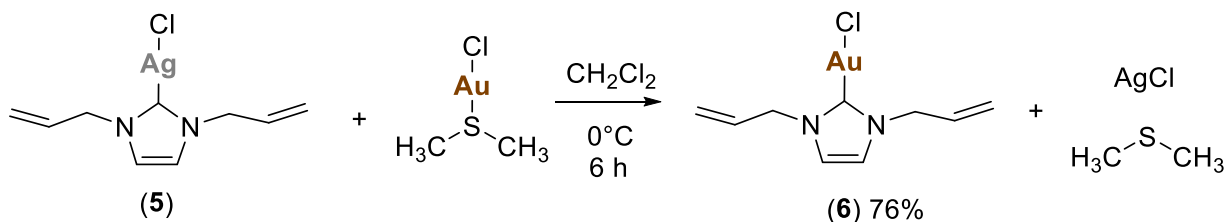


Figura V.31. Espectro gHMBC del compuesto **5**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

V.7. Síntesis del compuesto [(BAIm)AuCl] (**6**)

La síntesis del compuesto **6** se llevó a cabo mediante una reacción de transmetalación con el compuesto **5** como se muestra en el esquema V.6. Inicialmente el compuesto **5** se disolvió en 7 mL de CH_2Cl_2 y posteriormente se agregó $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$, la reacción transcurrió a 0°C por 6 h, una vez concluido el tiempo de reacción se observó una solución de color púrpura que indica el cloruro de plata como subproducto el cual se removió mediante percolación en celita, el disolvente fue evaporado a vacío obteniéndose así al compuesto (**6**) como un sólido anaranjado oscuro en un rendimiento del 76%.



Esquema V.6. Síntesis del compuesto **6**.

V.7.1. Caracterización por espectroscopia de infrarrojo del compuesto 6

El espectro de IR del compuesto **6** mostrado en la figura V.32 muestra grandes similitudes con el espectro de IR del compuesto **5** ya que ambos son carbenos N-heterocíclicos coordinados a un centro metálico. Al igual se pueden observar a frecuencias altas las bandas de vibración correspondientes a los enlaces de nitrógeno (N-CH₂) de 3188 cm⁻¹ también unidos a =C-H de 3018cm⁻¹, la banda correspondiente al fragmento C=N se encuentra en 1562 cm⁻¹, las bandas vibracionales de los enlaces C=C se encuentran en 1667cm⁻¹, se siguen observando las bandas correspondientes al alqueno terminal de los sustituyentes en el anillo imidazólico en un rango de 998 y 935 cm⁻¹.

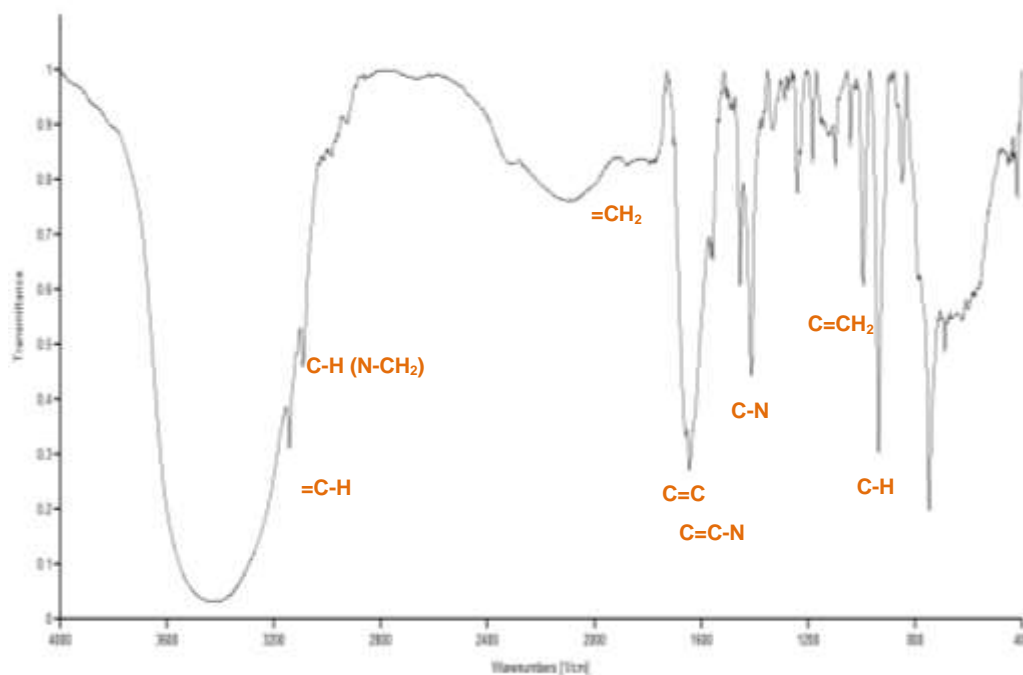


Figura V.32. Espectro de infrarrojo del compuesto **6**, en película de CsI a t.a.

V.7.2. Caracterización por RMN de ¹H y ¹³C{¹H} del compuesto 6

El espectro de RMN de ¹H del carbeno N-heterocíclico de oro **6** (figura V.33) presenta cuatro señales, se observa una señal simple para los protones H⁴ en 6.96 ppm, también se observa una señal doble de doble de triples para H⁷ en 5.96 ppm debido a los acoplamientos presentados con H⁶, H^{8b} y H^{8a}. A frecuencias bajas se

observan dos señales doble de dobles para los protones asignados como H^{8b} y H^{8a} en 5.33 ppm y 5.26 ppm respectivamente. Por último se observa una señal doble de triples para los protones asignados como H⁶ en 4.82 ppm.

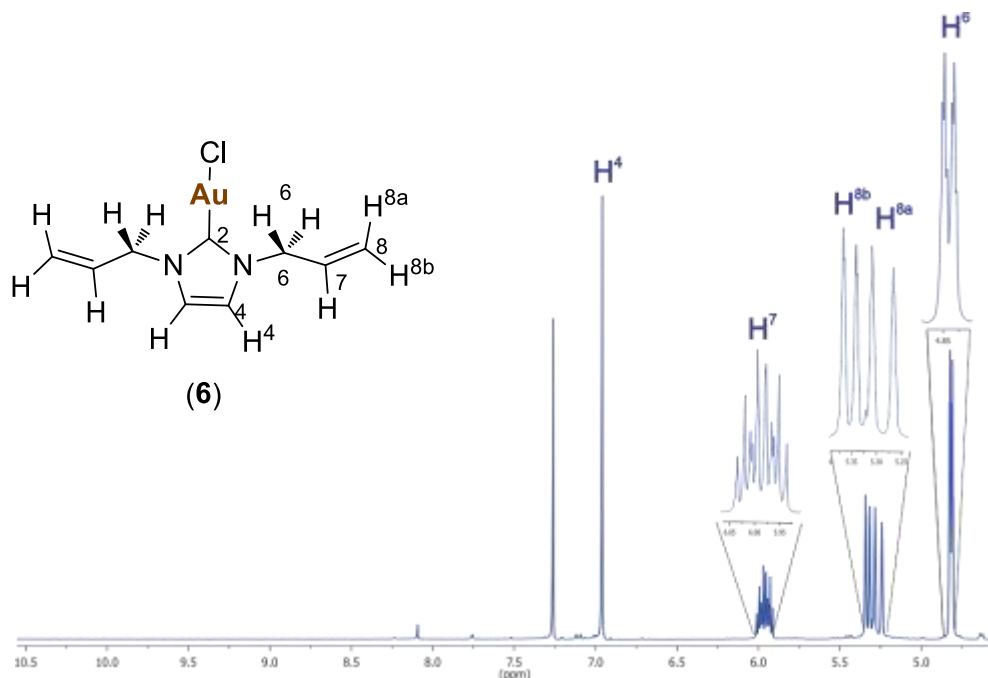


Figura V.33. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **6**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

La asignación correcta de las señales de protón se corroboró mediante un espectro de dos dimensiones gCOSY (Figura V.34) en el cual se observan la correlaciones entra los protones H⁶, H⁷, H^{8a} y H^{8b} de cadena alifática del alqueno. No se observan las correlaciones con el protón H² debido a la desprotonación del carbono C² y a la formación del carbeno NHC coordinado al centro metálico de oro.

