



**Inmovilización de nuevos  
catalizadores de Rh (I) en MCM-41.  
Estudio de su actividad catalítica en hidrosililación**



**Autor**

**GUILLERMO LÁZARO VILLARROYA**

**Director**

**FRANCISCO J. FERNÁNDEZ ÁLVAREZ**

**Co-Director**

**MANUEL IGLESIAS ALONSO**



**FRANCISCO JOSÉ FERNÁNDEZ ÁLVAREZ**, Profesor Contratado Doctor en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza.

**MANUEL IGLESIAS ALONSO**, Investigador del programa Juan de la Cierva en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza.

**CERTIFICAN**

Que el presente Trabajo Fin de Máster “INMOVILIZACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES DE RODIO (I) EN MCM-41. ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN PROCESOS DE HIDROSILILACIÓN” ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza y del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH) bajo su dirección y autorizan su presentación para que sea calificado como Trabajo Fin de Máster.

Zaragoza, 25 de Junio de 2012

**Francisco J. Fernández Álvarez**

**Manuel Iglesias Alonso**



# Resumen

---

Este trabajo de fin de Master describe la síntesis y caracterización de los complejos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) ( $\text{NHC} = 1\text{-}(3\text{-triisopropoxisililpropil})\text{-}3\text{-}(2\text{-metoxietil})\text{-}2\text{-ilidenoimidazol}$ ), la inmovilización del compuesto  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}]$  en un soporte inorgánico (MCM-41) y un estudio comparativo de su actividad como precursores catalíticos en procesos de hidrosililación acetofenona y de síntesis de poli(sililéteres).

Los complejos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Br, Cl}$ ) se han preparado mediante la reacción de las sales de bromuro o cloruro de 1-(3-triisopropoxisililpropil)-3-(2-metoxietil)-imidazolio con  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-OMe})]_2$  ( $\text{COD} = 1,5\text{-ciclooctadieno}$ ). La reacción del grupo triisopropoxisilil del ligando con los grupos Si-OH de la superficie del sólido (MCM-41) ha permitido la inmovilización del precursor catalítico  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{Cl}]$  en MCM-41, los sólidos resultantes de esta reacción han sido completamente caracterizados mediante análisis ICP de rodio, TEM, IR,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  CP MAS.

Se ha realizado un estudio comparativo de la actividad de los precursores catalíticos preparados en la reacción de hidrosililación de acetofenona con 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano. Los resultados indican que esta reacción es catalizada eficazmente por los catalizadores, tanto homogéneos como heterogéneos, siendo el sistema homogéneo más activo. Además se ha demostrado que en el caso de los catalizadores homogéneos el ligando haluro tiene una gran influencia en la actividad del proceso, siendo más activo el derivado cloruro. Así mismo, se ha demostrado que el sistema heterogéneo puede ser reutilizado durante varios ciclos manteniendo su eficacia.

Ambos sistemas catalíticos, homogéneo y heterogéneo, son efectivos en la copolimerización de tereftalaldehído y 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano, para dar lugar a la formación de poli(sililéteres). Los co-polímeros obtenidos han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , GPC y TGA. Los copolímeros con mayor peso molecular se obtuvieron empleando el sistema heterogéneo ( $M_w = 94.000$ ). El estudio de la reacción de co-polymerización mediante cromatografía de gases indica que los monómeros se consumen totalmente en los primeros momentos de la reacción lo cual junto al hecho de que los pesos moleculares de los co-polímeros aumentan gradualmente con el tiempo esta de acuerdo con un mecanismo de polimerización por pasos.



# Tabla de contenido

---

<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>Antecedentes.....</b>	<b>3</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>9</b>
<b>Discusión de Resultados.....</b>	<b>11</b>
Preparación de los precursores catalíticos homogéneos.....	12
Preparación del precursor catalítico heterogéneo. ....	14
Catálisis Homogénea frente a Catálisis Heterogénea: Hidrosililación de acetofenona .....	16
Síntesis de poli (sililéteres) mediante hidrosililación catalítica. ....	20
<b>Conclusiones .....</b>	<b>23</b>
<b>Experimental.....</b>	<b>25</b>



# Introducción

Hoy día la química está presente en prácticamente todos los ámbitos de nuestra vida, desde el plástico con el que están hechas las bolsas de la compra hasta los principios activos de los medicamentos, habiéndose convertido en uno de los pilares del estado de “bienestar”. Este hecho se ha puesto de manifiesto en el enorme desarrollo protagonizado por la industria química en las últimas décadas. Sin embargo, muchos de los procesos químicos industriales fueron diseñados en el contexto de legislaciones que no tenían en cuenta su repercusión en el entorno.

