

GRADO EN QUÍMICA

Trabajo Fin de Grado

Síntesis de hidrosilanos funcionalizados.

Estudio de su actividad en hidrosililación de CO₂

Autor

Alejandro Berdonces Layunta

Director

Francisco José Fernández Álvarez

2017

Resumen:

En los últimos cinco años, el conocimiento sobre los procesos de hidrosililación catalítica de CO₂ se ha desarrollado significativamente. La contribución de nuestro equipo de investigación a dicho campo se ha centrado en el diseño de sistemas catalíticos basados en complejos de iridio con ligandos monoanionicos tridentados del tipo NSiN. En particular, el complejo [Ir(H)(R^FCO₂)(NSiN)(coe)] (**1**) (coe = *cis*-cicloocteno; NSiN = *fac*-bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo; R^FCO₂ = CF₃(CF₂)₂CO₂, heptafluorobutirato) ha demostrado ser un precursor catalítico de gran actividad y selectividad en procesos de hidrosililación de CO₂. En el presente trabajo, se han estudiado procesos de hidrosililación de CO₂ catalizados por el compuesto **1**, en los que el silano contiene sustituyentes con grupos NMe₂.

En primer lugar, se realizó la síntesis y caracterización de dos nuevos silanos, HSiMe₂(C₆H₅NMe₂) y HSiMe(C₆H₅NMe₂)₂. A continuación, se realizaron estudios, mediante RMN de ¹H y ¹³C, de la reacción de dichos silanos con CO₂ (y ¹³CO₂) en presencia del compuesto **1** como precursor catalítico. Se ha observado que la naturaleza del silano tiene una clara influencia sobre la actividad y selectividad en este tipo de procesos, siendo el compuesto HSiMe₂(C₆H₅NMe₂) mucho más activo que la especie HSiMe(C₆H₅NMe₂)₂. Además, se ha podido concluir que la presencia del grupo amino inhibe la reactividad del silano resultante en comparación con lo observado para HSiMe₂Ph y favorece procesos de hidrólisis.

Abstract:

The knowledge about CO₂ catalytic hydrosilylation processes has been remarkably developed during the last five years. The contribution of our research team in this development has focused on the design of catalytic systems using iridium complexes with tridentate monoanionic ligands of type NSiN. In particular, the complex [Ir(H)(R^FCO₂)(NSiN)(coe)] (**1**) (coe = *cis*-cyclooctene; NSiN = *fac*-bis(4-methylpyridin-2-yloxy)methylsilyl; R^FCO₂ = CF₃(CF₂)₂CO₂, heptafluorobutyrate) has shown to be a highly active and selective catalytic precursor for CO₂ hydrosilylation processes. In the present work, it has been studied the influence exerted by functional groups at the substituent of the silane, such as NMe₂, on the activity and selectivity of the above mentioned catalyst precursor.

Firstly, the synthesis and characterization of two new hydrosilanes HSiMe₂(C₆H₅NMe₂) and HSiMe(C₆H₅NMe₂)₂ was accomplished. Secondly, the reactions of those hydrosilanes with CO₂ (and ¹³CO₂) in presence of **1** as catalytic precursor have been studied by ¹H RMN spectroscopy. It has been observed that the nature of the silane influences the activity and selectivity of these processes, being HSiMe₂(C₆H₅NMe₂) much more active than HSiMe(C₆H₅NMe₂)₂. The presence of the amino group inhibits the reactivity of the resulting hydrosilane with respect to that observed for HSiMe₂Ph and favors hydrolysis processes.

Abreviaturas

APT	<i>Attached Proton Test</i> , permite diferenciar los C _{ipso} y los CH ₂ de los CH y CH ₃
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
NSiN	bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
solv	Disolvente
THF	Tetrahidrofurano
C _{ipso}	En un anillo aromático es un carbono con un sustituyente distinto de H

1. Introducción y Objetivos

1.1. Introducción

Los valores obtenidos del estudio de las capas de hielo de la Antártida muestran que durante los últimos 500.000 años la concentración de CO₂ en la atmósfera terrestre ha oscilado entre 180 y 240 ppm.¹ Sin embargo, como consecuencia de la acción humana, en las últimas décadas la concentración de CO₂ en la atmósfera ha alcanzado niveles superiores a 400 ppm. La tendencia es al alza. Por ello, dada la relación entre el incremento de la concentración de CO₂ atmosférico y el aumento de la temperatura media del planeta, es necesario el desarrollo de políticas y acciones que permitan revertir el escenario actual.²

En este contexto, la transformación química de CO₂ en productos químicos de valor añadido es de gran interés. Por sí sola, la reducción química de CO₂ no es una solución al problema anteriormente descrito. Sin embargo, cualquier acción que implique un aumento del valor del CO₂ tendrá como consecuencia una reducción de sus emisiones a la atmósfera. Es por ello que el desarrollo de nuevos procesos químicos sostenibles que empleen CO₂ como fuente de carbono es una de las líneas de investigación priorizadas por la comunidad europea dentro del programa H2020.³ Sumado a ello, el empleo de CO₂ como materia prima presenta varias ventajas: es un gas barato, abundante y presente en la atmósfera. Sin embargo, dada su alta estabilidad cinética y termodinámica, su transformación en productos químicos de interés industrial no es sencilla.

Un ejemplo de transformación de CO₂, que además es favorable termodinámicamente, es su hidrosilación catalítica.⁴ El uso de hidrosilanos o hidrosiloxanos como agentes reductores en procesos de reducción de CO₂ ha sido recurrente durante los últimos cinco años.⁴ Este tipo de reacciones requieren de un catalizador que disminuya la barrera energética del proceso de activación del enlace Si-H del silano o siloxano y facilite la activación de los enlaces C=O del dióxido de carbono.

Los procesos de reducción catalítica de CO₂ mediante el empleo de hidrosilanos por lo general no son selectivos ya que en el medio de reacción pueden tener lugar diversas reacciones consecutivas (**Esquema 1**).⁴ Sin embargo, se conocen algunos ejemplos de

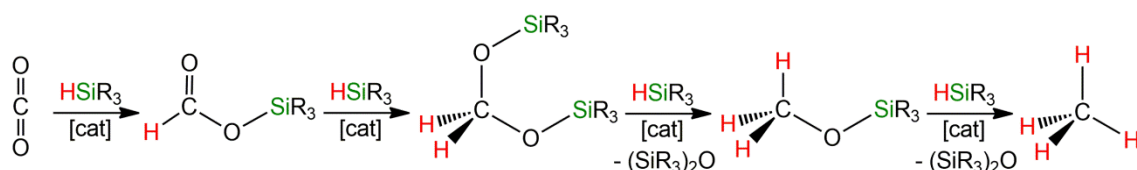
¹ Carbon Dioxide as Chemical Feedstock (Ed. M. Aresta), Wiley-VCH, **2010**, Weinheim.

² Usos del CO₂: un camino hacia la sostenibilidad, www.pteco2.es

³ <https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/>

⁴ F. J. Fernández-Alvarez, A. M. Aitani, L. A. Oro, *Cat. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 611-624.

sistemas catalíticos que han permitido la reducción selectiva de CO₂ con hidrosilanos o hidrosiloxanos para dar lugar a los correspondientes sililformiatos, bis-sililacetales, metoxisilanos o metano (**Esquema 1**).⁴ La reducción de CO₂ a sililformiatos, en adelante SFs, ha atraído la atención de varios grupos de investigación durante los últimos años por su potencial como fuente C1 de carbono en procesos de síntesis orgánica. Los SFs se han propuesto como intermedios en reacciones catalíticas de CO₂ con aminas secundarias e hidrosilanos para generar formamidas y/o metilaminas.⁵ Además, recientemente han sido empleados como sustitutos de hidrosilanos en procesos de hidrosililación de aldehídos.⁶



Esquema 1. Posibles productos en procesos de reducción catalítica del CO₂ con hidrosilanos.

En este contexto, cabe mencionar que el equipo de investigación en el que he realizado este TFG ha desarrollado en los últimos cinco años sistemas catalíticos de reducción de CO₂ con hidrosilanos e hidrosiloxanos para dar selectivamente SFs mediante el empleo de complejos de iridio del tipo [Ir(H)(X)(NSiN)(coe)] con (NSiN = *fac*-bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo, X = Cl, CF₃SO₂, CF₃CO₂, R^FCO₂) como precursores catalíticos,^{7,8} siendo el complejo [Ir(H)(R^FCO₂)(NSiN)(coe)] (**1**) (R^F = CF₃(CF₂)₂CO₂) (**Figura 1**) el más activo de los precursores estudiados.⁹

⁵ a) C. Fang, C. Lu, M. Liu, Y. Zhu, Y. Fu, B.-L. Lin, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7876-7881; b) O. Jacquet, X. Frogneux, C. Das Neves Gomes, T. Cantat, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2127-2131; c) O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, T. Cantat, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2934-2937; d) X. Frogneux, O. Jacquet, T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1529-1533; e) Y. Li, X. Fang, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 9568-9571.

⁶ C. Chauvier, P. Thuéry, T. Cantat, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14096-14100.

