

# Desarrollo de catalizadores para el diseño de procesos químicos sostenibles

*Síntesis de una olefina N-heterocíclica y estudio de su reactividad  
con CO<sub>2</sub>*

Trabajo de Fin de Grado

Autor: Néstor Calabia Gascón

Director: Manuel Iglesias Alonso  
Ponente: Ramón Macías Maza

# **Índice**

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 1. Resumen .....                | 2  |
| 2. Introducción .....           | 4  |
| 3. Objetivos .....              | 8  |
| 4. Resultados y discusión ..... | 9  |
| 5. Conclusiones .....           | 18 |
| 6. Parte experimental .....     | 19 |
| 7. Referencias .....            | 21 |

# 1. Resumen

Desde el descubrimiento de los carbenos N-heterocíclicos (NHC) y sus propiedades como ligando espectadores no han sido pocos los esfuerzos por encontrar moléculas con capacidades dadoras  $\sigma$  superiores a éstas. Las moléculas del tipo olefina N-heterocíclica (NHO) presentan un doble enlace altamente polarizado, donde el carbono terminal se caracteriza por ser un excelente nucleófilo. De hecho, cuando estas moléculas actúan como ligandos en complejos de metales de transición, éstas se comportan como mejores dadores  $\sigma$  que los NHC. En el presente trabajo se incluye la síntesis de la sal cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)ethyl)-2-metilimidazolio, la cual servirá como producto de partida para la generación de la NHO. Dicha síntesis consiste en la adición de dos equivalentes de 2-cloroethyl metil sulfuro sobre una molécula de 2-metilimidazol previamente desprotonada. Para la formación de la olefina N-heterocíclica se toma la sal de imidazolio y se desprotoна mediante el uso de un exceso de hidruro de sodio, obteniéndose así el compuesto 1,3-bis(2-(metiltio)ethyl)-2-methylenimidazolina. Para evaluar la reactividad de esta molécula, así como para estudiar su potencial aplicación ya sea como organocatalizador o como ligando no inocente en un compuesto organometálico, se puso en contacto una disolución de la NHO en THF con una atmósfera de CO<sub>2</sub>. El experimento dio como resultado la formación de una betaína que pierde CO<sub>2</sub> para dar lugar a la olefina de partida, la cual se descompone en presencia de trazas de agua para dar lugar a la sal de imidazolio.

# 1. Summary

Since the discovery of N-heterocyclic carbenes (NHCs) and their properties as ancillary ligands there has been a continuous effort to find new molecules with superior  $\sigma$ -donating capabilities. N-heterocyclic olefins show a highly polarized double bond, where the terminal carbon behaves as an excellent nucleophile. In fact, on acting as ligands in transition metal complexes, NHOs have shown a better  $\sigma$ -donating ability than NHCs. The work presented here deals with the synthesis of the salt 1,3-bis(2-(methylthio)ethyl)-2-methylimidazolium chloride, which will serve as starting material for the generation of the corresponding NHO. The synthesis of the salt entails the addition of two equivalents of 2-chloroethyl methyl sulfide to a molecule of 2-methylimidazole previously deprotonated. The formation of the NHO requires the deprotonation of the imidazolium salt with excess sodium hydride, thus obtaining the compound 1,3-bis(2-(methylthio)ethyl)-2-methylenimidazoline. In order to evaluate the reactivity of this molecule, as well as to study its potential application either as an organocatalyst or as a non-

innocent ligand for organometallic complexes, a solution of the NHO in THF was reacted with CO<sub>2</sub>. The experiment showed the formation of a betaine that loses CO<sub>2</sub> to give the starting olefin, which eventually decomposes in the presence of trace water to give the imidazolium salt.

## 2. Introducción

Desde los inicios de la era moderna la humanidad ha aplicado sus conocimientos en química en un gran número de campos. Ésta siempre ha sido una herramienta eficaz para la creación de nuevos materiales, la obtención de fármacos, aplicaciones dentro del sector energético, etc. Sin embargo, desde el comienzo del siglo XX el hecho de que las acciones del hombre sobre la Tierra y su propio desarrollo no podían tener lugar a cualquier precio se convirtió en una realidad. Entonces surgió la necesidad de transformar el enfoque de la química hacia uno consciente de que los recursos de la Tierra, materiales y energéticos, son finitos y de que se debe hacer un uso responsable y sostenible.

Así es cómo surgió la química sostenible o química verde. Una filosofía que transforma el concepto anticuado de la química basado en la explotación de los recursos disponibles y en procesos inefficientes que dejan tras de sí grandes cantidades de residuos hacia uno que busca la satisfacción de las necesidades del hombre sin comprometer el futuro de la humanidad. Este enfoque de la química sostenible se basa en 12 principios que se centran en esencia en la reducción de residuos, materiales, energía y costes, y la disminución del impacto ambiental.<sup>1</sup>

Uno de estos principios consiste en la utilización de catalizadores. Estas sustancias consiguen que ciertas reacciones tengan lugar bajo condiciones más suaves de temperatura y presión, generen menos residuos o necesiten de menor cantidad de reactivos. El término *catálisis* ya lo utilizó Berzelius en el siglo XIX para describir aquellas reacciones que tenían lugar más rápido de lo normal gracias a la presencia de una sustancia que permanecía inalterada. Muchos años de investigación después no sólo se descubrió que las reacciones catalizadas tenían lugar más rápido, como enunció Berzelius, sino que algunas que eran imposibles podían tener lugar gracias a la presencia de catalizadores. Hoy en día, y aunque la catálisis no sea exclusiva de la química organometálica, una parte importante de ésta se centra en la síntesis de nuevos catalizadores que mejoren aún más las condiciones de reacción de procesos ya conocidos o que permitan la síntesis de nuevas moléculas y materiales.