En junio de 1972 se aprobó la declaración de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano<sup>1</sup>, documento que sirvió de fundamento a la declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo de 1992<sup>2</sup>, que propuso en 27 principios un nuevo modo de entender nuestra relación con el medio ambiente. No fue hasta el Protocolo de Kyoto de 1997<sup>3</sup> donde quedó plasmada por primera vez esta declaración que posteriormente se extendió a otros tratados y acuerdos internacionales sobre medioambiente de vigencia actual<sup>4</sup>.

Es en este contexto en el que nace la Química Verde o Sostenible<sup>5</sup>. La Química Sostenible es una nueva filosofía química dirigida hacia la obtención de productos mediante el diseño de procesos químicos que sean capaces de satisfacer las necesidades actuales sin comprometer los recursos y posibilidades de las futuras generaciones. Esta definición implica varios aspectos de gran importancia como son la conservación de la energía, la conservación de los recursos naturales y la conservación del medio ambiente y la biodiversidad.

La catálisis toma en cuenta todos estos puntos<sup>6</sup> y, más allá de acelerar una reacción, o llevarla a cabo en condiciones de operación más suaves (ahorro de energía), tiene en cuenta otros aspectos, como un mayor rendimiento y mejor aprovechamiento atómico, lo que por un lado favorece la conservación de recursos naturales y por otro disminuye la generación de residuos. Otra aplicación importante de la catálisis es su importancia en la reducción y eliminación de contaminantes generados, lo que ayuda a mantener la biodiversidad y la conservación del medio ambiente para las generaciones futuras.

<sup>1</sup>[http://www.medioambiente.cu/declaracion\\_estocolmo\\_1972.htm](http://www.medioambiente.cu/declaracion_estocolmo_1972.htm) <sup>1</sup>

<sup>2</sup>[http://www.un.org/esa/dsd/agenda21\\_spanish/res\\_riodecl.shtml](http://www.un.org/esa/dsd/agenda21_spanish/res_riodecl.shtml)

<sup>3</sup>[http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/tackling\\_climate\\_change/l28060\\_es.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/tackling_climate_change/l28060_es.htm)

<sup>4</sup>[http://europa.eu/legislation\\_summaries/environment/index\\_es.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/index_es.htm)

<sup>5</sup>Anastas, P.T. y Warner, J.C., Green Chemistry: Theory and Practice. Ed. Oxford **1998**

<sup>6</sup>B. M. Weckhuysen, L. A. Oro, U. T. Bornscheuer, *ChemCatChem* **2011**, 3, 619



# Antecedentes

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse en dicha reacción. Los catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos. En la catálisis homogénea el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos, mientras que en la heterogénea el catalizador está en una fase diferente a los reactivos<sup>7</sup>.

Los catalizadores homogéneos presentan la ventaja de que son más específicos, ya que en disolución todos los centros activos son iguales mientras que los catalizadores heterogéneos poseen varios tipos de centros activos. Además, el hecho de que son solubles posibilita el estudio de las reacciones mediante técnicas espectroscópicas y el establecimiento del mecanismo de reacción.

La principal ventaja de los catalizadores heterogéneos frente a los homogéneos es que los primeros se pueden separar fácilmente del medio de reacción, lo que implica que pueden ser reutilizados. Otras ventajas de los catalizadores heterogéneos son su gran estabilidad térmica y su menor reactividad frente al oxígeno atmosférico. Así mismo, en los procesos homogéneos el disolvente está condicionado por motivos de solubilidad sin embargo en el caso de los catalizadores heterogéneos puede emplearse cualquier disolvente ya que son insolubles en todos<sup>5b</sup>

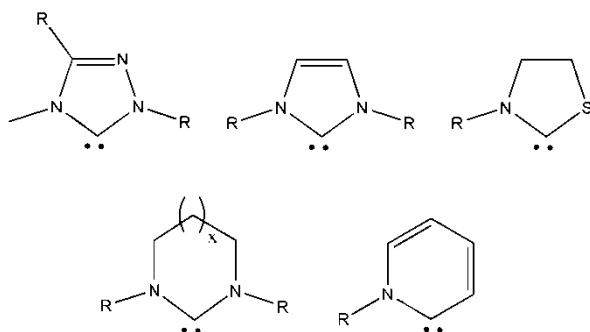
El desarrollo de catalizadores homogéneos está directamente asociado al diseño de nuevos ligandos, puesto que las propiedades estéricas y electrónicas del ligando tienen una influencia directa en la estructura del centro activo, condicionando la simetría y energía de los orbitales del mismo. De este modo las características del ligando determinan la afinidad del catalizador por un determinado tipo de sustratos así como la reactividad, estabilidad y actividad catalítica de los complejos metálicos<sup>8</sup>.