En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} (figura V.35) se pueden observar 5 señales, a frecuencias altas se puede observar la señal asignada para el carbono carbenico C² en 171.5 ppm la cual presenta un desplazamiento distinto en comparación con el del compuesto **5** unido a plata, tambien se puede observar un cambio de desplazamiento en los carbonos C⁷ en 132.1 ppm, en las señales para C⁴ se encuentran traslapadas en 120.7 ppm y la señal para C⁸ en 120.1 ppm. A frecuencias bajas podemos observar la señal de C⁶ en 54.1 ppm.

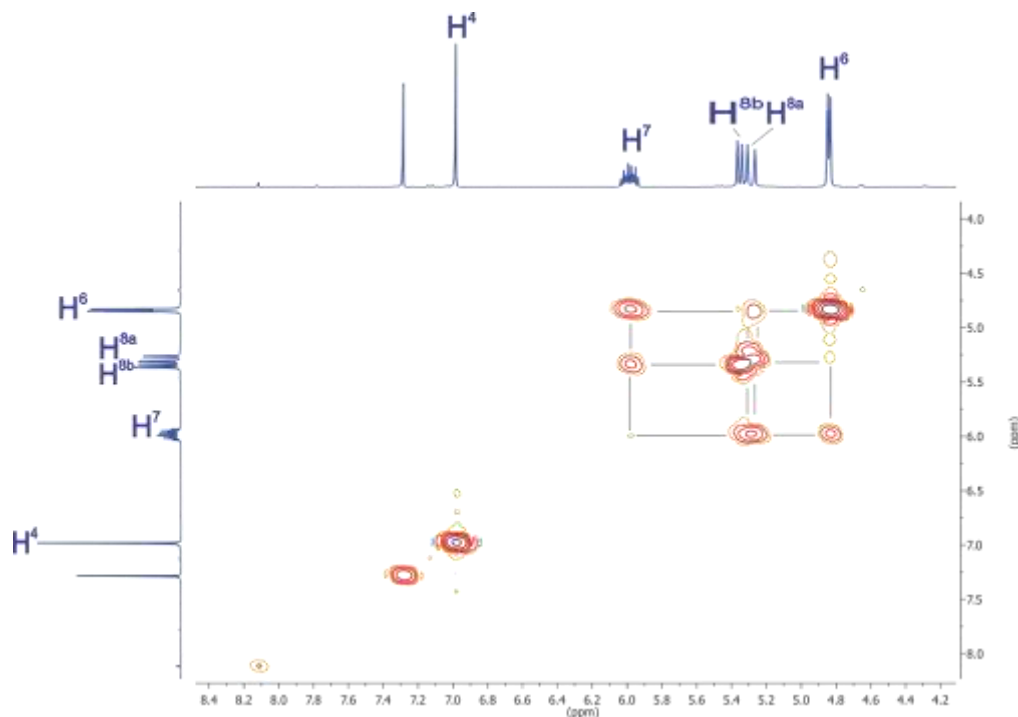


Figura V.34. Espectro gCOSY del compuesto **6**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

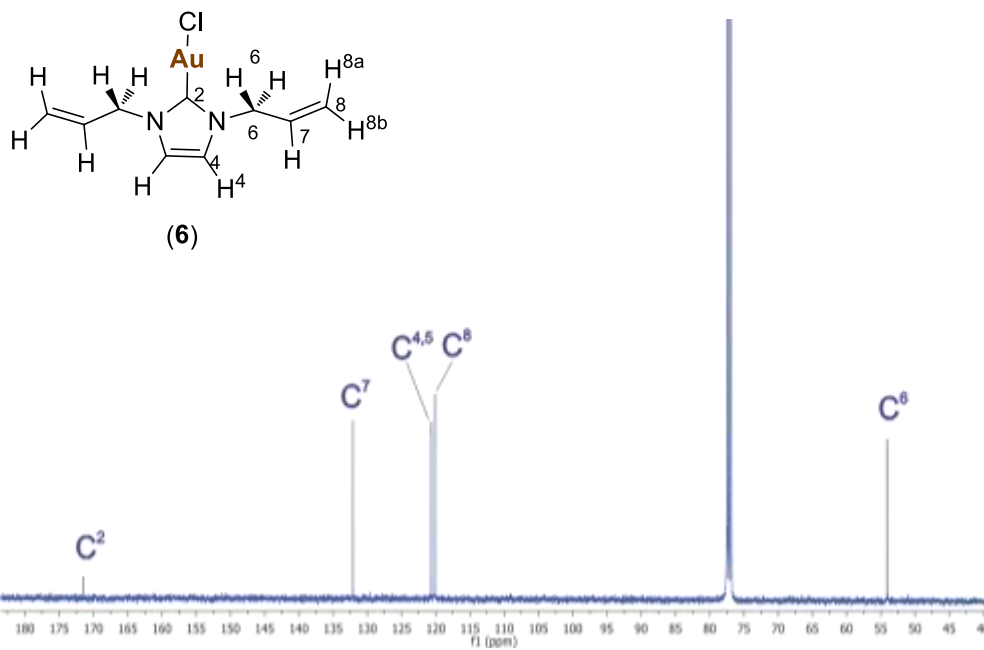


Figura V.35. Espectro ¹³C{¹H} del compuesto **6**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

Mediante un experimento de dos dimensiones gHSQC (figura V.36) se corroboró la correcta asignación de las señales de ¹³C para el compuesto **6**. El

espectro muestra las correlaciones de los protones con sus respectivos carbonos unidos directamente a un enlace, en 6.96 ppm se puede observar la señal asignada a los protones H⁴ con los carbonos asignados como C⁴ en 120.7 ppm, la señal de H⁷ en 5.96 ppm con el carbono C⁷ en 132.1 ppm, las señales asignadas a los protones H^{8b} y H^{8a} en 5.33 ppm y 5.26 ppm respectivamente con el carbono C⁸ en 120.1 ppm, por último se puede observar la señal asignada al protón H⁶ en 4.82 ppm con el carbono C⁶ en 54.1 ppm.

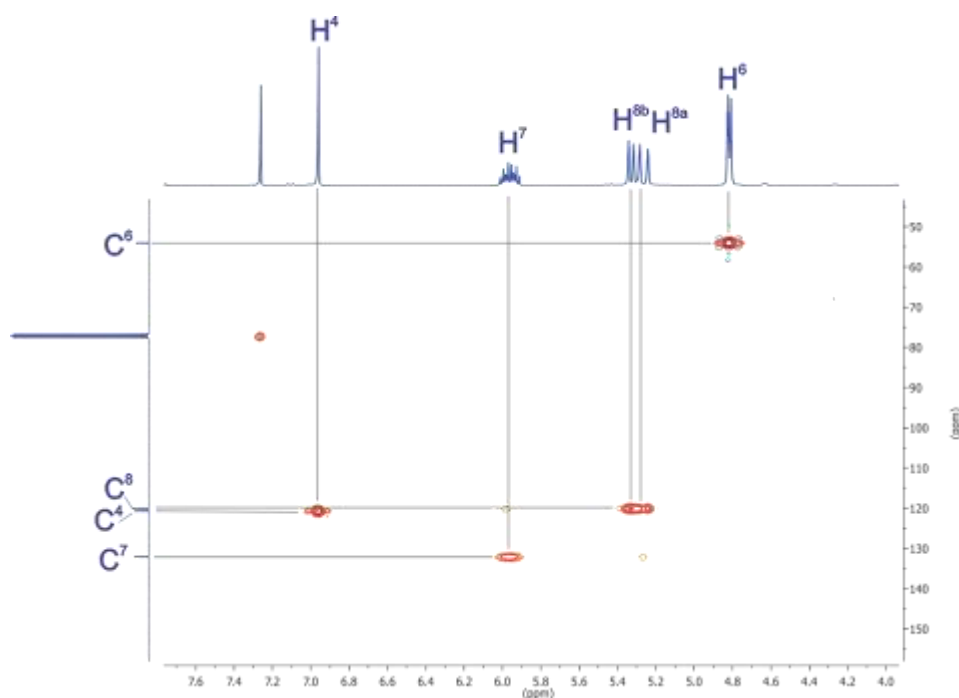


Figura V.36. Espectro de gHSQC del compuesto **6**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