Una forma habitual de clasificar los catalizadores es según la fase en que se encuentran éstos en relación a los sustratos. De acuerdo con este tipo de clasificación la catálisis se puede dividir en heterogénea y homogénea.<sup>2</sup> La diferencia fundamental entre ambas es que en la primera el catalizador se encuentra en una fase diferente a la del medio de reacción, mientras que en la segunda el catalizador se encuentra disuelto en éste. La catálisis homogénea tiene como ventaja que el catalizador es una molécula discreta y por lo tanto es más fácil describir su centro activo y

el mecanismo de reacción de los procesos que éste cataliza. Por otra parte, la catálisis heterogénea es muy utilizada ya que permite unas condiciones de reacción más extremas y la separación del catalizador del medio de reacción es mucho más sencilla. A pesar de que la catálisis heterogénea ha predominado históricamente, la catálisis homogénea poco a poco ha ido adquiriendo importancia desde el momento en el que los compuestos organometálicos y sus propiedades catalíticas fueron descubiertos.<sup>3,4</sup>

La catálisis homogénea ha ganado relevancia debido al mayor control que se tiene sobre los catalizadores y a la sencillez del estudio de su mecanismo. Un mejor conocimiento del mecanismo ayuda a predecir el comportamiento de las reacciones incluso cuando los catalizadores son modificados. Las claves para que los compuestos organometálicos jueguen un papel tan importante en la catálisis homogénea son:

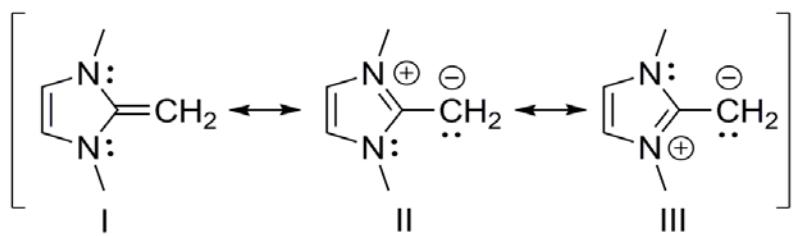
1. La gran variedad de ligandos diferentes que pueden acompañar al centro metálico. Éstos pueden estar involucrados directamente en el proceso catalítico o actuar como espectadores afectando al centro metálico electrónicamente o estéricamente.
2. La disponibilidad de orbitales d permite activar sustratos como olefinas o hidrógeno molecular mediante el establecimiento de enlaces sinérgicos.
3. Los complejos de metales de transición poseen una gran variabilidad de estados de oxidación y número de coordinación lo que da lugar a una rica reactividad.

Dentro de los ligandos auxiliares utilizados en catálisis un tipo muy importante son los conocidos como los carbenos N-heterocíclicos (NHC) que consisten en ciclos orgánicos con uno o más átomos de nitrógeno en los que uno de los átomos de carbono tiene solo 6 electrones de valencia. Conocidos ya desde los años 70 este tipo de carbenos está muy relacionado con los carbenos conocidos como tipo Fischer, ya que presentan heteroátomos (los átomos de nitrógeno) unidos al carbono carbénico. Éstos estabilizan el orbital p vacío del carbeno mediante donación de densidad electrónica por efecto mesomérico y el orbital σ no enlazante mediante retirada de carga por efecto inductivo<sup>5,6</sup>. No obstante, son malos aceptores π y por ello, los enlaces metal-carbeno NHC se suelen dibujar como sencillos. Los carbenos NHC ya eran conocidos desde los años 70 con sustituyentes típicamente alifáticos. Sin embargo, debido a la elevada reactividad de estas especies y su tendencia a formar dímeros según el equilibrio de Wanzlick<sup>7</sup> resultaron ser moléculas imposibles de aislar. Gracias a la adición de grupos adamantilo en ambos átomos de nitrógeno propuesta por Arduengo<sup>8</sup> en 1991 se obtuvo el primer NHC estable en ausencia de oxígeno y humedad, cristalizable y estable hasta

temperaturas superiores a los 240 °C. Este descubrimiento despertó un gran interés en su uso como ligandos para metales de transición.<sup>9</sup>

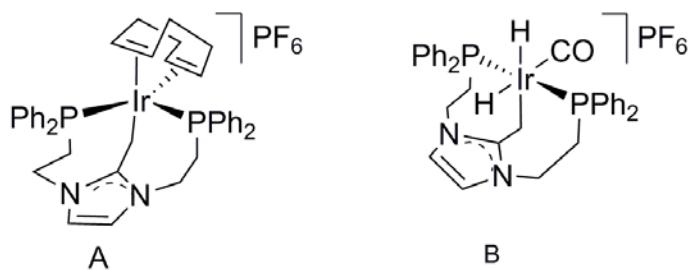
Los carbenos NHC se comportan como un ligando L al igual que las fosfinas, lo que quiere decir que donan un par de electrones al centro metálico. El gran éxito de los NHC como ligandos auxiliares en catálisis homogénea se ha atribuido principalmente a su capacidad σ-dadora, habitualmente superior a la de las fosfinas. Además, los ligandos NHC poseen unas características estéricas que permiten una mayor protección del centro metálico y dan lugar a enlaces metal-carbeno muy estables. Otra ventaja añadida de este tipo de carbenos es que se pueden modificar fácilmente añadiendo diferentes sustituyentes tanto en sus átomos de nitrógeno como en los átomos de carbono 4 y 5 del anillo modificando sensiblemente sus propiedades electrónicas y estéricas.<sup>10,11</sup>

La búsqueda de nuevos ligandos fuertemente dadores que permitan la obtención de complejos organometálicos con centros metálicos más ricos en electrones nos ha llevado a explorar la química de las olefinas N-heterocíclicas (NHOs)<sup>12-14</sup>. Este tipo de moléculas pueden ser representadas mediante dos estructuras resonantes extremas. La forma canónica neutra I es una olefina mientras que las formas canónicas II y III son iluros (Esquema 1). Las estructuras II y III están fuertemente estabilizadas debido a que la carga positiva sobre el anillo le confiere aromaticidad. Esto da lugar a olefinas fuertemente polarizadas que presentan un carbono terminal altamente nucleófilo. Las propiedades de este carbono terminal hacen que las olefinas N-heterocíclicas sean compuestos capaces de formar aductos con dióxido de carbono<sup>15</sup> y complejos con metales de transición<sup>16</sup> de forma análoga a los NHC. No obstante, las olefinas N-heterocíclicas forman enlaces más débiles que éstos tanto con metales de transición como con moléculas de CO<sub>2</sub>. Esto da lugar a que actúen como excelentes organocatalizadores para la funcionalización del CO<sub>2</sub>. También se ha demostrado la capacidad de estos compuestos para estabilizar hidruros de los grupos principales (GeH<sub>2</sub> y SnH<sub>2</sub>), liberándolos en una reacción posterior con NHC.<sup>17</sup>



*Esquema 1. Formas resonantes de las olefinas N-heterocíclicas*

Recientemente en nuestro grupo de investigación se ha publicado la síntesis de una serie de complejos de iridio con un ligando tridentado de tipo  $\text{PC}_{\text{NHO}}\text{P}^{16}$ . Este ligando es capaz de adaptarse a modos de coordinación faciales y meridionales (Figura 1, **A** y **B** respectivamente) gracias a la flexibilidad de la olefina N-heterocíclica en su coordinación al metal.