⁷ R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12824-12827.

⁸ a) E. A. Jaseer, M. N. Akhtar, M. Osman, A. Al-Shammari, H. B. Oladipo, K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, S. Al-Khattaf, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 274-279, b) A. Julián, E. A. Jaseer, K. Garcés, F. J. Fernández-Alvarez, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4410-4417.

⁹ A. Julián, J. Guzmán, E. A. Jaseer, F. J. Fernández-Alvarez, R. Royo, V. Polo, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 11898-11907.

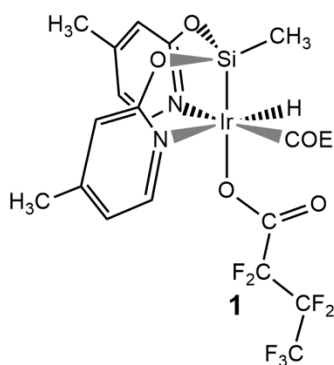
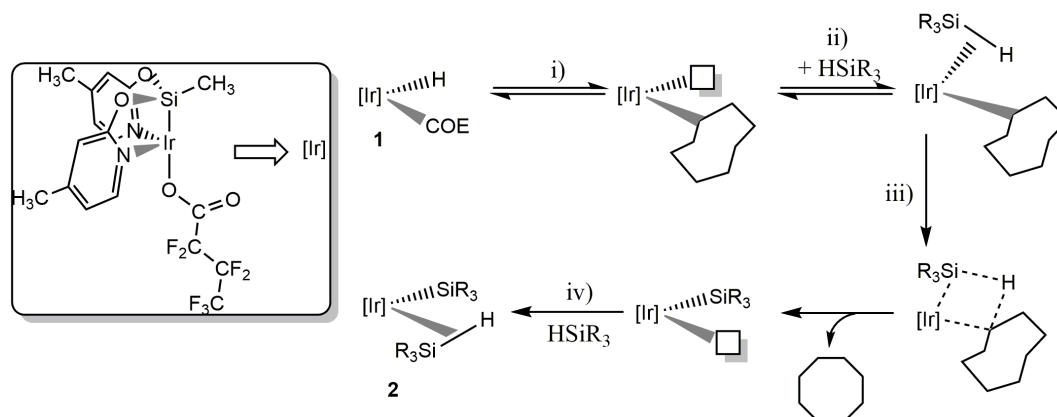


Figura 1. Complejo **1** empleado como precursor catalítico en este trabajo.

En el verano de 2016 realicé unas prácticas en el ISQCH que consistieron en reproducir el protocolo de síntesis y caracterización del complejo **1** (**Figura 1**). Por esta razón, aunque para la realización de este TFG ha sido necesario preparar dicho complejo en varias ocasiones, en la discusión se han omitido los aspectos relacionados con su síntesis y caracterización. Si bien, en la parte experimental de este trabajo se ha incluido la metodología de síntesis que he empleado para su preparación así como sus datos espectroscópicos. Recientemente, nuestro equipo de investigación ha publicado un trabajo que explica el proceso de activación del precursor catalítico **1** en reacciones de hidrosililación de CO₂ (**Esquema 2**).⁹ Este proceso consiste en: i) la inserción migratoria del hidruro presente en el complejo **1** en el doble enlace del coe; ii) el resultante dispone de una vacante en la que se coordina una molécula de silano en modo η^2 -SiH; iii) posteriormente, ocurre una reacción de metátesis de enlace sigma a través de un intermedio de cuatro centros que da lugar a la formación de ciclooctano y de una especie sililo de iridio(III) insaturada; iv) finalmente, la coordinación en modo η^2 -SiH de una molécula adicional de silano da lugar a la formación de la especie activa **2** (**Esquema 2**).⁹



Esquema 2. Propuesta de mecanismo de activación del precursor catalítico **1**.⁹

En este TFG se describe la síntesis de dos nuevos silanos funcionalizados con grupos NMe_2 y el estudio de su reactividad con CO_2 en presencia de cantidades catalíticas del compuesto **1**.

Objetivos

Este TFG posee dos tipos de objetivos claramente diferenciados: objetivos académicos y objetivos científicos.

Objetivos académicos:

1. Adquirir experiencia en el diseño de reacciones de síntesis de nuevos compuestos químicos, en particular de silanos funcionalizados.
2. Desarrollar las competencias necesarias para poder estudiar el transcurso de una reacción química mediante espectroscopia de RMN.
3. Aprender a redactar una Memoria de investigación y a presentar públicamente los resultados de un trabajo de investigación.

Objetivos científicos:

1. Sintetizar y caracterizar dos nuevos silanos con sustituyentes funcionalizados con grupos NMe_2 .
2. Estudiar la reactividad de CO_2 con hidrosilanos funcionalizados preparados anteriormente en presencia del compuesto **1**.

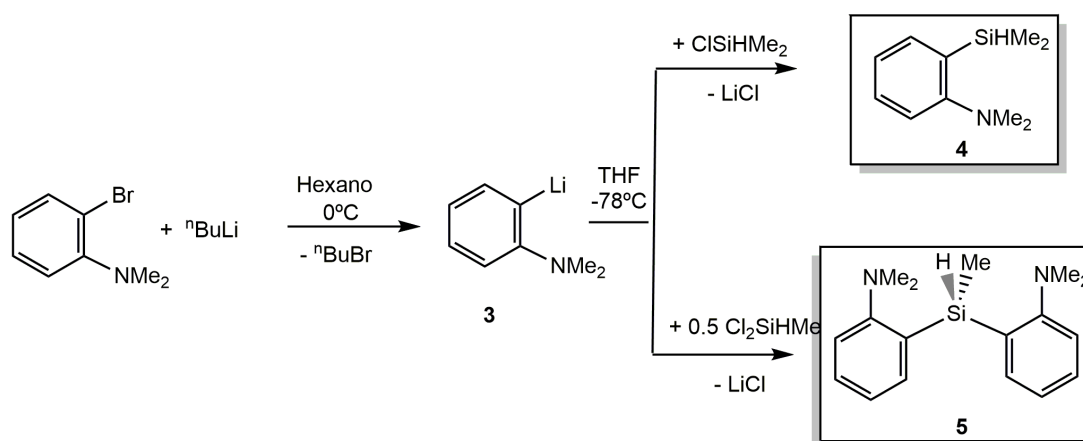
2. Discusión de Resultados

2.1. Síntesis y caracterización de los silanos funcionalizados $\text{HSiMe}_2(\text{NMe}_2\text{Ph})$ (**4**) y $\text{HSiMe}(\text{NMe}_2\text{Ph})_2$ (**5**)

2.1.1. Preparación $\text{HSiMe}_2(\text{NMe}_2\text{Ph})$ (**4**) y $\text{HSiMe}(\text{NMe}_2\text{Ph})_2$ (**5**)

La reacción de 2-(dimetilamino)fenil litio (**3**) con la cantidad estequiométrica de ClSiMe_2H o Cl_2SiMeH ha permitido obtener cuantitativamente los compuestos $\text{HSiMe}_2(\text{NMe}_2\text{Ph})$ (**4**) y $\text{HSiMe}(\text{NMe}_2\text{Ph})_2$ (**5**) respectivamente (**Esquema 3**).

La síntesis de 2-(dimetilamino)fenil litio (**3**) se ha llevado a cabo utilizando una metodología similar a la descrita en la bibliografía.¹⁰ La reacción de 2-bromo-N,N-dimetilanilina con n-butil litio en hexano a 0°C conduce a la formación del producto **3**, que precipita como un sólido blanco, y de bromobutano como subproducto de reacción que queda en disolución (**Esquema 3**). La reacción del compuesto **3** con un equivalente de ClSiMe_2H en THF a -78°C da lugar a la formación del hidrosilano funcionalizado **4** (**Esquema 3**). Del mismo modo, el compuesto **5** ha sido obtenido mediante la reacción de **3** con medio equivalente de Cl_2SiMeH en THF a -78°C . En ambas reacciones se forma LiCl , por lo que para aislar los productos **4** y **5** es necesario eliminar el THF a vacío y posteriormente extraer los productos del residuo resultante empleando hexano. Ambos compuestos, han sido aislados como aceites incoloros y caracterizados en disolución mediante espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . El compuesto **5** no es estable y evoluciona lentamente para dar lugar a especies que no han podido ser identificadas.



Esquema 3. Protocolo de síntesis seguido para los compuestos **4** y **5**.

¹⁰ K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9029-9032.

2.1.2. Caracterización de $\text{HSiMe}_2(\text{NMe}_2\text{Ph})$ (**4**) y $\text{HSiMe}(\text{NMe}_2\text{Ph})_2$ (**5**)

Los espectros de RMN de ^1H en C_6D_6 de ambos hidrosilanos presentan una estrecha similitud. En la región de los protones aromáticos del compuesto **4** se aprecian tres multipletes a δ 7.53, 7.23 y 7.03 ppm (**Figura 2**) que integran respectivamente para 1, 1 y 2 protones. En el caso de **5**, se observan tres señales a δ 7.59, 7.23 y 7.03 ppm que integran para 2, 2 y 4 protones respectivamente (**Figura 3**).