En el espectro de dos dimensiones gHMBC mostrado en la figura V.37, se pueden observar las correlaciones a tres enlaces de H⁴ en 7.00 ppm con C⁶ en 54.1 ppm y con C² en 171.5 ppm, la señal H⁷ en 5.96 ppm muestra correlación a dos enlaces con C⁶ en 54.1 ppm, las señales H^{8b} y H^{8a} en 5.33 ppm y 5.26 ppm muestran una correlación a tres enlaces con C⁶ en 54.1 ppm y a dos enlaces con C⁷ en 132.1 ppm, por último se pueden observar las correlaciones de H⁶ a tres enlaces con C⁸ en 120.1 ppm, con C² en 171.5 ppm, con C⁴ en 120.7 ppm y a dos enlaces con C⁷ en 132.1 ppm. Las correlaciones que se pueden observar con el carbono C² así como

su desplazamiento químico en 171.5 ppm indican que el carbono carbénico C² se encuentra coordinado al centro metálico de oro.

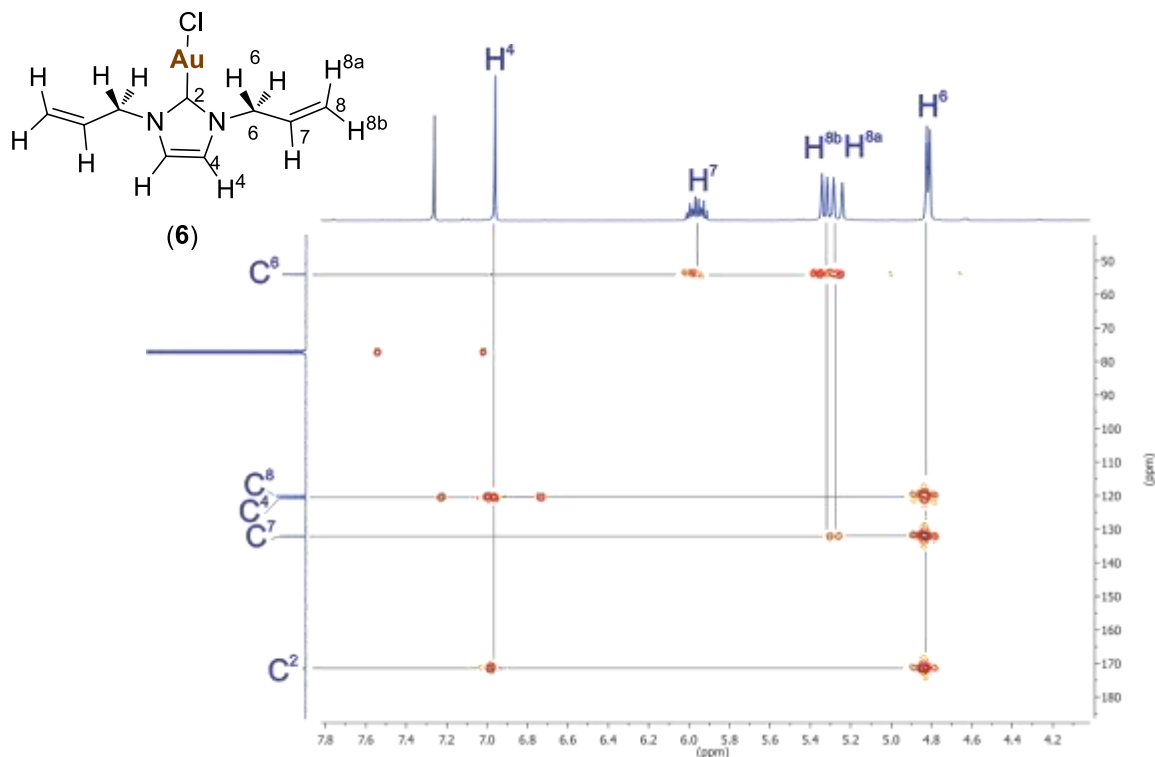


Figura V.37. Espectro gHMBC del compuesto **6**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

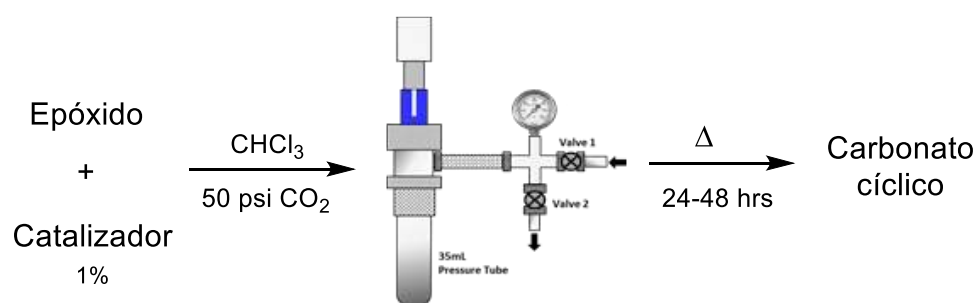
En la tabla V.1. podemos observar los distintos valores de RMN de ¹³C{¹H} de los carbenos NHC **5** y **6** coordinados a los distintos centros metálicos y como la unión de estos afectan los desplazamientos de los carbonos, esto nos permite diferenciar entre este tipo de compuestos y con base a la literatura podemos indicar que los desplazamientos mostrados son indicativo de que se tratan de complejos metálicos mononucleares.

Tabla V.1. Desplazamientos RMN de ¹³C{¹H} para los carbenos NHC **5** y **6**.

| Compuesto | Desplazamientos RMN ¹³ C{ ¹ H} δ (ppm) |
|---------------------|--|
| NHC-Ag (5) | 180.1 (C ²), 132.6 (C ⁷) 121.3 (C ⁴) 119.9 (C ⁸) 54.4 (C ⁶). |
| NHC-Au (6) | 171.5 (C ²), 132.1 (C ⁷) 120.7 (C ⁴) 120.1 (C ⁸) 54.0 (C ⁶). |

V.8. Pruebas de catálisis para la adición de CO₂

Los epóxidos **1** y **2** fueron llevados a pruebas de catálisis para condensación de CO₂. [26]. Para llevar a cabo las pruebas inicialmente se empleó 0.1 g del epóxido correspondiente y se disolvió en 2 mL de CHCl₃ previamente seco, por otra parte, se utilizó 1% mol del catalizador [AMIm][Cl] o [BAIm][Cl] (**4a**) y se disolvió en 2 mL de CHCl₃ seco, ambas soluciones se transfirieron a un tubo Fischer-Porter mediante cánula y este se llevó a una presión de 50 psi de CO₂. El reactor se calentó a una temperatura de 80 °C (esquema V.7), con tiempos de 24 a 48 hrs.