*Figura 1: Modos de coordinación del ligando  $\text{PC}_{\text{NHO}}\text{P}$ .*

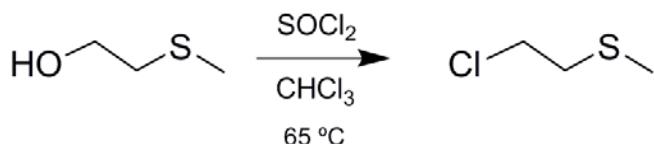
### **3. Objetivos**

- Síntesis y caracterización de una nueva sal de 2-metilimidazolio como precursora de olefinas N-heterocíclicas
- Preparación de la olefina N-heterocíclica mediante desprotonación de la sal previamente preparada
- Estudio de la reactividad de la olefina N-heterocíclica

## 4. Resultados y discusión

### Síntesis del 2-cloroetil metil sulfuro

El primer paso de este trabajo consistió en la preparación del 2-cloroetil metil sulfuro que se utilizó para la funcionalización de la molécula de 2-metilimidazol (Esquema 2).

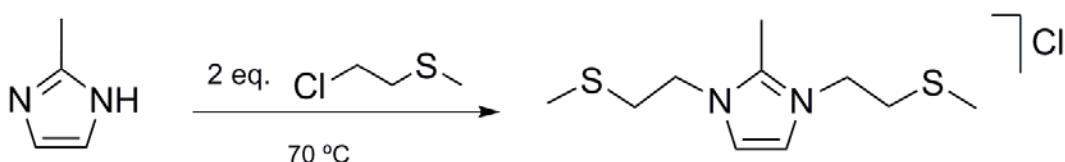


Esquema 2. Reacción de formación del 2-cloroetil metil sulfuro.

La síntesis se llevó a cabo según una reacción previamente descrita en la bibliografía<sup>18</sup> que consistió en la adición lenta de cloruro de tionilo sobre el reactivo, 2-hidroxietil metil sulfuro, a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla se reflujoó a 65 °C para conseguir la sustitución del grupo hidroxo por un cloruro. La reacción inicialmente incolora pasó a amarilla anaranjada. Mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón se observó el desplazamiento de las señales del nuevo producto con respecto del reactivo, así como la desaparición de la señal correspondiente al protón del grupo hidroxo. La elaboración de la reacción constó de sucesivas extracciones líquido-líquido con agua, carbonato de sodio y salmuera para eliminar los subproductos formados que pueden dar problemas en posteriores reacciones como son el cloruro de hidrógeno y cloruro de tionilo restante. Tras secar la disolución con sulfato de magnesio anhidro y retirar el disolvente bajo presión reducida se obtuvo un aceite de color amarillo pálido en buenos rendimientos.

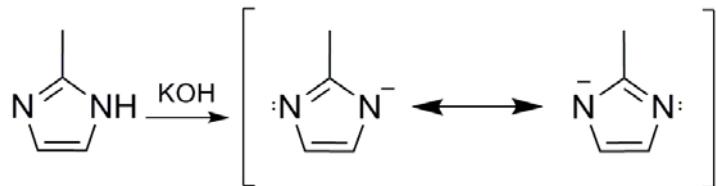
### Síntesis del cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilimidazolio (1)

La síntesis del cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilimidazolio se llevó a cabo mediante la reacción de dos equivalentes del 2-cloroetil metil sulfuro con un equivalente de 2-metilimidazol previamente desprotonado (Esquema 3).



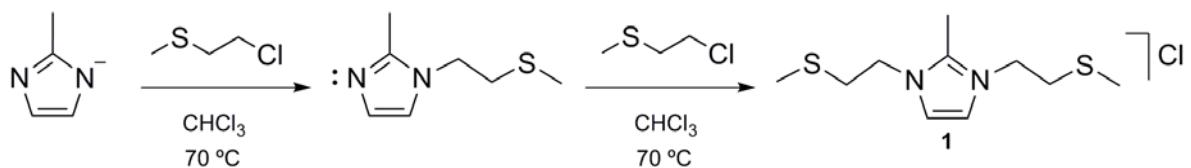
Esquema 3. Proceso de síntesis global de la sal de imidazolio (1).

La primera etapa de la reacción consiste en la desprotonación del protón unido al nitrógeno del 2-metilimidazol con hidróxido de potasio. La molécula resultante de la desprotonación presenta dos formas resonantes que sitúan la carga negativa sobre uno de los dos átomos de nitrógeno (Esquema 4).



*Esquema 4. Desprotonación del 2-metilimidazol y formas resonantes posibles.*

El segundo paso consiste en el ataque nucleófilo del primer nitrógeno sobre el carbono unido al átomo de cloro de la molécula de 2-cloroethyl metil sulfuro (Esquema 5). Esto da lugar a la formación de 2-clorometil(2-metilimidazol) que reacciona con una nueva molécula de 2-cloroethyl metil sulfuro para así dar lugar a la formación de la sal de imidazolio correspondiente.



*Esquema 5. Adición de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno.*

Para reducir los tiempos de reacción es necesario el uso de 2-cloroethyl metil sulfuro en exceso e incrementar la temperatura hasta 70 °C. Finalmente, tras una semana reaccionando el espectro de Resonancia Magnética Nuclear mostró claramente, entre otras impurezas, que los restos de reactivo inicial y de producto monosustituido habían desaparecido para dar lugar al cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)ethyl)-2-metilimidazolio (**1**). El tratamiento de la reacción consistió en la filtración de la mezcla de reacción, evaporación bajo presión reducida y sucesivos procesos de precipitación de la sal en mezclas de diclorometano/tolueno. Esto dio lugar a un sólido de color marfil estable al aire pero ligeramente higroscópico en buenos rendimientos.

La caracterización del producto se realizó mediante diferentes experimentos de Resonancia Magnética Nuclear:  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN (APT), COSY, HSQC, HMBC y mediante espectrometría de masas. El espectro de masas presentó el pico esperado correspondiente a la masa del catión ( $m/z = 231.0984$ ).