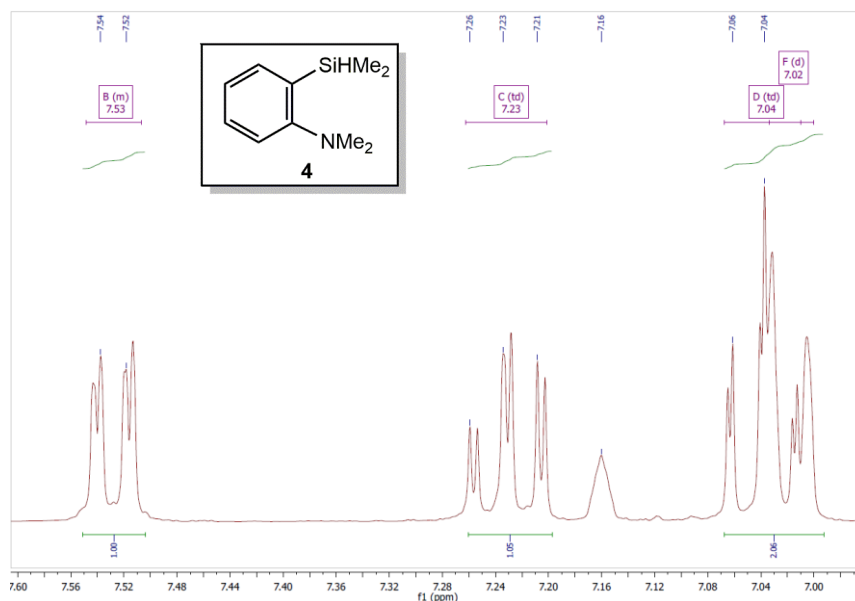


Figura 2. RMN de ^1H (C_6D_6) del compuesto **4** (zona de protones aromáticos).

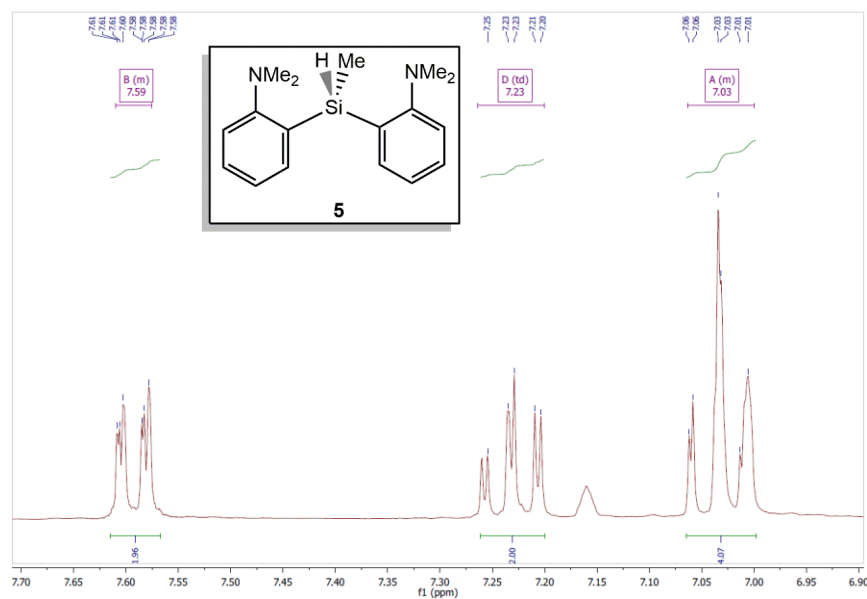


Figura 3. RMN de ^1H (C_6D_6) del compuesto **5** (zona de protones aromáticos).

Los espectros de RMN de ^1H del compuesto **4** presentan un septuplete a δ 4.82 ppm con una $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz correspondiente al protón unido a silicio (Si-H). Además, se observa un doblete de septupletes ($^1J_{\text{Si-H}} = 189.5$ Hz) correspondiente a los satélites de ^{29}Si . Lo que corrobora la presencia de dos grupos metilo (SiMe₂) que se acoplan con el átomo de hidrógeno del enlace Si-H. (**Figura 4**).

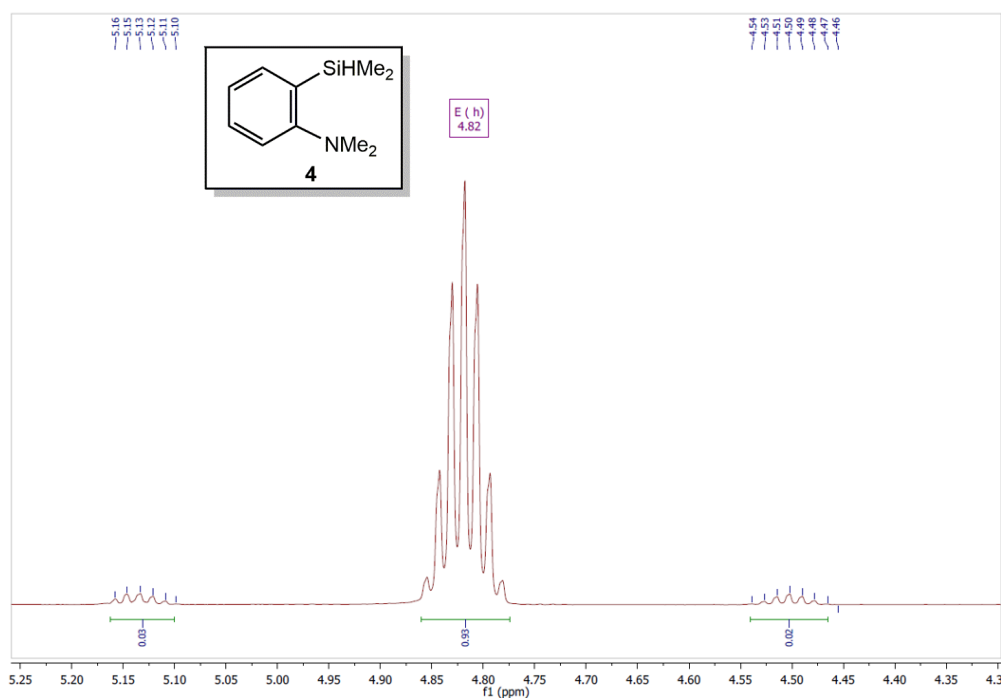


Figura 4. RMN de ^1H (C_6D_6) del compuesto **4** (zona de Si-H).

Por otro lado, en los espectros de **5**, el protón unido al silicio (Si-H) aparece como un cuartete centrado a δ 5.48 ppm y con una $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$ Hz, lo que está de acuerdo con la presencia de un único grupo metilo unido al silicio. Así mismo, se observa un doblete de cuartetos correspondiente a los satélites de ^{29}Si , si bien en este caso el valor de la constante de acoplamiento Si-H es ligeramente mayor ($^1J_{\text{Si-H}} = 200.8$ Hz) (**Figura 5**).

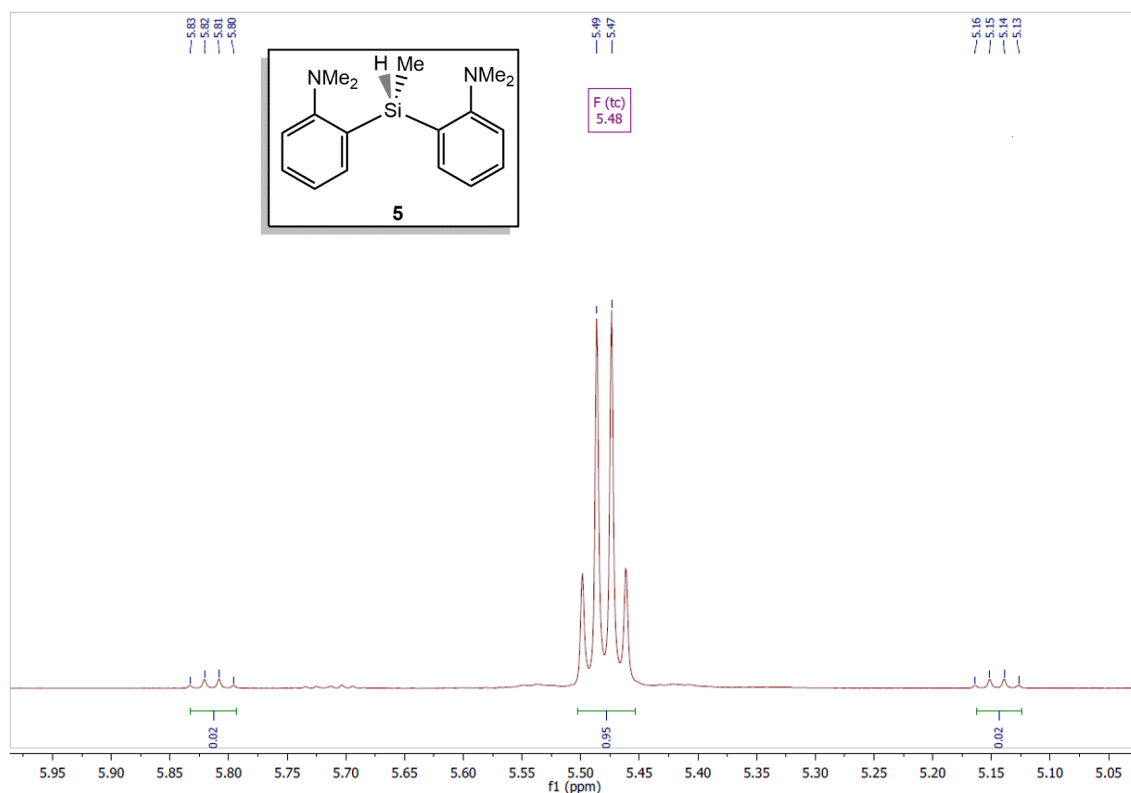


Figura 5. RMN de ^1H (C_6D_6) del compuesto **5** (zona de Si-H).