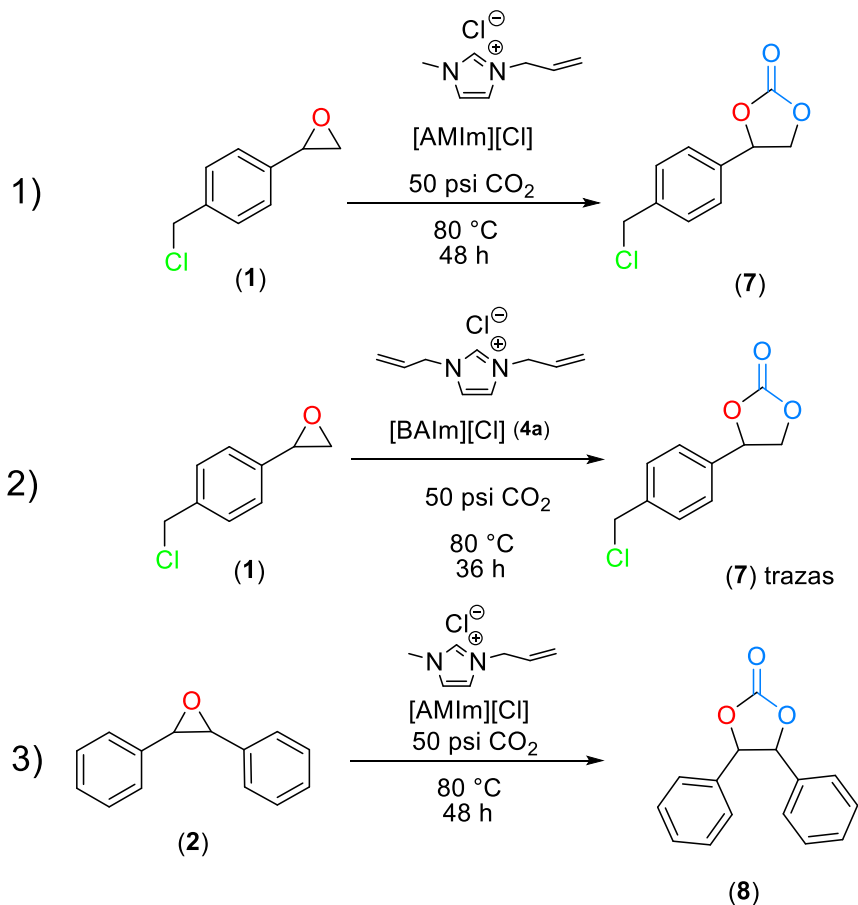


Esquema V.7. Proceso de catálisis para la condensación de epóxidos y CO₂.

Una vez concluido el tiempo de reacción, las soluciones respectivas fueron transferidas a un matraz Schlenk con ayuda de una cánula y se llevaron a sequedad. La solución resultante en cada caso fue tratada mediante extracciones de éter dietílico (3×5 mL), recuperándose al catalizador en forma de un precipitado amarillo y un sobrenadante que fue llevado a caracterización.

Se siguió la misma metodología para la síntesis de los carbonatos cíclicos **7** y **8** correspondientes a los epóxidos **1** y **2** respectivamente. Se llevaron a cabo varias pruebas para encontrar las condiciones adecuadas de reacción (esquema V.8). Inicialmente se optó por un tiempo de reacción de 24 h pero al monitorear el producto de reacción mediante espectroscopía de IR se observó que no se había formado el carbonato cíclico, por lo que se optó por aumentar el tiempo a 48 h para las pruebas **1** y **3**. Sin embargo, en la prueba 2 utilizando al compuesto **4a** como catalizador se cambió el tiempo a 36 h debido a la formación de alcoholes como subproductos. Las

condiciones de cada una de las pruebas de catálisis para la condensación de CO₂ se muestran en la tabla V.2.



Esquema V.8 Reacciones de cicloadición de los epóxidos **1** y **2** con CO₂, empleando como catalizador [AMIm][Cl] y [BAIm][Cl] (**4a**).

Tabla V.2. Pruebas de catálisis en las reacciones de ciclación de epóxidos y CO₂.

| Prueba | Epóxido | [AMIm][Cl] [*] | [BAIm][Cl] [*] (4a) | t |
|--------|---------|-------------------------|---------------------------------|------|
| 1 | 1 | 1% | - | 48 h |
| 2 | 1 | - | 1% | 36 h |
| 3 | 2 | 1% | - | 48 h |

*1% mol con respecto a los moles del epóxido. Todas las reacciones de catálisis fueron llevadas a una presión de 50 psi de CO₂.

Se llevó a cabo el monitoreo de las reacciones para la síntesis del carbonato cíclico mediante espectroscopia infrarroja. En la *prueba 1* a las 24 h de tiempo de reacción no se observó la aparición de una banda característica de carbonilo perteneciente al carbonato cíclico esperado según la literatura [26], por lo que se dejó transcurrir la reacción por 24 h más y al término de las 48 h se obtuvo el espectro de infrarrojo de la mezcla de reacción en donde se observaron la banda en 1728 cm^{-1} esperadas para el grupo funcional carbonilo dentro de la mezcla, así como una banda en 1262 cm^{-1} perteneciente al grupo acilo (figura V.38). Sin embargo, al intentar purificar la mezcla de reacción mediante cromatografía en columna de sílice utilizando gel de sílice como soporte y una mezcla hexano/éter en proporción 9:1 como eluyente, no fue posible purificar el producto deseado.

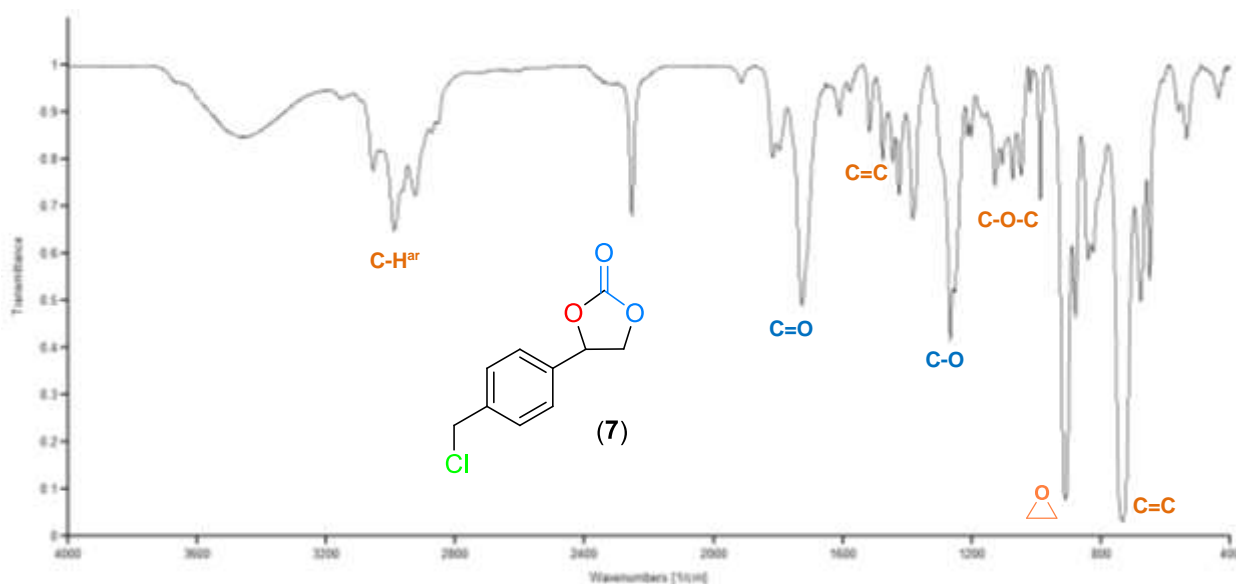


Figura V.38. Espectro de infrarrojo de la prueba de catálisis 1, en película de CsI a t.a.

El espectro de infrarrojo de la *prueba 2* utilizando el epóxido **1** y el líquido iónico [BAIm][Cl] (**4a**) únicamente mostró la formación carbonato cíclico **7** pero en menor cantidad (figura V.39).