En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN se observan un total de 5 señales. Los protones aromáticos del anillo heterocíclico aparecen como un singlete a  $\delta$  7.95 ppm, ambos son equivalentes debido a la simetría  $C_2$  de la molécula. Los protones de los grupos  $\text{CH}_2$  de los sustituyentes aparecen a  $\delta$  4.56 y 3.00 ppm como dos tripletes aparentes con una constante de acoplamiento  $J_{\text{H-H}} = 6.2$  Hz. La señal a  $\delta$  4.56 ppm corresponde a los protones cercanos al átomo de nitrógeno, mientras que la señal a  $\delta$  3.00 ppm corresponde a los protones metilénicos en posición  $\beta$  al átomo de azufre. Dichas señales se asignaron analizando los espectros bidimensionales HSQC y HMBC junto con el espectro de carbono. Los protones del grupo metilo unido al anillo aparecen como un singlete a  $\delta$  2.87 ppm y por último, los protones de los grupos metilos que acompañan al átomo de azufre aparecen como un singlete a  $\delta$  2.12 ppm (Figura 2).

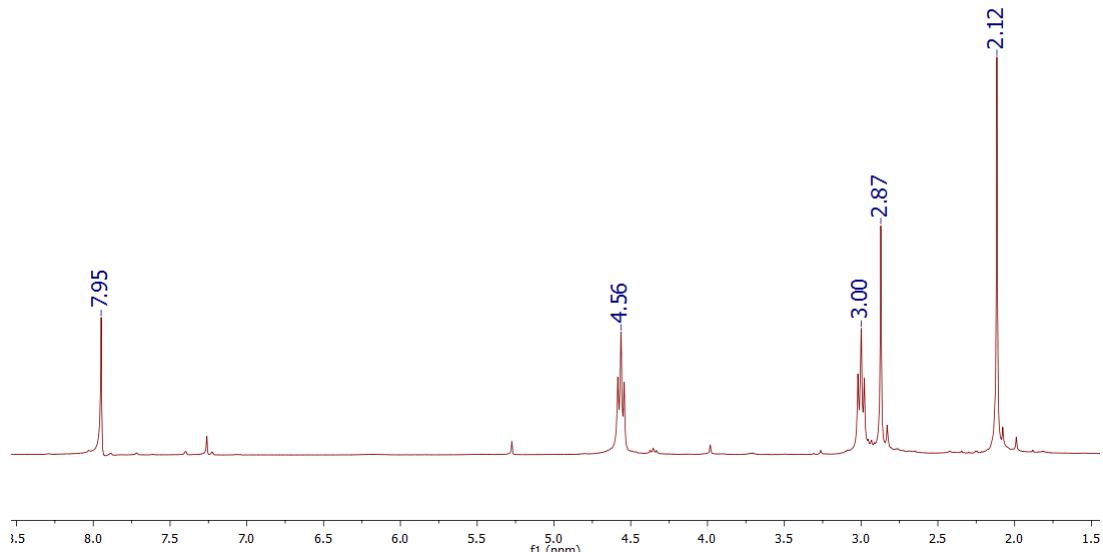


Figura 2. Espectro  $^1\text{H}$  RMN de **1**

En el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (APT) las señales de los carbonos primarios y terciarios tienen valores negativos y los carbonos secundarios y cuaternarios tienen valores positivos. El único carbono cuaternario, el que se encuentra entre los dos átomos de nitrógeno, aparece a  $\delta$  144.3 ppm y tiene un valor negativo. Éste no presenta correlación con ningún protón de la molécula en el análisis HSQC. Los otros dos carbonos del anillo heterocíclico dan su señal a  $\delta$  122.4 ppm que es positiva, lo que concuerda con que sean carbonos primarios y además estén correlacionados con los protones que los acompañan en el HSQC. Los dos carbonos secundarios restantes son los

que se encuentran en los sustituyentes del anillo, entre los átomos de azufre y nitrógeno. Al carbono adyacente al átomo de nitrógeno se le atribuye la señal a  $\delta$  48.1 ppm y al carbono unido al átomo de azufre, la señal a  $\delta$  34.6 ppm. El análisis HSQC los relaciona directamente con los dos tripletes del espectro de protón. Para asignar tanto estas señales como los tripletes en el  $^1\text{H}$  RMN es indispensable analizar el espectro HMBC. Este tipo de espectros da información acerca de correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a 3 enlaces de distancia. Por lo tanto, la señal en el  $^{13}\text{C}$  RMN que muestre correlación con la señal a  $\delta$  2.12 ppm ( $\text{S}-\text{CH}_3$ ) del  $^1\text{H}$  RMN corresponderá al carbono del  $\text{CH}_2$  unido al átomo de azufre (Figura 3) y, por descarte, la otra señal corresponderá al carbono junto al átomo de nitrógeno. Una vez hecha esta relación es inmediata la asignación de las señales de protón que anteriormente no había sido posible asignar. Por último, la señal a  $\delta$  16.1 ppm corresponde a los carbonos de los grupos metilo junto a los azufres y la señal a  $\delta$  11.3 ppm corresponde al grupo metilo sustituyente del anillo (Figura 4).

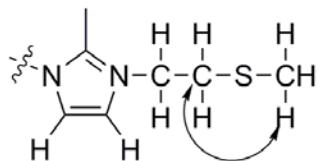


Figura 3. Relación encontrada en el espectro bidimensional HMBC de **1**.