Los ligandos tipo carbeno N-Heterocíclico (NHC) han demostrado ser de gran utilidad para estabilizar diversos precursores catalíticos. Se define como carbeno N-Heterocíclico a un carbeno que es cíclico y que contiene al menos un sustituyente  $\alpha$ -amino (Figura 1). Este tipo de ligandos posee una gran capacidad dadora  $\sigma$  y una muy baja acidez  $\pi$  lo que les permite

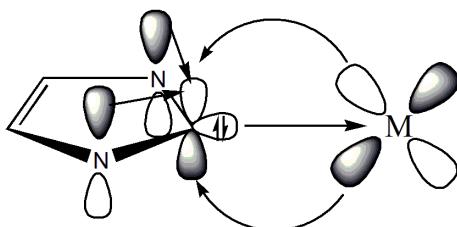
<sup>7</sup> (a) Fundamentos y aplicaciones de la Catalálisis Homogénea, L.A. Oro y E. Sola (Eds), Blackwell Science, 2002. (b) *Catalysis, Concepts and Green Applications*, G. Rothenberg, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

<sup>8</sup> Cornils, B., Herrmann, W. J., J. of Cat. 2003, 216, 23.

estabilizar centros metálicos activos (Figura 2). Además, es destacable su versatilidad ya que son fácilmente modificables haciendo posible combinar un gran número de variables relacionadas con factores estéricos, electrónicos y de simetría<sup>9</sup>.



**Figura 1.** Ejemplos de ligandos carbeno N-Heterocíclicos



**Figura 2.** Enlace Metal-Carbeno N-heterocíclico (NHC)

La inmovilización de catalizadores homogéneos sobre soportes insolubles es una metodología general de preparación de catalizadores heterogéneo.<sup>10</sup> Existen cuatro metodologías diferentes para inmovilizar un catalizador homogéneo; (i) adsorción: que consiste en la adsorción de las moléculas del catalizador en los poros de una superficie. Esta es la metodología menos efectiva ya que la interacción entre soporte y catalizador es muy débil (fuerzas de van der Waals), (ii) encapsulación: este proceso es el único que no requiere ningún tipo de interacción entre el catalizador y el soporte. Existen dos metodologías para encapsular un catalizador en un soporte la primera consiste en realizar la síntesis del catalizador en el interior de los poros del soporte y la segunda consiste en realizar el crecimiento del soporte envolviendo al catalizador. Este tipo de inmovilización requiere que el tamaño del catalizador sea mayor que el tamaño de poro del soporte de modo que queda encapsulado dentro de los huecos del soporte, (iii) interacción electrostática: este proceso consiste en una interacción electrostática entre el soporte y el catalizador y presenta la desventaja de que la interacción

<sup>9</sup> H. Jacobsen, A. Correa, A. Poater, C. Costabile, L. Cavallo, *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 687

<sup>10</sup> Ver por ejemplo: *Heterogeneous enantioselective catalyst: strategies for the immobilisation of homogeneous catalyst*, P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 108

no es lo suficientemente fuerte como para asegurar que durante la reacción el catalizador no pase a la disolución, (iv) interacción covalente: éste es el método preferido para la inmovilización de catalizadores homogéneos. Existen diferentes estrategias de anclaje por interacción covalente, pero todas ellas coinciden en que finalmente se produce la formación de un enlace covalente entre un átomo del soporte y el catalizador.

Los soportes, que pueden ser sólidos orgánicos o inorgánicos, han de cumplir unos criterios deseables para ser utilizados como tales: mantener una estabilidad mecánica y química sin interferir en el medio de reacción; ser fácilmente separables del medio de reacción, ser compatibles con distintos disolventes y estar disponibles comercialmente. El MCM-41 (Mobil Catalytic Material Number 41)<sup>11</sup>, es un soporte inorgánico con un tamaño de poro de 2.0-50.0 nm y geometría hexagonal del que caben destacar las siguientes ventajas frente a al resto:

- Presenta una mayor estabilidad mecánica y térmica, y un mejor comportamiento frente al calor.
- Aporta estabilidad al catalizador y tienen una gran área superficial, lo que se traduce en que proporcionan una mayor actividad catalítica.
- Los polímeros orgánicos cambian de volumen dependiendo de las condiciones del medio, sin embargo, los soportes inorgánicos conservan un área superficial mucho más rígida.