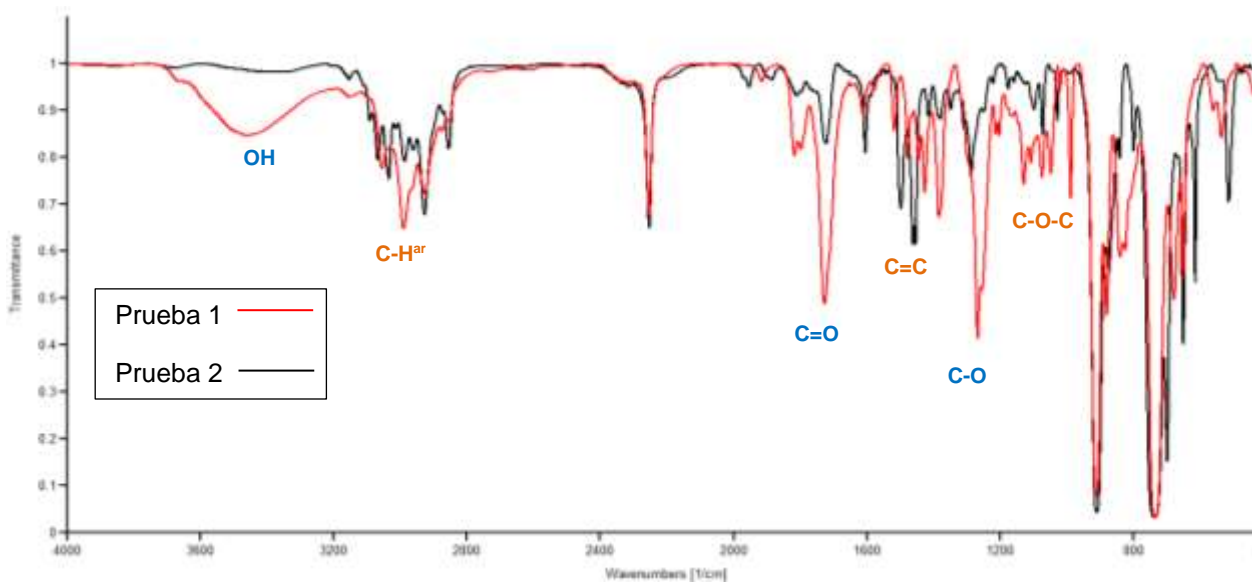


Figura V.39. Espectros de infrarrojo de las pruebas de catálisis 1 y 2, en película de Csl a t.a.

El espectro de infrarrojo de la *prueba 3* utilizando el epóxido **2** y el líquido iónico [AMIm][Cl] se pueden observar las bandas del carbonato en 1728 cm^{-1} esperadas para el grupo C=O y la banda en 1262 cm^{-1} perteneciente al grupo C-O del acilo (figura V.40 y tabla V.3).

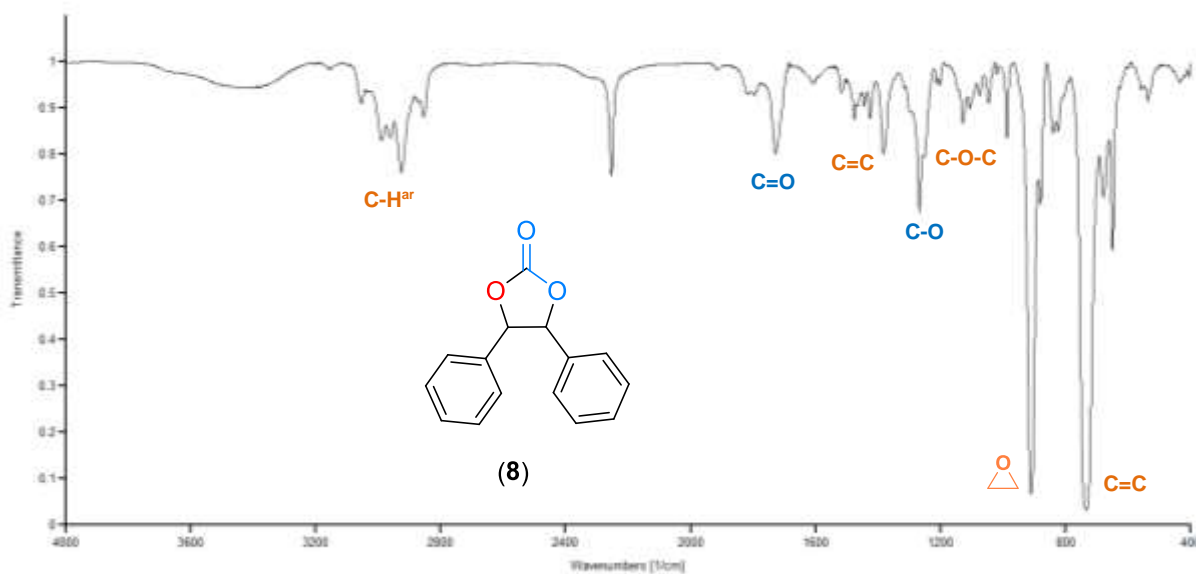


Figura V.40. Espectro de infrarrojo de la prueba de catálisis 3, en película de Csl a t.a.

Tabla V.3. Datos de espectroscopia infrarrojo para los carbonatos cíclicos **7** y **8**.

| | IR ν (cm ⁻¹): |
|----------|---|
| 7 | 3052-2987 (f, C-H _{ar}), 2957-2922 (f, CH-Cl), 1728 (f, C=O) , 1424 (m, CH ₂ -hal), 1264 (C-O), 879-675 (C=C). |
| 8 | 3035 (m, st C-H), 1728 (f, C=O) , 1609 (m, C-H _{ar}), 1453(f, C-C), 1286 (m, epox), 874 (m, epox), 747-696 (f, C=C _r). |

Asimismo en el espectro de RMN de ¹H de la mezcla de reacción de la *prueba 1*, (figura V.41) se puede observar las señales para el epóxido **1**, así como unas señales en 5.00, 4.22 y 4.12 ppm que podrían corresponder a los hidrógenos H^{1a} y H^{1b} y H² del carbonato **7**. Además en el espectro de RMN de ¹³C de la mezcla de reacción (figura V.42) también se pueden observar las señales para el epóxido **1**, pero importante resaltar es la señal en 161.2 ppm que correspondería al carbono cuaternario C⁸ base del carbonilo. Y otras señales alrededor de 60.0 ppm que podrían ser asignadas a los carbonos C¹ y C² del anillo. Sin embargo, no fue posible la separación de la mezcla de reacción por lo que no fue posible obtener un espectro del compuesto **7** puro.

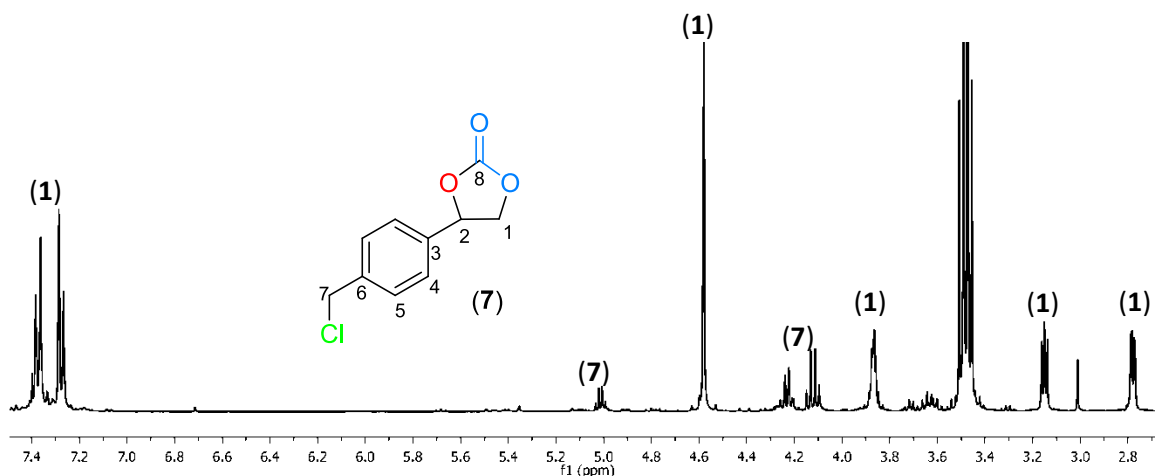


Figura V.41. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **7**, obtenido en CDCl₃ a t.a.