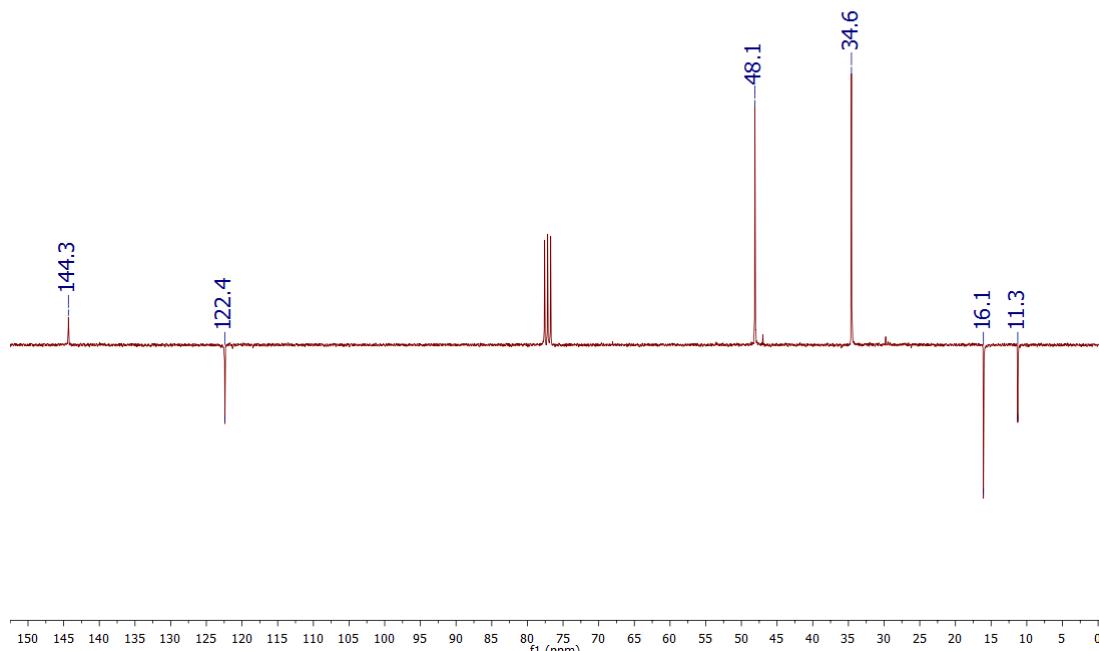


Figura 4. Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN (APT) de **1**

## Síntesis de la 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilenimidazolina (2)

La síntesis de la olefina N-heterocíclica (1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilenimidazolina) (**2**) (Esquema 6) consiste en la desprotonación del grupo metilo unido al anillo heterocíclico de la sal de imidazolio previamente preparada (**1**).



Esquema 6. Reacción de formación de la olefina N-heterocíclica (**2**)

Para llevar a cabo la desprotonación se disuelve cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilimidazolio (**1**) en THF seco en un tubo de Schlenk. A continuación se añaden 2 equivalentes de hidruro de sodio. Al disolver la base, pequeñas burbujas de hidrógeno se pueden apreciar saliendo de la disolución. La mezcla así obtenida se agita durante 20 horas protegida de la luz. Al término de la reacción, se observa la aparición de un precipitado blanco, correspondiente al cloruro de sodio que se forma como subproducto, además de un ligero cambio de color de la disolución hacia tonos anaranjados. El espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón muestra el desplazamiento de las señales con respecto del reactivo y la desaparición del singlete correspondiente al CH<sub>3</sub> del anillo imidazólico. El tratamiento de la reacción consiste en la evaporación del disolvente y posterior redisolución del crudo en tolueno. Las sales inorgánicas formadas, así como la sal de imidazolio (**1**) que no ha reaccionado, insoluble en tolueno, se retiran por filtración a través de tierra de diatomeas mediante cánula. La evaporación final del disolvente da lugar a un aceite de color amarillo pálido muy inestable al aire.

La caracterización del ligando se hizo mediante <sup>1</sup>H RMN y <sup>13</sup>C RMN (APT), así como los correspondientes espectros bidimensionales <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, HSQC y HMBC. La asignación de las señales se realizó de manera análoga a la realizada en la sal de imidazolio (**1**).

El espectro de <sup>1</sup>H RMN en THF (Figura 5) muestra un singlete a δ 6.03 ppm correspondiente a los dos protones unidos directamente al anillo heterocíclico. De forma análoga al compuesto **1** aparecen dos tripletes aparentes con una constante de acoplamiento J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz uno a δ 3.48 y otro a δ 2.67 ppm. La primera señal corresponde a los protones del grupo metileno más cercano al anillo y la segunda, a los protones del grupo metileno más cercano al átomo de azufre. Los protones del CH<sub>2</sub> terminal de la olefina N-heterocíclica aparecen como un singlete ancho a δ 2.37

ppm. Por último, los protones de los grupos metilo que acompañan a los átomos de azufre aparecen a  $\delta$  2.08 ppm.