Las señales restantes de los espectros de RMN de ^1H son las correspondientes a los grupos metilo que se observan como un singlete (NMe_2) y un doblete (SiMe). En el caso del compuesto **4** dichas señales aparecen a δ 2.47 y 0.39 ($^3J_{\text{H-H}} = 3.68$ Hz) ppm e integran para 6 protones cada una (**Figura 6**), mientras que en el caso del compuesto **5** se observan a δ 2.43 y 0.71 ($^3J_{\text{H-H}} = 3.71$ Hz) ppm e integran para 12 y 3 protones, respectivamente (**Figura 7**).

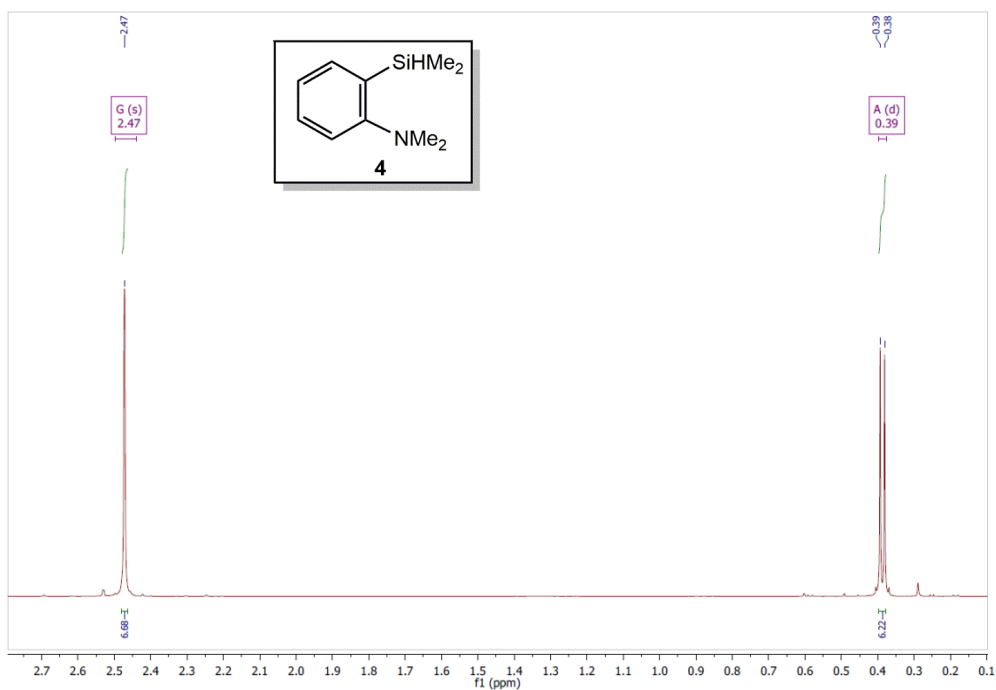


Figura 6. RMN de ¹H (C₆D₆) del compuesto **4** (zona de SiMe y NMe₂).

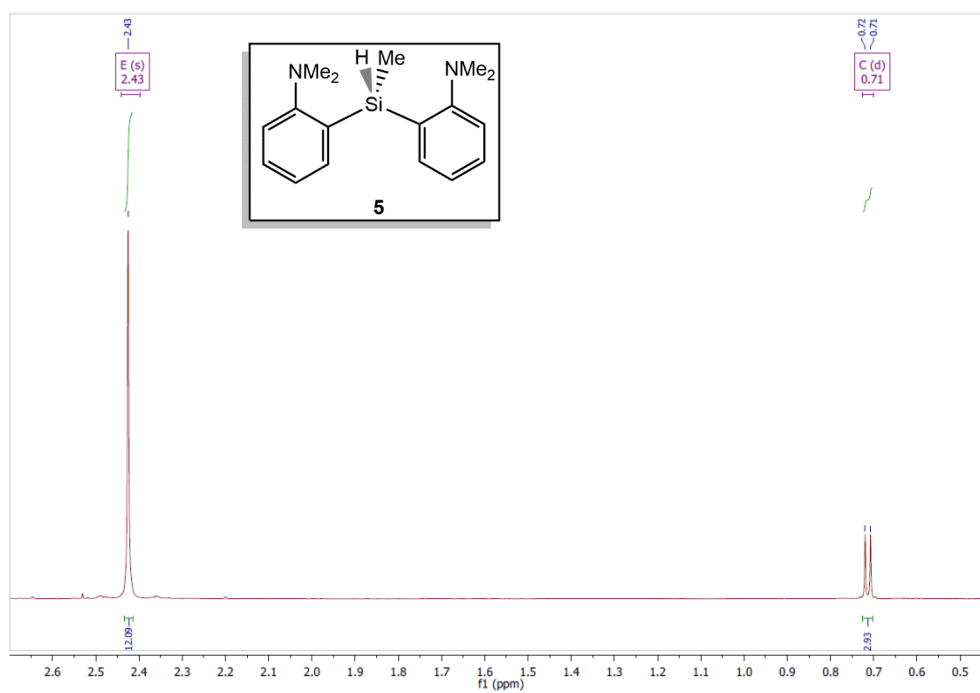


Figura 7. RMN de ¹H (C₆D₆) del compuesto **5** (zona de SiMe y NMe₂).

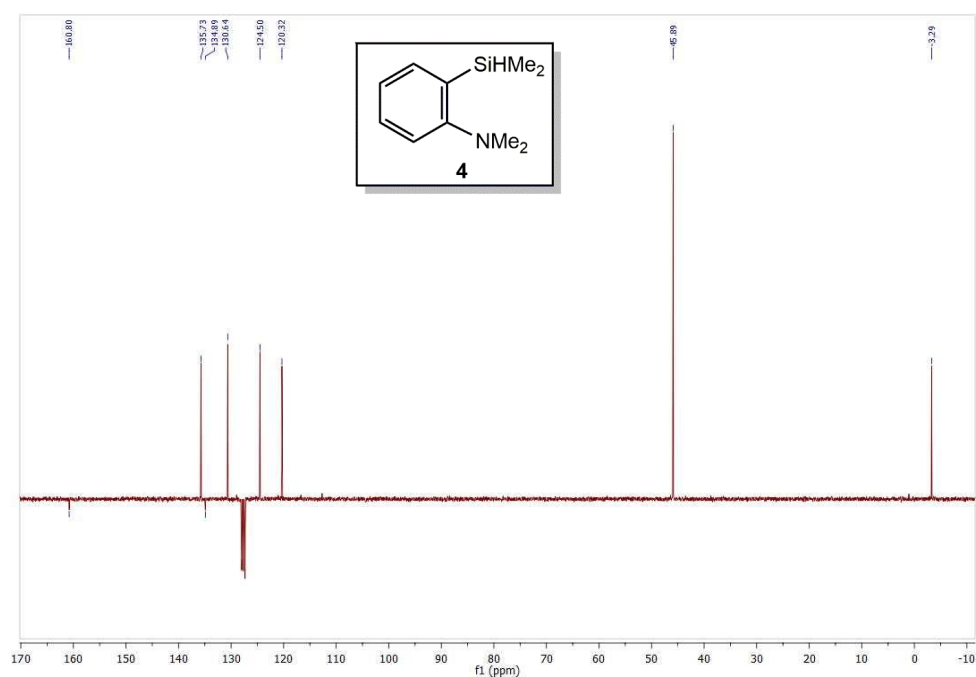


Figura 8. RMN de ^{13}C APT (C_6D_6) del compuesto **4**

Los espectros de RMN de ^{13}C APT de los compuestos **4** (**Figura 8**) y **5** (**Figura 9**) presentan un patrón de señales similares y corroboran la estructura propuesta para ambos compuestos.