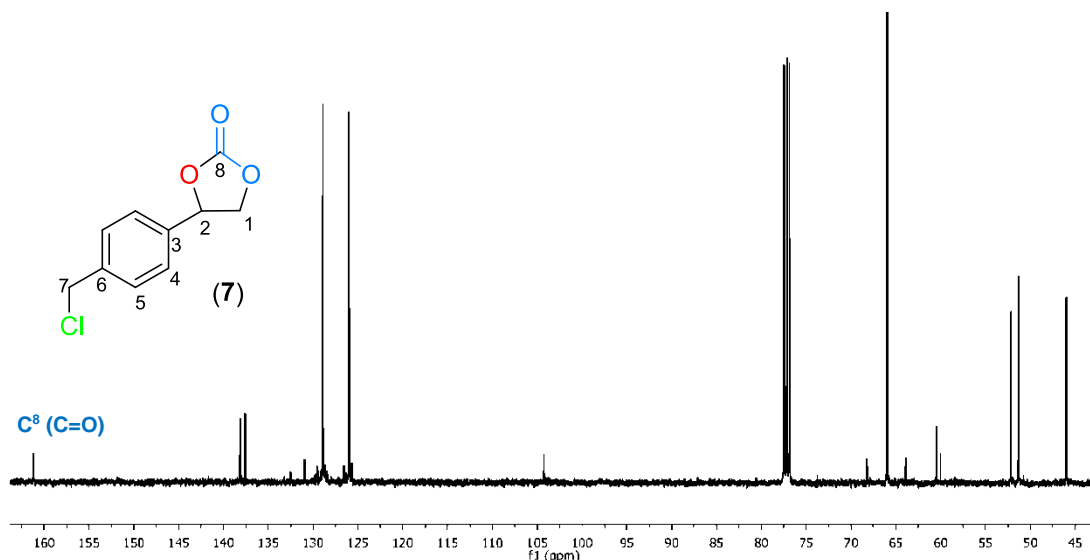
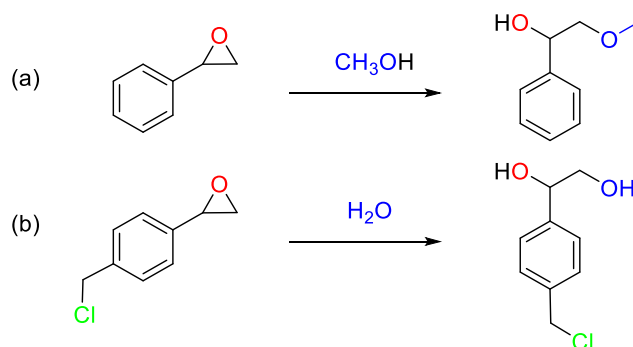


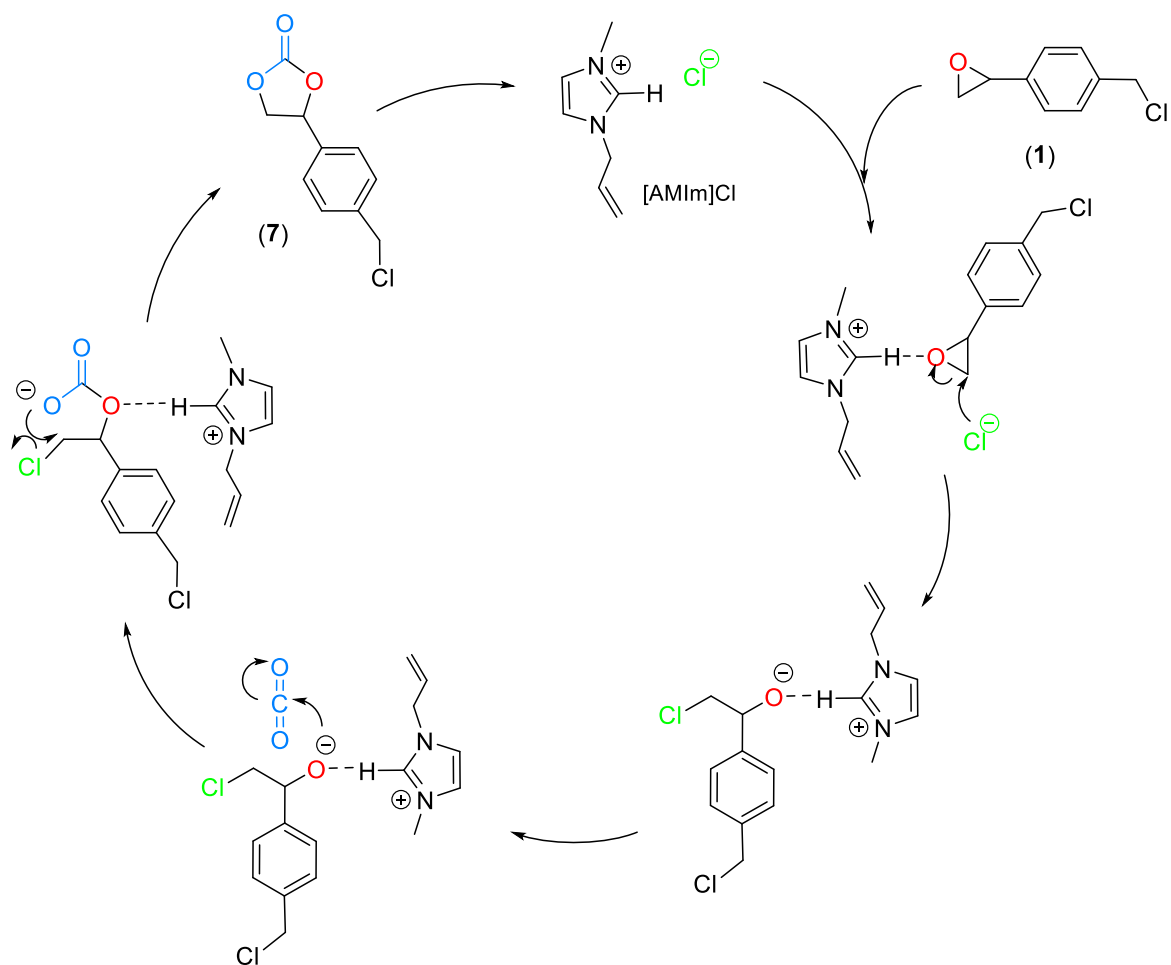
Figura V.42. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7**, obtenido en CDCl_3 a t.a.

Como se ha descrito en la literatura las reacciones de apertura de epóxidos pueden dar paso a la formación de alcoholes [26]. Cuando se utiliza CH_3OH como disolvente el grupo alcóxido actúa como nucleófilo atacando el anillo del epóxido formando los productos mostrados en la reacción (a) del esquema V.9 por lo que es posible que en la reacción de catálisis realizada, el epóxido sufra una apertura de anillo debido a la presencia de H_2O en el medio de reacción, llevando a la formación del 1-(4-(clorometil)fenil)etano-1,2-diol, como se muestra en la reacción (b) del esquema V.9. Cabe mencionar que en el espectro de IR de la mezcla de reacción (figura V.38) se muestra una señal ancha en 3460 cm^{-1} para grupos OH. Sin embargo, no fue posible llevar a cabo la identificación inequívoca de su formación en la mezcla de reacción.