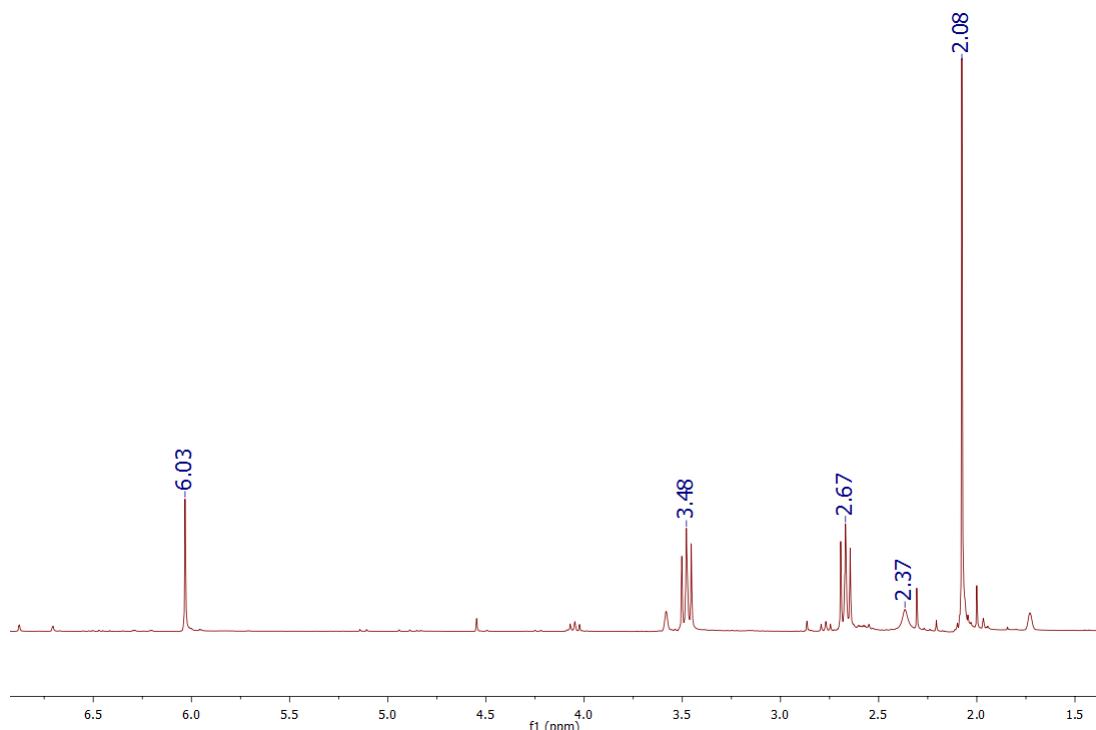


Figura 5. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **2**

Con respecto a las señales del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (APT) (Figura 6) esta molécula da una señal a  $\delta$  150.8 ppm correspondiente al carbono cuaternario del anillo. Los otros dos carbonos del anillo presentan una señal a  $\delta$  113.5 ppm. La señal de  $^{13}\text{C}$  del grupo metilénico más cercano al anillo da una señal a  $\delta$  46.9 ppm. El carbono terminal de la olefina aparece a  $\delta$  40.0 ppm desplazado a campo bajo con respecto al  $\text{C}_{\text{im}}\text{-CH}_3$  ( $\delta$  11.3 ppm) del compuesto **1** del que procede. La siguiente señal es la correspondiente al carbono del otro grupo  $\text{CH}_2$  unido al átomo de azufre que se encuentra a  $\delta$  31.7 ppm. Por último, la señal de los carbonos de los grupos metilo junto a los átomos de azufre aparece a  $\delta$  15.7 ppm.

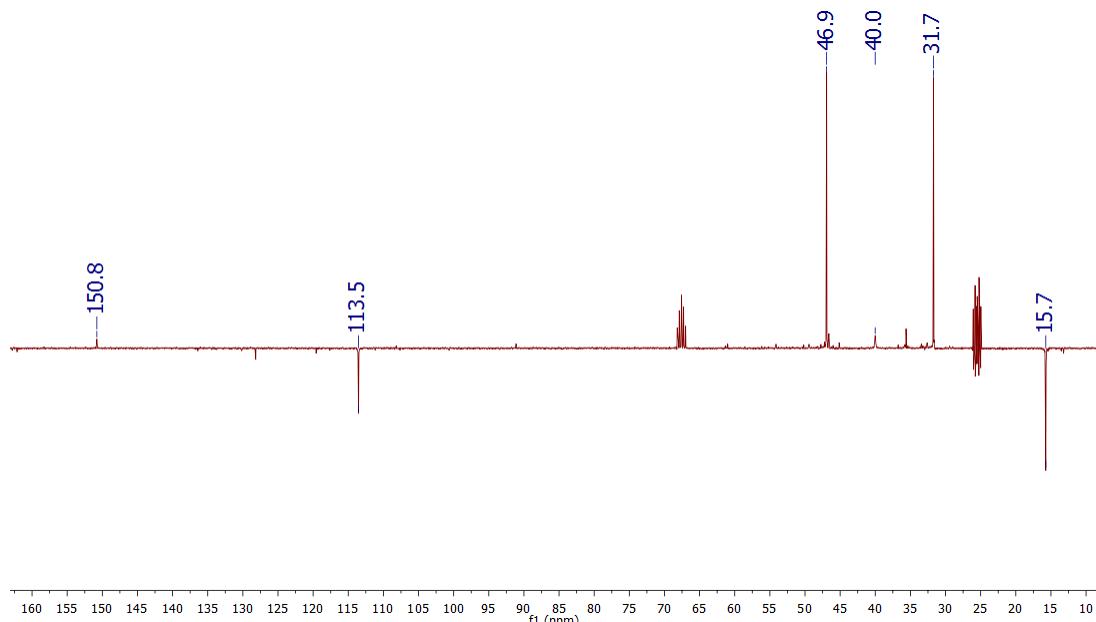


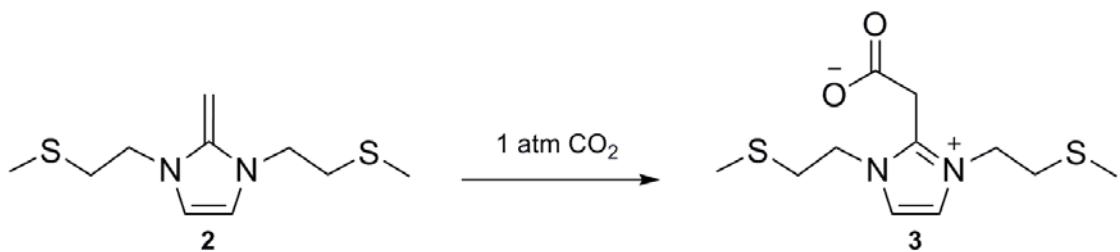
Figura 6. Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN (APT) de 2

### Estudio de la reactividad de la 1,3-bis(2-(metiltio)ethyl)-2-metilenimidazolina (2)

Debido a la labilidad del enlace NHO-metal y a su reactividad frente al  $\text{CO}_2$ , una posible aplicación para éste podría ser su uso como ligando no inocente. La coordinación de los átomos de azufre mantendrían el ligando unido al centro metálico mientras que el carbono terminal del ligando NHO podría disociarse e interaccionar con el sustrato.

Para probar la reactividad de dicho enlace, se estudió la posibilidad de que se produjera una reacción entre el ligando de forma aislada y una molécula de  $\text{CO}_2$  como planteó para compuestos análogos el grupo de Wang.<sup>15</sup>

Para llevar a cabo la reacción propuesta en primer lugar se disolvió 1,3-bis(2-(metiltio)ethyl)-2-metilenimidazolina (**2**) en THF seco en un tubo Schlenk y se desgaseó la mezcla. A continuación se aplicó 1 atm de presión de  $\text{CO}_2$  e inmediatamente se observó la formación de un precipitado blanco (Esquema 7). Se dejó precipitar el sólido y se retiraron las aguas de reacción mediante decantación. Por último, el sólido se secó en la línea de vacío y se mantuvo bajo atmósfera de argón. La betaína así obtenida es un sólido blanco muy inestable a la humedad y al aire que se descompone a los pocos días liberando  $\text{CO}_2$  y protonándose, dando lugar de nuevo a la sal de imidazolio.



### *Esquema 7. Reacción de formación de la betaina (3)*

La caracterización del producto se realizó mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón y espectroscopía infrarroja. El espectro de IR muestra una banda a  $1628\text{ cm}^{-1}$  que demuestra la inserción de la molécula de  $\text{CO}_2$  en el ligando.