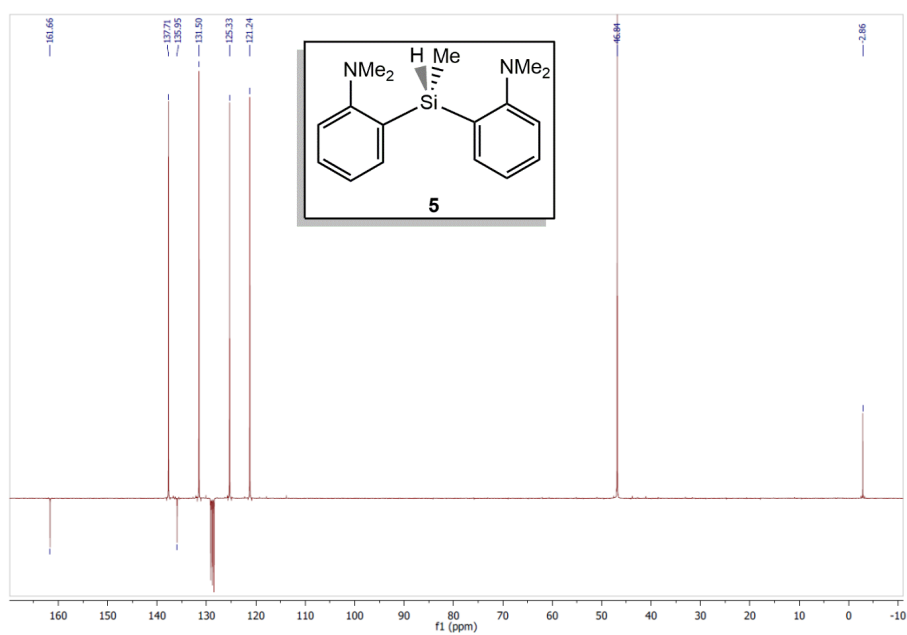
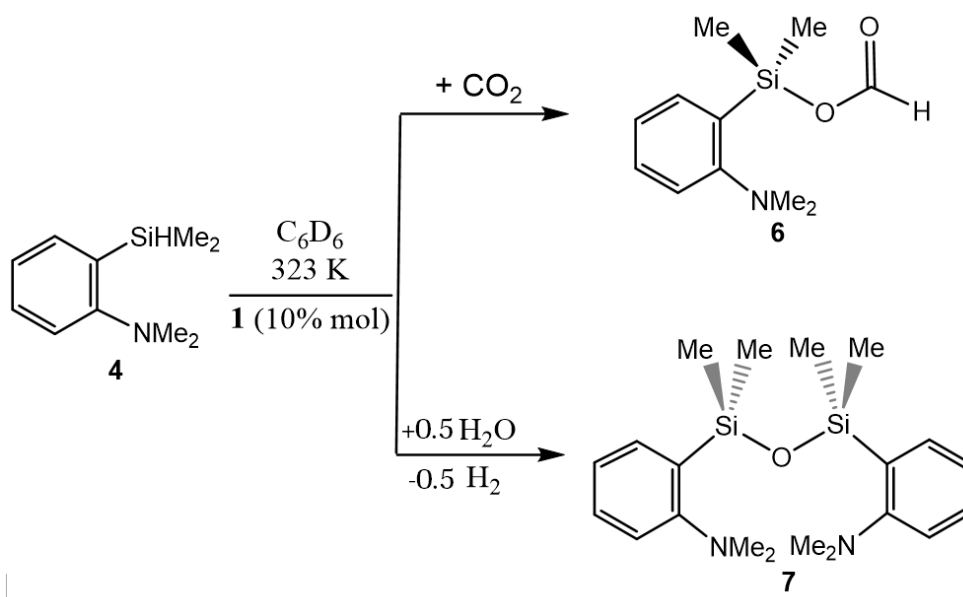


Figura 9. Espectro de RMN de ^{13}C APT (C_6D_6) del compuesto **5**

Finalmente, los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **4** y **5** en C_6D_6 corroboran la presencia del átomo de silicio. Las señales de los grupos SiMe_2 y SiMe se observan como un singlete a δ -21.0 y -25.3 ppm para **4** y **5**, respectivamente.

2.2. Reactividad de los compuestos **4** y **5** con CO_2 .

Una vez optimizado el método de síntesis de los silanos **4** y **5**, se procedió al estudio de su reactividad en procesos de hidrosililación de CO_2 empleando el complejo **1** como catalizador. El derivado **4** reacciona lentamente con CO_2 (4 bar) en C_6D_6 a 323 K en presencia de cantidades catalíticas del complejo **1** para dar lugar a la formación del correspondiente sililformiato $\text{HC(O)OSiMe}_2(\text{NMe}_2\text{Ph})$ (**6**) y una nueva especie que ha sido caracterizada como el compuesto $\{\text{SiMe}_2(\text{NMe}_2\text{Ph})\}_2\text{O}$ (**7**) (**Esquema 4, Figura 10**). Sin embargo, cuando se ha estudiado la reacción del compuesto **5** con CO_2 (4 bar) en presencia de **1** (10 mol%) no se ha observado cambio alguno en los espectros ni siquiera tras calentar la mezcla de reacción a 343 K durante 48 h.



Esquema 4. Reacción de **4** con CO_2 en presencia de **1** (10 mol%).

El compuesto **6** ha sido caracterizado en disolución mediante espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si . Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del compuesto **6** son los que cabría esperar para la estructura propuesta en el **Esquema 4**.

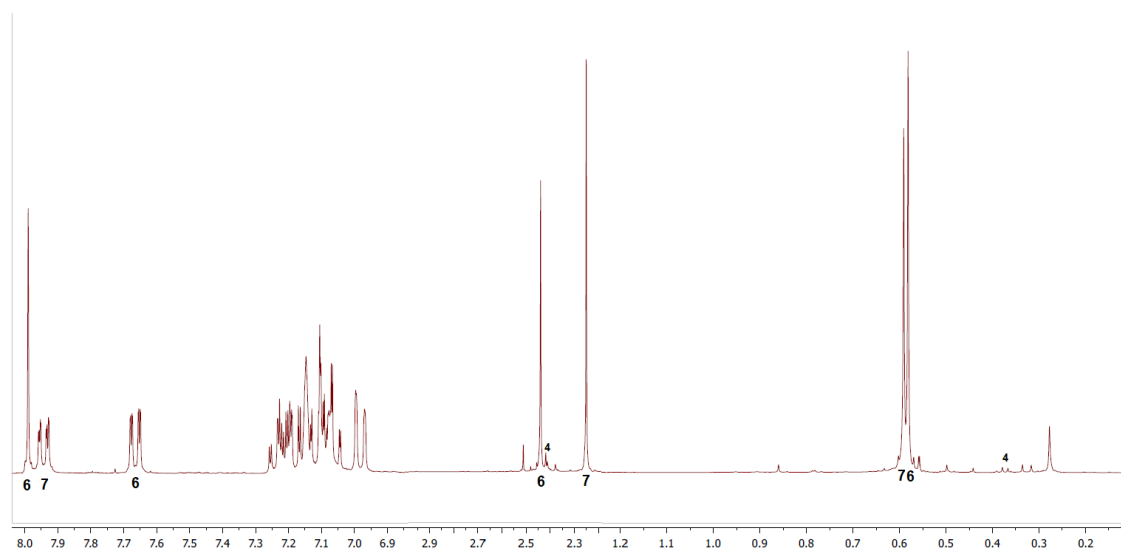


Figura 10. RMN de ^1H de la reacción de **4** con CO_2 en presencia de **1**.

Los espectros de RMN de ^1H de **6** presentan la resonancia correspondiente al grupo formiato como un singlete a δ 8.0 ppm que integra para un protón y que está relacionado en un experimento de RMN HSQC ^1H - ^{13}C con una señal que aparece en los espectros RMN de APT de ^{13}C como un singlete a δ 160.0 ppm (**Figura 11**).

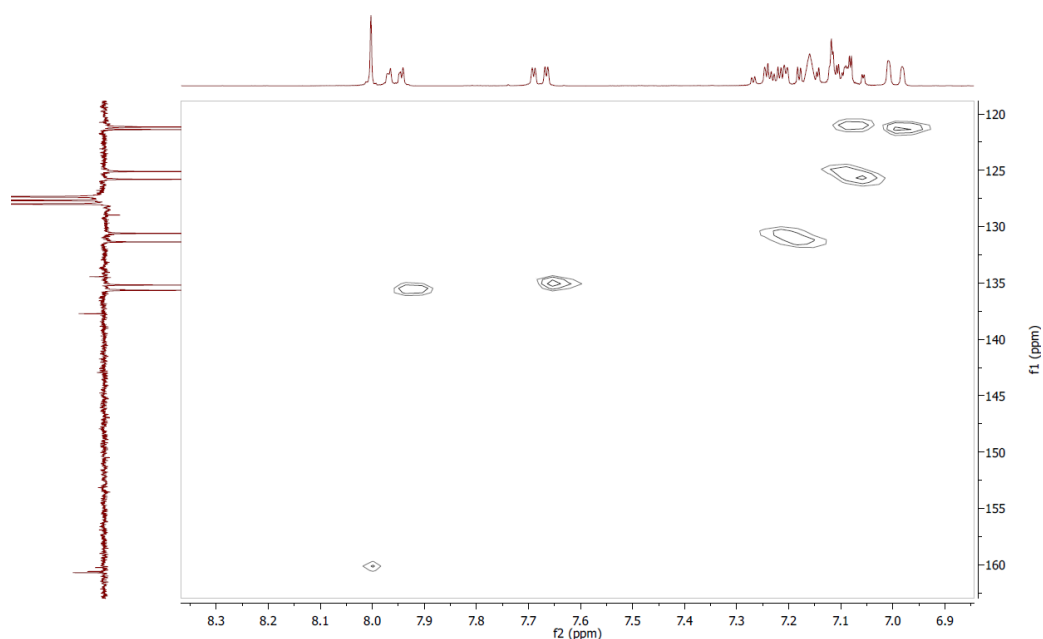


Figura 11. Zona de campo bajo del espectro ^1H - ^{13}C HSQC de la reacción de **4** con CO_2 (4 bar) en C_6D_6 en presencia de **1** (10 mol%) tras 4 días a 323 K.