Esquema V.9. Formación de alcoholes a partir del epóxido **1**.

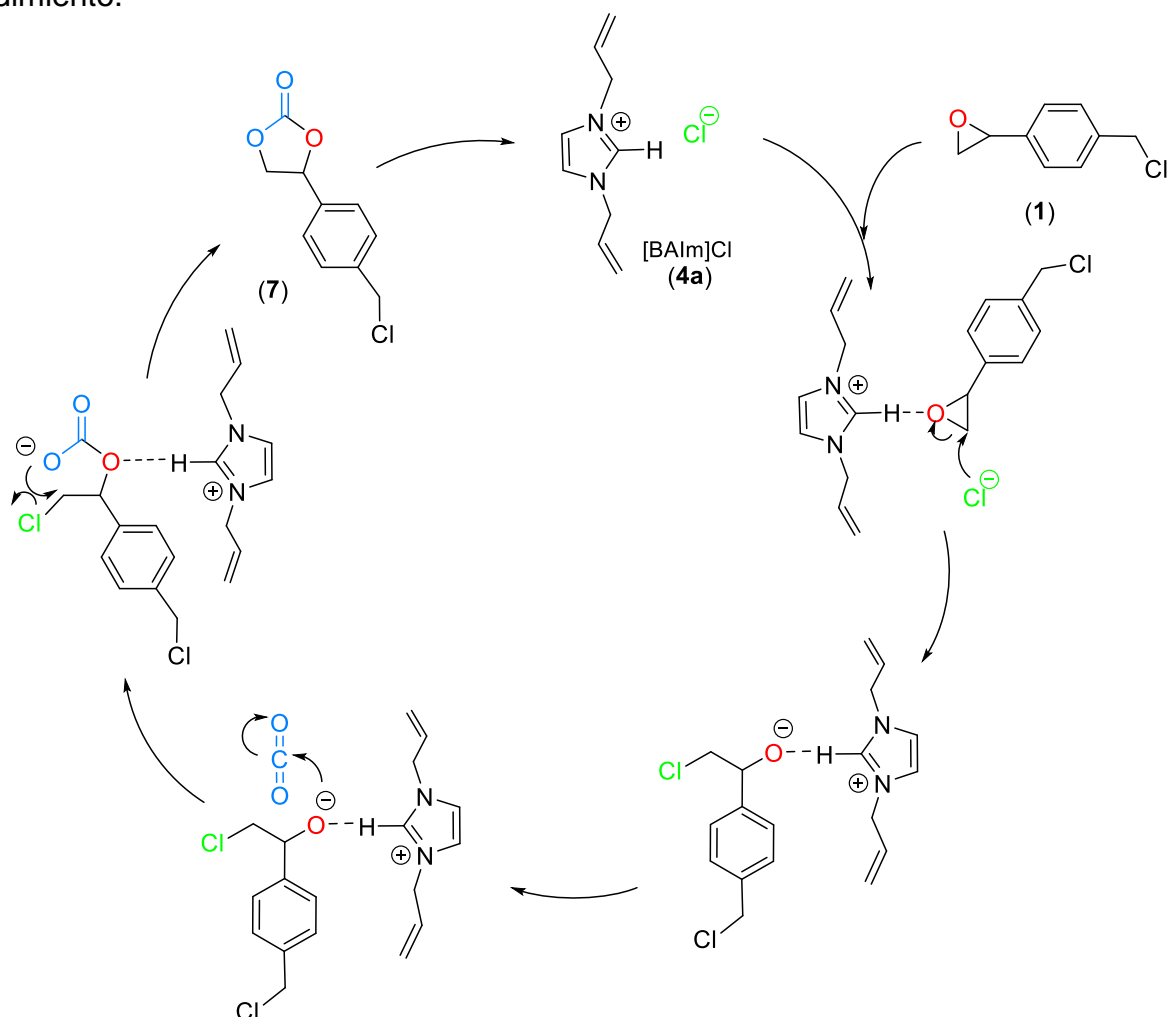
De acuerdo a la literatura [19] a continuación se muestran los ciclos catalíticos propuestos para las reacciones de formación de los carbonatos cíclicos **7** y **8**. Conforme a la propuesta del mecanismo mostrado en el esquema V.10, el mecanismo es viable considerando por ejemplo las características estéricas tanto del sustrato como del catalizador.



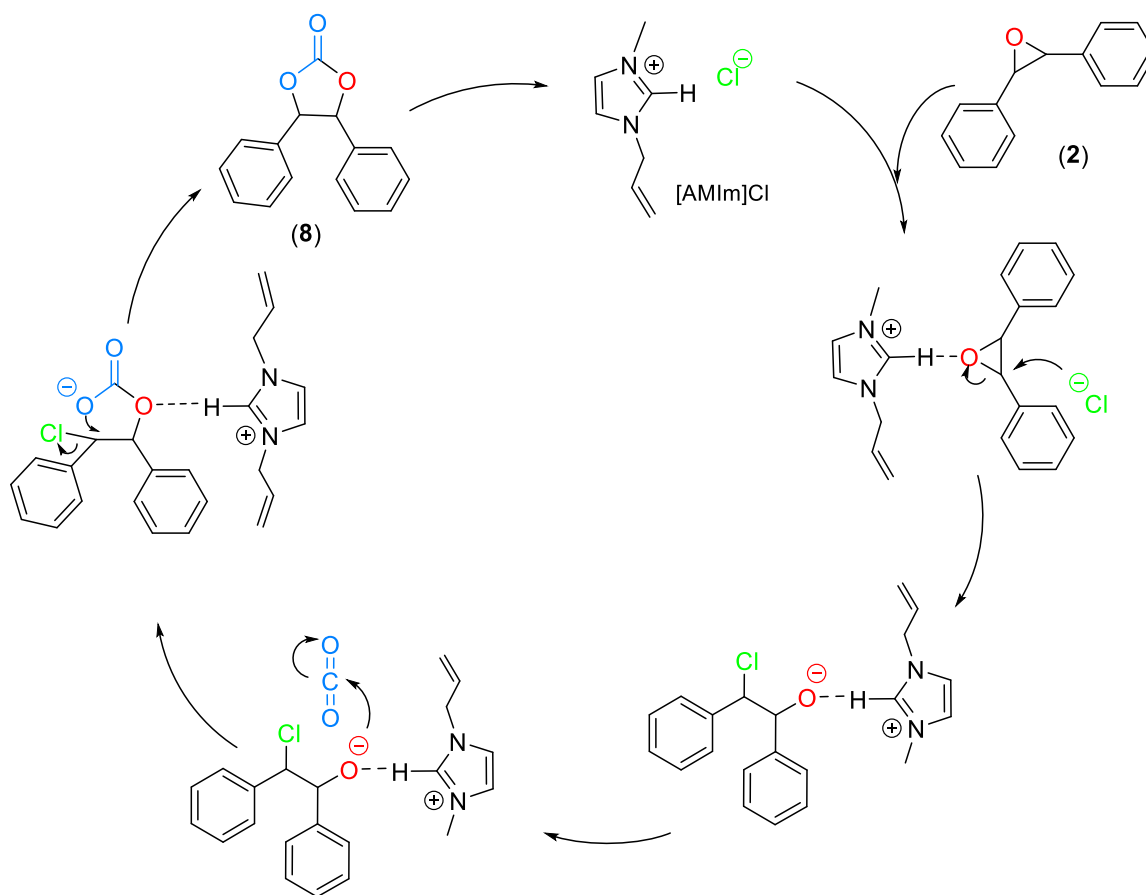
Esquema V.10. Mecanismo de formación del carbonato cíclico **7** empleando [AMIm][Cl] como catalizador.