Debido a la inestabilidad del compuesto y a su baja solubilidad en disolventes deuterados comunes, no fue posible realizar un análisis completo de RMN. En un intento de realizar un espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  en DMSO-d<sub>6</sub>, la betaína (**3**) se descompuso para dar lugar a la NHO que reacciona con H<sub>2</sub>O formando así el catión imidazolio (**1**) debido a la imposibilidad de obtener DMSO-d<sub>6</sub> suficientemente seco. Sí fue posible obtener un espectro de protón en CD<sub>3</sub>CN a pesar de la baja solubilidad de este compuesto en acetonitrilo.

El espectro de protón en CD<sub>3</sub>CN (Figura 7) muestra un singlete a δ 7.39 ppm correspondiente a los dos protones unidos directamente al anillo heterocíclico. Como en los dos anteriores compuestos, los dos tripletes aparentes que aparecen en este espectro de protón con una constante de acoplamiento J<sub>H-H</sub> = 6.2 Hz corresponden a los protones de los grupos CH<sub>2</sub> de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno. A δ 4.26 ppm aparece la señal de los protones unidos a los átomos de carbono más cercanos a los nitrógenos del anillo y a δ 2.89 ppm aparecen los protones unidos a los átomos de carbono más cercanos a los átomos de azufre. A δ 2.60 ppm aparece un singlete que corresponde a los protones del carbono situado entre el anillo y el grupo CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Por último, a δ 2.11 ppm aparece un singlete producto de los 6 protones de los dos grupos metilos unidos a sendos átomos de azufre de cada sustituyente del anillo.

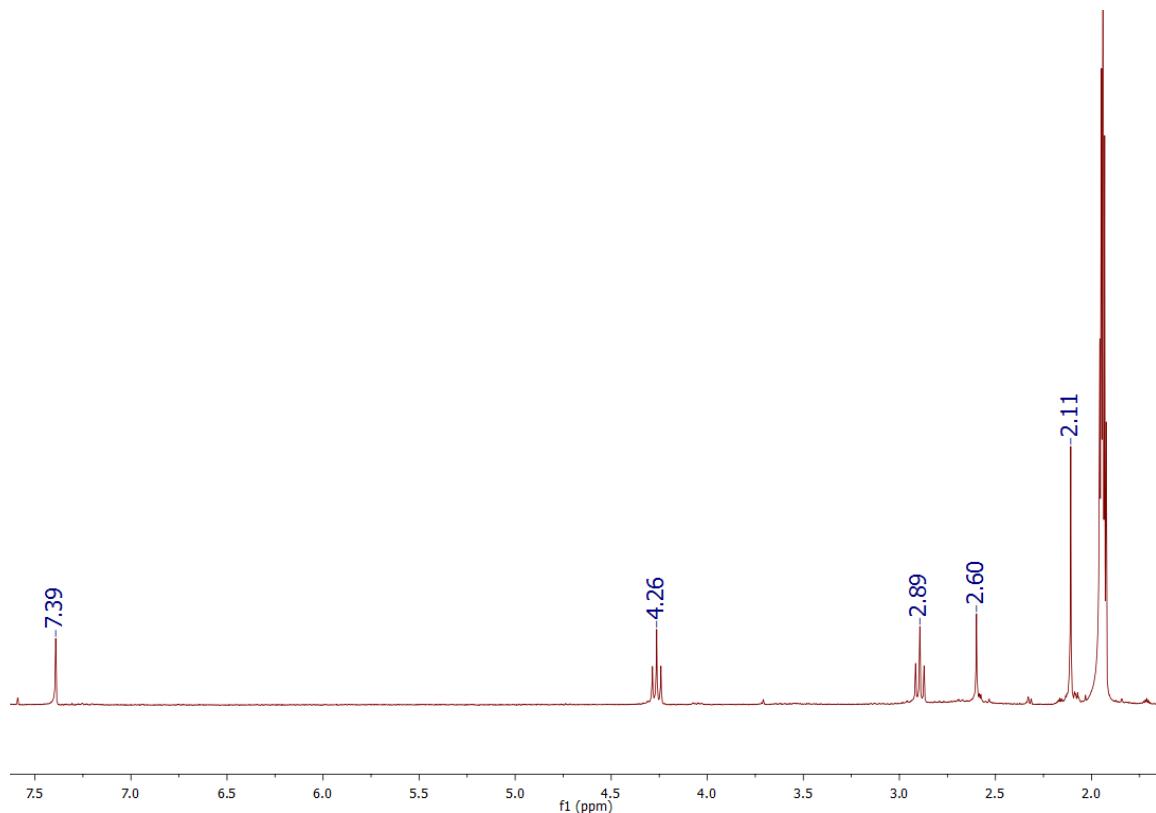


Figura 7. Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de **3**

## 5. Conclusiones

En este trabajo se ha desarrollado una ruta sintética que ha dado lugar a la obtención de la nueva sal cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metylimidazolio (**1**) con un rendimiento del 48%. Dicha sal se ha caracterizado mediante espectroscopía RMN y espectrometría de masas.

Por desprotonación de dicha sal se ha preparado la olefina N-heterocíclica 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metylimidazolina (**2**), compuesto inestable al aire, el cual se ha caracterizado por RMN.

El estudio de reactividad de la 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metylimidazolina (**2**) en una atmósfera de CO<sub>2</sub> ha dado como resultado el aducto de CO<sub>2</sub> (**3**), el cual ha sido caracterizado mediante espectroscopía <sup>1</sup>H RMN e infrarroja. Se ha encontrado también que el compuesto formado es inestable al aire y capaz de enlazarse al CO<sub>2</sub> de manera reversible.

## 6. Parte experimental

### Información general

Los experimentos llevados a cabo en este trabajo se realizaron al aire y con disolventes no secos en su gran mayoría. Aquellos, que por su inestabilidad requerían condiciones de ausencia de oxígeno y humedad, fueron llevados a cabo en atmósfera inerte mediante la utilización de una línea de vacío/argón o en el interior de una caja seca MBraun. Los disolventes utilizados fueron purificados por destilación o mediante un sistema de purificación de disolventes o SPS. El compuesto 2-cloroethyl metil sulfuro fue obtenido de acuerdo a un método descrito en bibliografía.<sup>18</sup> El resto de reactivos utilizados fueron comprados a Sigma Aldrich. Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN se llevaron a cabo a 298 K en dos equipos: Bruker Avance 300 MHz y Varian Gemini 2000. Los desplazamientos de las señales se tomaron usando como referencia los picos residuales del disolvente empleado para cada caso (THF-d8, acetonitrilo-d3, cloroformo-d1). La asignación de señales para cada compuesto se realizó mediante el análisis de espectros bidimensionales como <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, <sup>13</sup>C APT y <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC/HMBC. Los análisis de espectroscopía infrarroja se llevaron a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 con un accesorio universal ATR-Sampling. Los espectros de masas fueron registrados en un espectrómetro ESQUIRE 300+ API-TRAP trabajando en modo positivo.