Los espectros de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **6** presentan un singlete a δ 8.6 ppm, claramente desplazado a campo bajo con respecto a **4**, lo que está de acuerdo con la presencia del enlace Si-formiato.

La reacción de **4** con CO_2 en presencia de **1** (10 mol%) es lenta y después de 7 horas a 323 K solamente se observa la transformación de un 22.5% de **4** (**Figura 12**). De hecho, a esa temperatura son necesarios cuatro días a 323 K para la conversión completa de **4** en una mezcla de **6** (56%) y **7** (43 %) (**Figura 12**).

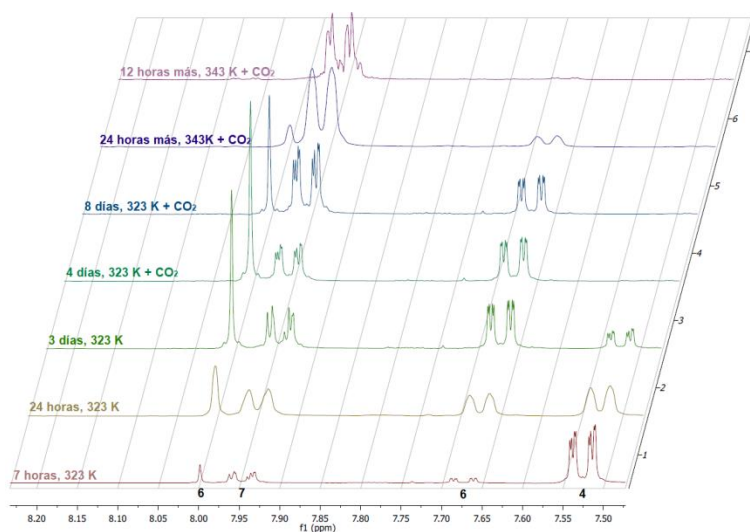


Figura 12. Zona de alto spin de los espectros de RMN de ^1H de la reacción del compuesto **4** con CO_2 (4 bar) en presencia de cantidades catalíticas del complejo **1** (10 mol%) a 323 K y posteriormente a 343 K.

En esas condiciones se observa que la mezcla obtenida es estable y no evoluciona durante 24 horas más a 323 K. Sin embargo, cuando dicha mezcla se recarga con CO_2 (4 bar) y se vuelve a calentar a 323 K se observa claramente el aumento de la intensidad de las señales correspondientes a **7** en detrimento de las señales debidas al compuesto **6**. Lo que puede sugerir que la formación de **7** es debida a la reacción de **6** con CO_2 (o con cualquier impureza presente en el mismo). Finalmente, tras recargar una vez más con CO_2 (4 bar) y calentar el tubo a 343 K durante cinco horas más se obtiene **7** como único producto de reacción, junto a especies de iridio que no han podido ser identificadas (**Figura 12**).

Para aclarar la procedencia del compuesto **7** se realizó el estudio de la reacción de $^{13}\text{CO}_2$ (2 bar) con **4** en presencia del compuesto **1** (10 mol%) en C_6D_6 a 343 K. Los resultados de este estudio evidencian que aunque en el RMN de ^1H de la disolución se observa la presencia de una mezcla de **6** y **7** el espectro de ^{13}C de dicha reacción indica que los átomos de ^{13}C procedentes del $^{13}\text{CO}_2$ se encuentran solamente en forma de $^{13}\text{CO}_2$ y de **6- ^{13}C** (**Figura 13**).

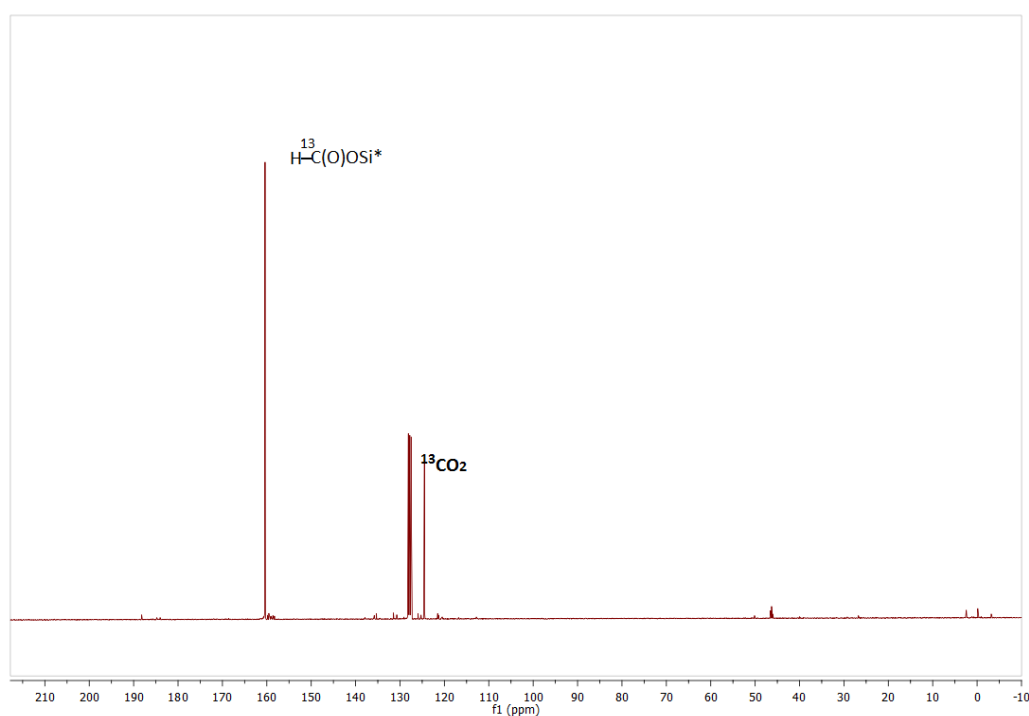


Figura 13. Espectro ^{13}C -RMN de la reacción del compuesto **4** con $^{13}\text{CO}_2$ (2.7 bar) en presencia de cantidades catalíticas del complejo **1** transcurridas 24 horas días a 343K.

Por otro lado, la adición de un equivalente de H_2O a la mezcla de reacción produce la desaparición de las señales de **6**, la formación de ácido fórmico, $^{13}\text{CO}_2$, **7** y una especie no identificada que podría tratarse del silanol correspondiente (**Figura 14**). La formación de ácido fórmico por hidrólisis de SFs es un hecho conocido así como que especies de Ir(III) catalizan la transformación de ácido fórmico en H_2 y CO_2 . Lo que está de acuerdo con la secuencia de espectros presentada en la **Figura 14**.

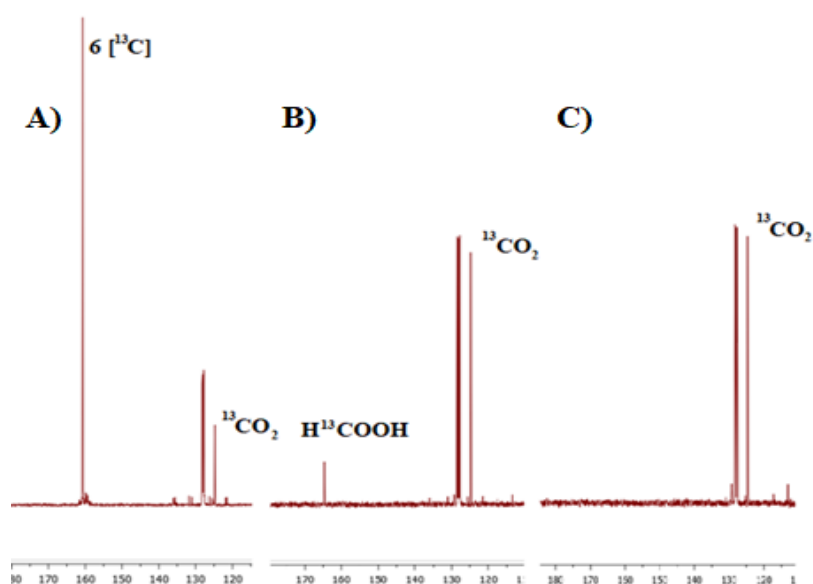
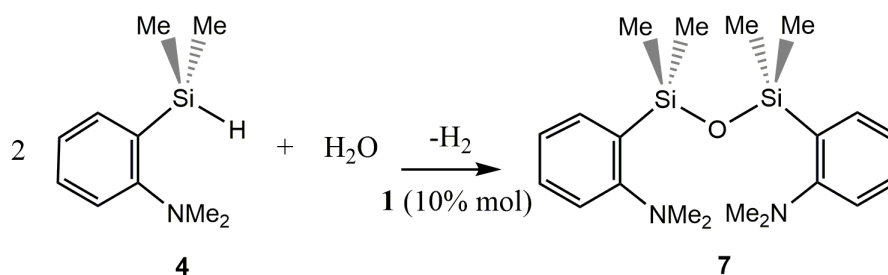


Figura 14. Espectros de ^{13}C de la muestra procedente de la reacción de **4** con $^{13}\text{CO}_2$ (2 bar) a 323 K tras 24 h en presencia de **1** (10 mol%); (A) previo a la adición de H_2O ; (B) transcurrida una hora tras la adición de 0.5 equivalentes de H_2O a r.t.; (C) Transcurridas 24 h de la adición de H_2O a r.t.