Sin embargo, en el mecanismo mostrado en el esquema V.11 aparentemente existe un mayor impedimento estérico por parte del catalizador lo que ocasiona posiblemente un menor rendimiento en la reacción. Por otro lado, las características electrónicas del líquido iónico también cambian, por lo que se requieren más estudios para poder determinar el motivo del bajo rendimiento y llegar a una conclusión. Por otro lado, en el mecanismo del esquema V.12 se puede observar que existe un

mayor impedimento estérico en el paso final de la formación del carbonato **8**. Sin embargo, esto podría ayudar a facilitar la salida del cloro, que se sabe no es uno de los mejores grupos salientes, por lo que también no se descarta que las propiedades electrónicas del catalizador influyan en el mecanismo y por lo tanto en su rendimiento.



Esquema V.11. Mecanismo formación del carbonato cíclico **7** empleando $[BAIm][Cl]$ (**4a**) como catalizador.



Esquema V.12. Mecanismo de formación del carbonato cíclico **8** empleando como catalizador $[\text{AMIm}][\text{Cl}]$.

VI.CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis de los epóxidos 2-(4-clorometil)feniloxirano (**1**), 2,3-difeniloxirano (**2**) y 2-(clorometil)-2-metiloxirano (**3**), la cual procede vía oxidación de alquenos en presencia de un peroxiácido, sus rendimientos se optimizan cuando la reacción es llevada a cabo inicialmente a 0°C, obteniéndose de esta forma los epóxidos deseados en rendimientos moderados.

Se purificó y caracterizó a los epóxidos **1** y **2** para ser utilizados posteriormente en pruebas de captura de CO₂.

El epóxido **3** se descompone durante su purificación en cromatografía en columna de sílice por lo que no fue posible su utilización en las reacciones de catálisis.

Se llevó a cabo la síntesis del líquido iónico cloruro de 1,3-bisallilimidazolio [BAIm][Cl] (**4a**) en buenos rendimientos a partir de imidazol y agregando cloruro de alilo en exceso para obtener el compuesto simétrico. Posteriormente este compuesto fue llevado a reacción para realizar un cambio de contraión en presencia de KPF₆ a temperatura ambiente, para así obtener al compuesto hexafluorofosfato de 1,3-bisallilimidazolio [BAIm][PF₆] (**4b**) en buenos rendimientos.

La síntesis del carbeno N-heterocíclico [(BAIm)AgCl] (**5**) se llevó a cabo mediante la reacción entre cloruro de 1,3-bisallilimidazolio (**4a**) y óxido de plata vía desprotonación del carbon dos del anillo de imidazolio con buenos rendimientos.

La síntesis del compuesto [(BAIm)AuCl] (**6**) se llevó a cabo vía transmetalación de **5** con el compuesto [Au(SMe₂)Cl] a baja temperatura con buenos rendimientos.

El epóxido **1** en presencia del catalizador [AMIm][Cl] demostró llevar a cabo la condensación de CO₂ para la formación de carbonatos cíclicos. Sin embargo no fue posible su purificación y su caracterización inequívoca debido a la pérdida del producto en el proceso de purificación, por lo que todas las evidencias de su formación fueron tomadas en mezcla de reacción.

El epóxido **2** aunque mostró llevar a cabo la condensación de CO₂ para la formación del carbonato cíclico **8**, las condiciones empleadas no fueron adecuadas para tener un buen rendimiento.

Mientras que el compuesto [BAIm][Cl] (**4a**) no mostró tener buena actividad catalítica, por lo que se requieren más estudios para probar su efectividad.

Se propone que los bajos rendimientos para el compuesto **8** fueron debidos un impedimento estérico entre los grupos aromáticos y el cloruro en el paso de ciclación del mecanismo de formación del carbonato.

VII.REFERENCIAS

- [1] Ghazali-Esfahani, S., Song, H., Paunescu, E., Bobbink, F. D., Liu, H., Fei, Z., Dyson, P. J. Cycloaddition of CO₂ to epoxides catalyzed by imidazolium-based polymeric ionic liquids. *Green Chemistry*. **2013**, 15, 1584.
- [2] Raven, J. **2005**. *Ocean Acidification due to Increasing Atmospheric Carbon Dioxide*. London, UK: The Royal Society.
- [3] Song, C., Gaffney, A. F., Fujimoto, K., **2002**, *CO₂ Conversion and Utilization*, ACS Sym. Ser., USA, capítulo 1.
- [4] Aresta, M., Dibenedetto, A., **2003**. *Carbon Dioxide Fixation into Organic Compounds In Carbon Dioxide Recovery and Utilization*. Editor M. Aresta, Springer-Science+Business Media, B. V., Italia., capítulo 9.
- [5] Cokoja, M., Bruckmeier, C., Rieger, B., Herrmann, W.A., Kìhn, F. E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510.
- [6] Wilhelm, M. E., Anthofer, M. H., Reich, R.M., D'Elia, V., Basset, J-M., Herrmann, W. A., Cokoja, M., Kìhn, F. E., *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1638–1643.
- [7] McMurry, J., **2004**. *Organic Chemistry*, 6th edición. Belmont, CA: Brooks/Cole.
- [8] Jerry M., **1985**. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 3rd edición. John Wiley & Sons.
- [9] Li, Jie Jack; Corey, E. J. **2007**. "Prilezhaev Reaction". *Name Reactions of Functional Group Transformations*. Wiley-Interscience. Capítulo 3. pp. 274–281.
- [10] Morrison, R.T. Boyd, R. N. **1992**. *Organic Chemistry*, 6th edición. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.
- [11] González Abrego, D. O., Carpio Granillo, M., Zuno Cruz, F. J., Sánchez Cabrera, G., *Pädi* **2015** 3(5).
- [12] Ratti, R. *Advances in Chemistry*, vol. **2014**, ID 729842, 16 páginas.
- [13] De los Ríos, A. P., Irabien, A., Hollmann, F., & Fernández, F. J. H. *Journal of Chemistry*, vol. **2013**, ID 402172, 2 páginas

-
- [14] Wasserscheid P., Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3772.
- [15] Nemirowsky, I., *J. Prakt. Chem.* **1883**, 28, 439.
- [16] Peng J., Deng Y., *New J. Chem.* **2001**, 25, 639.
- [17] Xie, Y., Zhang, Z., Jiang, T., He, J., Han, B., Wu, T., Ding, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7255.
- [18]. Kim H. S, Kim J. J., Kim H., Jang H. G., *J. Catal.* **2003**, 220, 44.
- [19] Cokoja, M., Wilhelm, M. E., Anthofer, M. H., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. *ChemSusChem*, **2015**, 8, 2436.
- [20] Bourissou D., Guerret O., Gabbaí F. P., Bertrand G., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
- [21]. Fischer E. O, Maasbol A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 580
- [22] Kascatan-Nebioglu A., Panzner M. J., Tessier C. A., Cannon C. L., Youngs W. J., *Coord. Chem. Int.*, **2005**, 44, 444.
- [23] Cazin C. S. J. **2011**. *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Ed. Springer-Verlag: Heidelberg, Germany. Capítulo 1.
- [24] González-Abrego, D. O., Zuno-Cruz, F. J., Carpio-Granillo, M., Andrade-López, N., Cruz-Borbolla, J., Martínez-Macias, C., Mendoza-Espinosa, D., Rosales-Hoz, M. J., Leyva, M. A., Torres-Lubián, J. R., López-Jiménez, J. A., Jancik, V. Sánchez-Cabrera, G., *Polyhedron*, **2017**, 137, 97.
- [25] Perrin, D., Armarego, W. **1988**. *Purification of laboratory Chemicals*, New York, EUA: Pergamon Press.
- [26] Yañez-Cabrera, A. **2019**. *Estudio de la reactividad de epóxidos con compuestos medio sándwich de hierro y su potencial condensación con CO₂* (Tesis de maestría). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México.
- [27] Carpio-Granillo M. **2016**. *Líquidos iónicos como precursores de carbenos metálicos y su uso como medios de reacción*. (Tesis de maestría). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca de Soto, Hgo., México.
-