### Síntesis del cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)ethyl)-2-metilimidazolio (1)

Se disuelven tanto el 2-metilimidazol (9.74 mmol, 0.80 g) como los dos equivalentes de hidróxido de potasio (19.49 mmol, 1.10 g) en 30 ml de acetonitrilo en el interior de una ampolla de presión y se agita. Una vez disuelto todo se añaden 2 equivalentes de 2-cloroethyl metil sulfuro y se pone la ampolla de presión en un baño a 70 °C. La mezcla se deja en estas condiciones dos días. A continuación, se añaden otros dos equivalentes de 2-cloroethyl metil sulfuro y un equivalente más de hidróxido de potasio. Dos días más tarde se deja enfriar y se filtra la mezcla a un tubo Schlenk. El disolvente se retira mediante una línea de vacío y el residuo se redissuelve en diclorometano y se filtra mediante cánula. Por último, se realizan sucesivas precipitaciones mediante adiciones de tolueno sobre diclorometano hasta obtener un sólido marfil con un rendimiento del 48% (4.64 mmol, 1.24 g). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 7.95 (s, 2H, CH, C<sub>im</sub>-H), 4.56 (t, J<sub>H-H</sub> = 6.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 3.00 (t, J<sub>H-H</sub> = 6.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, S-CH<sub>2</sub>), 2.87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, C<sub>im</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.12 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, S-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz) δ 144.3 (s, NC<sub>im</sub>N), 122.4 (s, C<sub>im</sub>-H), 48.1 (s, N-CH<sub>2</sub>), 34.6 (s, S-CH<sub>2</sub>), 16.1 (s, S-CH<sub>3</sub>), 11.3 (s, C<sub>im</sub>-CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI) m/z calculado para C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl(M - Cl) 231.0990, encontrada 231.0984.

## Síntesis de 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilenimidazolina (2)

Se disuelve cloruro de 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilimidazolio (**1**) (0.13 mmol, 34.04 mg) en THF seco en un tubo Schlenk y se agita la mezcla protegida de la luz. A continuación se adicionan 2 equivalentes de hidruro de sodio (0.26 mmol, 6.14 mg) bajo atmósfera de argón y se dejan reaccionar 16 horas. Posteriormente se evapora el disolvente y se adiciona tolueno. A continuación se filtra la mezcla en caja seca y se pasa a un tubo de Young.  $^1\text{H}$  NMR (THF-d<sup>8</sup>, 300 MHz)  $\delta$  6.03 (s, 2H, CH, C<sub>im</sub>-H), 3.48 (t<sub>aparente</sub>,  $J_{H-H} = 7.2$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 2.67 (t<sub>aparente</sub>,  $J_{H-H} = 7.2$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, S-CH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, C<sub>im</sub>=CH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, S-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$ -RMN (THF-d<sup>8</sup>, 75 MHz)  $\delta$  150.8 (s, NC<sub>im</sub>N), 113.5 (s, C<sub>im</sub>-H), 46.9 (s, N-CH<sub>2</sub>), 40.0 (s, C<sub>im</sub>=CH<sub>2</sub>), 31.7 (s, S-CH<sub>2</sub>), 15.7 (s, S-CH<sub>3</sub>)

## Síntesis de 3

Se toma 1,3-bis(2-(metiltio)etil)-2-metilenimidazolina (**2**) (0.49 mmol, 0.11 g) y se disuelve en THF seco en un tubo de Schlenk. A la disolución se le aplica 1 atm de CO<sub>2</sub>. Se retiran las aguas de disolución con una jeringa y se seca el residuo sólido a vacío. El resultado es un sólido blanco.  $^1\text{H}$  NMR (CD<sub>3</sub>CN, 300 MHz)  $\delta$  7.39 (s, 2H, CH, C<sub>im</sub>-H), 4.26 (t<sub>aparente</sub>,  $J_{H-H} = 6.6$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 2.89 (t<sub>aparente</sub>,  $J_{H-H} = 6.6$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>, S-CH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>, C<sub>im</sub>=CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, S-CH<sub>3</sub>). IR:  $\nu = 1628 \text{ cm}^{-1}$ .

## 7. Referencias

1. Manahan, S. E., *Green Chemistry and the Ten Commandments of Sustainability*, Paperback, 2<sup>nd</sup> ed., **2005**.
2. *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea* (Eds L. Oro, E. Sola), Zaragoza, **2000**.
3. Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, 4<sup>th</sup> ed, **2005**.
4. Astruc, D., *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, **2007**.
5. Mathew, P., Neels, A., Albrecht M., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13534-13535.
6. Hahn, F. E. & Jahnke, M. C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122–3172.
7. Wanzlick, H. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, 1, 75–80.
8. Arduengo, A. J., Kline, M. & Harlow, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361–363.
9. Hopkinson, M. N., Richter, C., Schedler, M. & Glorius, F., *Nature* **2014**, 510, 485–496.
10. Bode, J. W., *Nat. Chem.* **2013**, 5, 813–815.
11. Crabtree, R. H., *Oil & Gas Science and Technology*, **2007**, 62, 739-344.
12. Kuhn, N., Bohnen, H., Kreutzberg, J., Bläser, D. & Boese, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1136–1137.
13. Fürstner, A., Alcarazo, M., Goddard, R. & Lehmann, C. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210–3214.
14. Knappke, C. E. I., Neudorfl, J. M. & von Wangelin, A. J., *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 1695–1705.
15. Wang, Y.-B., Wang, Y., Zhang, W. & Lu, X., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11996–12003.
16. Iglesias, M. et al., *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12431–12434.
17. Ibrahim Al-Rafia, S. M. et al., *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6987.
18. Kirner, W. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, 50, 2446–2454.