El hecho de que en la reacción de **4** con CO_2 en presencia de **1** (10 mol%) nunca se observó la formación de ácido fórmico es un indicio de que **7** podría no ser producto de la hidrólisis de **6**, sino de la del compuesto **4**. Se conoce que la reacción de hidrólisis del enlace Si-H de hidrosilanos de tipo HSiR_3 en presencia de catalizadores adecuados y utilizando un defecto de agua (0.5 equivalentes) conduce a la formación del correspondiente siloxano $(\text{SiR}_3)_2\text{O}$.¹¹ Por ello, llegados a este punto es lógico pensar que **7** es el producto de la hidrólisis de **4**. Esto fue finalmente demostrado mediante el estudio por RMN de ^1H de la reacción del compuesto **4** con 0.5 equivalentes de H_2O en presencia del complejo **1** (1.0 mol%). Como resultado de esta reacción se observó la evolución de hidrógeno molecular y la transformación de **4** en la especie **7**, lo que confirma que el compuesto **7** se trata del producto del siloxano correspondiente (**Esquema 5**).

Esquema 5. Reacción de hidrólisis de **4** en presencia de **1** (10 mol%).

¹¹ K. Garcés, F. J. Fernández Álvarez, V. Polo, R. Lalrempuia, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1691-1697



El compuesto **7** ha sido caracterizado mediante espectroscopia de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$. Los espectros de RMN de ^1H de **7** en C_6D_6 presentan todas las señales correspondientes al grupo N,N-dimetil(2-dimetilsilil)anilina desplazadas a campo alto en comparación con las observadas para los compuestos **4** y **6** (**Figura 16**). Por otro lado, los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de **7** muestran un singlete a δ -4.1 ppm, claramente desplazado a campo bajo con respecto a las resonancia correspondiente al átomo de silicio de **4** (δ -21.0 ppm) y desplazado a campo alto con respecto a la de **6** que aparecen a δ 8.6 ppm.

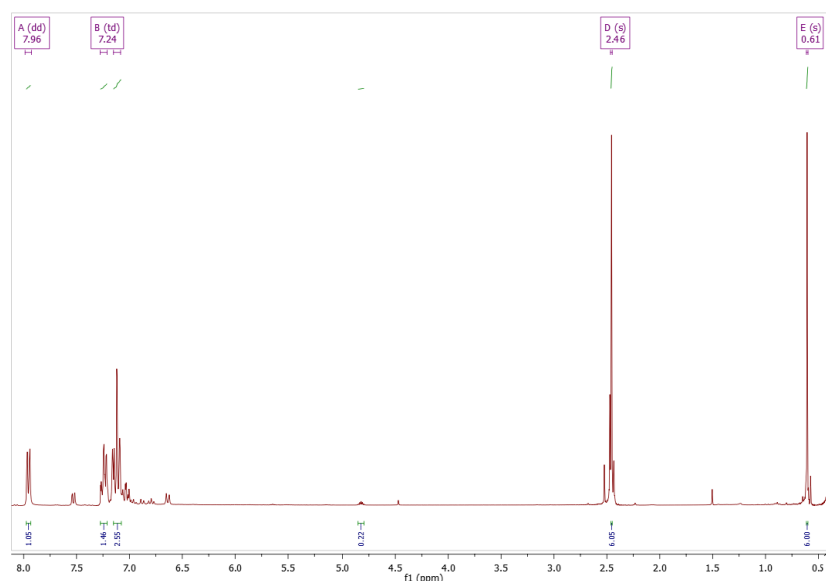


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H de de la hidrólisis de **4** con 0.5 eq de H_2O .

En cuanto a la naturaleza de los intermedios metálicos, se han realizado estudios de la reacción de **4** con el compuesto **1** en proporción **4:1** en presencia y en ausencia de CO_2 . Sin embargo, no se han obtenido datos concluyentes que permitan determinar la

naturaleza de las especies intermedias. En el caso de la reacción con CO₂ (4 bar) se observa la transformación de **4** en **6**, quedando gran parte del compuesto **1** sin reaccionar, lo que indicaría que la activación del catalizador es más lenta que la posterior reacción de hidrosililación de CO₂.

2. Conclusiones

Se han preparado dos nuevos silanos funcionalizados, HSiMe₂(C₆H₅NMe₂) (**4**) y HSiMe(C₆H₅NMe₂)₂ (**5**), mediante la reacción de 2-(dimetilamino)fenil litio con las cantidades estequiométricas de ClSiMe₂H y Cl₂SiMeH respectivamente. Los nuevos compuestos han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de ¹H, ¹³C y ²⁹Si. Se ha estudiado la reactividad de **4** y **5** con CO₂ en presencia de cantidades catalíticas del complejo [Ir(H)(R^FCO₂)(NSiN)(coe)] (**1**).⁹

Los resultados de estos estudios indican que el silano **5**, con dos sustituyentes N,N-dimetil-2-il-anilina no reacciona con CO₂ ni en ausencia ni en presencia de **1**, lo que puede ser debido a que el enlace Si-H se encuentra muy protegido estérica y electrónicamente. Sin embargo, el compuesto **4**, que únicamente tiene un grupo N,N-dimetil-2-aminofenilo reacciona con CO₂ en presencia de **1** para dar lugar al correspondiente sililformiato HC(O)OSiMe₂(NMe₂Ph) (**6**), que siempre es obtenido junto con el siloxano {SiMe₂(NMe₂Ph)}₂O (**7**).

En conclusión, la presencia del sustituyente NMe₂ en **4** favorece la reacción de hidrólisis del enlace Si-H del silano. De hecho, en las mismas condiciones de reacción empleando HSiMe₂Ph en vez de **4** se observa el correspondiente sililformiato como único producto de reacción.⁹ Por tanto, estos resultados indican que la presencia del grupo (-NMe₂) en **4** no favorece la reducción selectiva de CO₂ a **6**.

Parte Experimental

Información general. Todos los experimentos fueron llevados a cabo con rigurosa exclusión de aire utilizando técnicas de Schlenk, línea de argón/vacío y caja seca (MBraun) cuando fue necesario. Los disolventes fueron secados y destilados mediante procedimientos habituales y recogidos bajo atmósfera de argón o en su caso fueron purificados mediante un sistema de purificación de disolventes. Los espectros de RMN han sido realizados en cualquiera de los siguientes instrumentos Varian Gemini 2000, Bruker ARX 300, Bruker Avance 300 MHz o Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos, expresados en ppm, fueron referenciados con respecto al pico residual del disolvente. Los espectros de ^{29}Si han sido referenciados con respecto a SiMe_4 como referencia interna del aparato. El complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{NSiN})(\text{coe})]$ ha sido preparado siguiendo la metodología publicada.^{8b}

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{H})\{\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CO}_2\}(\text{NSiN})(\text{coe})]$ (1).

CH_2Cl_2 (15 mL) fueron añadidos a un Schlenk protegido de la luz que contenía una mezcla de $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\text{NSiN})(\text{coe})]^{8b}$ (334 mg, 0.558 mmol) y heptafluorobutirato de plata (180 mg, 0.560 mmol). La suspensión resultante fue agitada durante 90 min, tras lo cual se eliminó el residuo sólido mediante filtración a través de Celite. La disolución amarilla resultante se llevó a sequedad y se lavó con pentano (3x5 mL) obteniendo como producto final un sólido blanco. Rendimiento (0.34g, 78%).

Datos de del compuesto 1:

Análisis elemental de $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{F}_7\text{IrN}_2\text{O}_4\text{Si}$; Calculado: C 38.70%; H 3.90%; N 3.61%. Found: C 38.47%; H 3.88%; N 3.67%. ^1H RMN así como COSY, HSQC y HMBC (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.89 (d, $J = 6.1$, 1H, CH-py), 8.62 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, CH-py), 6.43 and 6.32 (m, 1H, CH-py), 6.11 (dd, $J = 6.1$, 1.7 Hz, 1H, CH-py), 5.84 (dd, $J = 6.3$, 1.8 Hz, 1H, CH-py), 5.10 (m, 1H, $=\text{CH-coe}$), 3.69 (m, 1H, $=\text{CH-coe}$), 2.59 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.78 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.52 (s, 3H, Me-py), 1.46 (m, 6H, CH-coe), 1.42 (s, 3H, Me-py), 1.12 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{-coe}$), (0.67, s, 3H, Si-Me), -14.12 (s, 1H, H-Ir). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN así como HSQC y HMBC (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 166.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso-O-py}}$), 164.8 (s, $\text{C}_{\text{ipso-O-py}}$), 153.7 (s, $\text{C}_{\text{ipso-Me-py}}$), 153.0 (s, $\text{C}_{\text{ipso-Me-py}}$), 146.3 (s, CH-py), 145.6 (s, CH-py),

119.1 (s, CH-py), 118.3 (s, CH-py), 112.4 (s, CH-py), 111.4 (s, CH-py), 68.7 y 65.8 (s, =CH-coe), 33.4, 32.6, 31.4, 28.1, 26.1 y 25.9 (s, CH₂-coe), 20.2 (s, Me-py), 20.0 (s, Me-py), -2.0 (s, Si-Me). ²⁹Si{¹H} RMN y ¹H-²⁹Si HMBC (60 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 25.3 (Ir-Si). ¹⁹F RMN (282 MHz, C₆D₆): δ -80.5 (m, 3F), -116.30 (m, 2F), -125.9 (m, 2F).

Síntesis de 2-(dimetilamino)fenil litio (3)⁹

En un Schlenk, se añaden 0.72 mL de N,N-dimetil-2-bromoanilina (5.0 mmol) en 15 mL de hexano anhidro a 0°C. Se añade gota a gota un exceso de 3.5 mL de una disolución comercial de n-butil litio 1.6 M (5.6 mmol) con una jeringuilla a través de un tapón perforado. La suspensión blanca formada se lleva a temperatura ambiente durante 30 min. Se deja decantar y se filtra con un filtro de cánula con celite. El sólido resultante se lava dos veces con 8 mL de hexano y se seca a vacío (0.57 g, 90%).

Síntesis de HSiMe₂(NMe₂Ph) (4)

En un Schlenk, se disuelven 0.5 g de 2-(dimetilamino)fenil litio (3.93 mmol) en THF (5.0 mL). En otro Schlenk se prepara una disolución de clorodimetilsilano (0.498 mL, 4.39 mmol) en THF (5.0 mL). Ambas disoluciones se enfrían hasta -78°C y se adiciona la segunda disolución sobre la primera utilizando una cánula fina de modo que se puede controlar la adicción gota a gota. Tras la adición, la mezcla resultante se deja evolucionar con agitación hasta temperatura ambiente, manteniéndose durante 15 minutos, eliminándose posteriormente el disolvente a vacío. El producto se extrae del residuo obtenido con pentano (3 x 5.0 mL). Las disoluciones de pentano se mezclan y la disolución resultante se lleva a sequedad, dando como producto un aceite incoloro. El producto debe ser conservado a baja temperatura y en atmósfera inerte. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆): δ 7.55 – 7.51 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.04 (m, 1H), 7.02 (m, 1H), 4.82 (hept, ³J_{H-H} = 3.7 Hz, 1H, SiH), 2.47 (s, 6H, NMe₂), 0.39 (d, ³J_{H-H} = 3.7 Hz, 6H, SiMe₂). ¹³C RMN más APT y HSQC (75 MHz, C₆D₆): δ 160.8 (C_{ipso}), 135.7 (s, CH), 134.9 (s, C_{ipso}), 130.6 (s, CH), 124.5 (s, CH), 120.3 (s, CH), 45.9 (s, NMe₂), -3.3 (s, SiMe₂). ²⁹Si{¹H} RMN (60 MHz, C₆D₆): δ -21.0 (s).

Síntesis de HSiMe (NMe₂Ph)₂ (**5**).

En un Schlenk, se disuelve 2-(dimetilamino)fenil litio (1.131 g, 8.83 mmol)(**3**) en 10 mL de THF a -78°C, lo que produce un cambio de la coloración de blanco a amarillo. Se canula sobre ella gota a gota una disolución de Cl₂SiMeH 0.5157mL (4.28 mmol) en THF a -78°C (10 mL). Se mantiene 15 min a baja temperatura, y posteriormente se deja reaccionar 3h a temperatura ambiente. A continuación se lleva a sequedad y se extrae con hexano (3x5mL) empleando una cánula con filtro de celite. Puede ser necesario un segundo filtrado con filtro de membrana si el primer filtrado no es suficiente. El producto es un aceite incoloro que debe ser conservado a baja temperatura y en atmósfera inerte. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆): δ 7.61 – 7.58 (m, 1H), 7.23 (td, ³J_{H-H} = 7.6; ⁴J_{H-H} 1.7 Hz, 1H), 7.06 – 7.00 (m, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 5.48 (c, J = 3.7 Hz, 1H, SiH), 2.43 (s, 12H, NMe₂), 0.71 (d, J = 3.7 Hz, 1H, SiH). ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆): δ 160.55 (s, C_{ipso}), (136.59, s, C-H), 134.83 (s, C_{ipso}), 130.38 (s, C-H), 124.21 (s, C-H), 120.12 (s, C-H), 45.72 (s, NMe₂), -3.98 (s, SiMe). ²⁹Si{¹H} RMN (60 MHz, C₆D₆): δ -25.3 (s).

Reacción de los compuestos **4** y **5** con CO₂ en presencia de cantidades catalíticas del compuesto **1**:

En la caja seca y en el interior de un tubo de RMN tipo Young se prepara una disolución del compuesto **1** (5.0 mg, 6.47x10⁻² mmol) y de **4** (11.6 mg, 6.46x10⁻³ mmol) en C₆D₆ (0.4 mL). El tubo se saca de la caja seca y tras congelarlo en nitrógeno líquido, se extrae el argón del mismo haciendo vacío con la línea. Por último, se lleva a temperatura ambiente, se carga con CO₂ (4 bar) y se estudia mediante espectroscopia de RMN. El mismo procedimiento se emplea para los estudios realizados con el compuesto **5** pero en este caso se pesan 18.4 mg.

Datos del compuesto **6**:

¹H RMN (300 MHz, C₆D₆): δ 8.00 (s, 1H, HCO₂), 7.67 (m, 1H, CH), 7.15 (m, 1H, CH), 2.27 (s, 8H), 0.59 (s, 8H). ¹³C RMN (75 MHz, C₆D₆): δ 161.0 (s, C_{ipso}), 160.6 (s, OCHO), 135.6 (s, C-H), 134.8 (s, C_{ipso}), 131.8 (s, C-H), 126.2 (s, C-H), 121.8 (s, C-H), 46.6 (s, NMe₂), 0.13 (s, SiMe₂). ²⁹Si{¹H} RMN (60 MHz, C₆D₆): δ 8.6 (s).

Reacción catalítica de hidrolisis de 4 en presencia de 1:

En la caja seca y en el interior de un tubo de RMN se prepara una disolución del compuesto **1** (2.0 mg, 6.47×10^{-2} mmol) y de **4** (30.4 mg 1.695×10^{-1} mmol) en C_6D_6 (0.4 mL). El tubo se saca de la caja seca, y tras congelarlo en nitrógeno líquido, se añaden 0.5 eq de H_2O (1.526 mg, 8.47×10^{-2} mmol). Por último, se lleva a temperatura ambiente y se estudia mediante espectroscopia de RMN.

Datos del compuesto 7:

1H RMN (300 MHz, C_6D_6): δ 8.03 – 7.90 (m, 1H), 7.30 – 7.19 (dd, $J_{H-H} = 7.1, 1.3$ Hz, 1H), 7.17 – 7.08 (m, 2H), 2.45 (s, 6H, NMe₂), 0.60 (s, 6H, SiMe₂). ^{13}C RMN (300 MHz, C_6D_6): δ (161.1, s, C_{ipso}), 138.1 (C_{ipso}), 136.1 (s, C-H), 131.0 (s, C-H), 125.5 (s, C-H), 121.6 (s, C-H), 46.8 (s, NMe₂), 2.7 (s, SiMe). $^{29}Si\{^1H\}$ RMN (60 MHz, C_6D_6): δ -4.14 (s).

Reacción de 4 con $^{13}CO_2$ en presencia de 1:

En la caja seca y en el interior de un tubo de RMN tipo Young se prepara una disolución del compuesto **1** (5.0 mg, 6.47×10^{-2} mmol) y de **4** (11.6 mg, 6.46×10^{-3} mmol) en C_6D_6 (0.4 mL). El tubo, se saca de la caja seca, y tras congelarlo en nitrógeno líquido, se extrae el argón del mismo haciendo vacío con la línea. Por último, se lleva a temperatura ambiente y se carga con $^{13}CO_2$ (2 bar). Tras lo cual la disolución se estudia mediante espectroscopia de RMN.

Hidrólisis de 6:

A la disolución anterior se le añadió H_2O (1.16 μL , 6.44×10^{-2} mmol) en atmosfera inerte. Tras la adición la disolución resultante se estudió mediante RMN de 1H y ^{13}C .