Hoy en día la activación de enlaces Si-H mediante adición oxidante a complejos de metales de transición es un paso fundamental en numerosas transformaciones catalíticas de aplicación industrial<sup>12</sup>, entre las que destacan la hidrosililación de olefinas<sup>13</sup>, la polimerización deshidrogenativa de silanos<sup>14</sup>, y la deshalogenación de moléculas orgánicas<sup>15</sup>. La reacción del catalizador de Wilkinson,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ , con silanos terciarios condujo a finales de los años 60 a los primeros ejemplos de activación estequiométrica de enlaces Si-H para dar lugar a la formación de especies hidruro-sililo.<sup>16</sup>

<sup>11</sup> D. Kumar, K. Schumacher, C. du Fresne von Hohenesche, M. Grün, K. K. Unger, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187-188, 109.

<sup>12</sup> J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 863

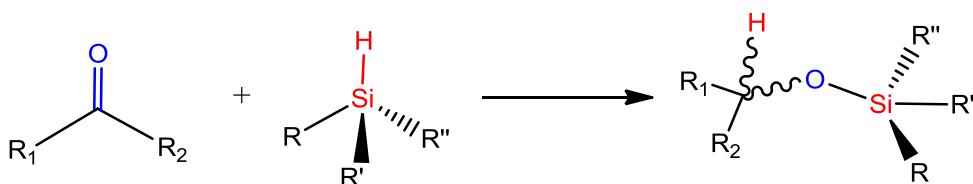
<sup>13</sup> Horn, K. A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1317

<sup>14</sup> R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1359

<sup>15</sup> Eur. J. Inorg. Chem. **2011**, 613

<sup>16</sup> F. de Charantenay, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 683

Una de las aplicaciones más habituales de los silanos es la reacción de hidrosililación catalítica. La hidrosililación consiste en la adición formal de un enlace Si-H en un enlace insaturado (Esquema 1). Este tipo de procesos presenta varias ventajas como son la simplicidad operacional, ya que los hidro-organo-silanos son estables, la suavidad de las condiciones de reacción y la economía atómica. Otro punto a favor de los procesos de hidrosililación es la versatilidad de los productos que pueden ser obtenidos, desde silanos (a partir de olefinas), vinil-silanos y alquinil-silanos (a partir de alquinos), hasta siloxanos (a partir de aldehídos y cetonas), todos ellos intermedios en procesos de síntesis de productos farmacéuticos, agroquímicos, productos naturales y nuevos materiales.<sup>17</sup> Aunque los procesos de hidrosililación han sido ampliamente estudiados durante los últimos años aún quedan muchos aspectos por conocer como son los factores que influyen en la selectividad de los procesos y el establecimiento de los mecanismos de reacción.



Esquema 1. Hidrosililación de cetonas

Los polímeros son macromoléculas construidas mediante la unión de muchas moléculas pequeñas, denominadas monómeros.<sup>18</sup> Se caracterizan por un alto peso molecular, debido a índices de repetición de monómero superiores a 10 unidades.<sup>19</sup> La reacción por la cual se sintetiza un polímero a partir de sus monómeros se denomina polymerización.

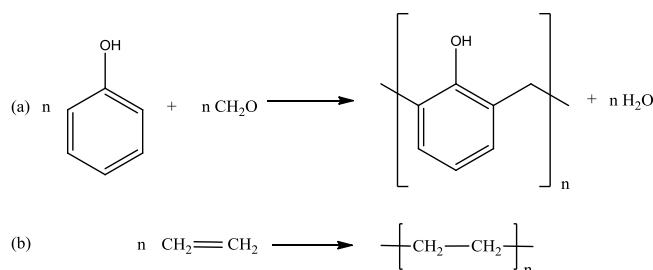
La primera clasificación de polímeros se hizo atendiendo a la composición y estructura del polímero resultante en comparación con los monómeros que lo componen, dividiendo a estos en polímeros de condensación, si se eliminan en el proceso moléculas pequeñas como agua, o de adición, si no se eliminan moléculas pequeñas<sup>20</sup> (Figura 3).

<sup>17</sup> S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2978

<sup>18</sup> J. W. Nicholson. *The Chemistry of Polymers*, 3rd ed.. University of Greenwich, **2006**

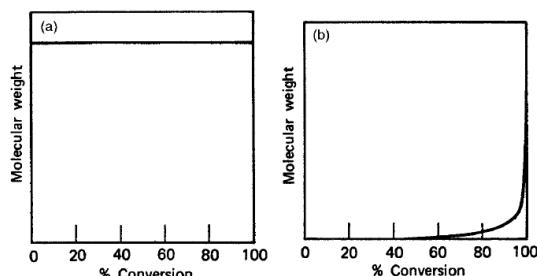
<sup>19</sup> R. Seymour, C. Carraher; in *Polymer Chemistry, an introduction*, 3rd Ed, Ed Marcel Dekker NY, **2002**

<sup>20</sup> Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2548.



**Figura 3.** Ejemplos de polímeros de (a) condensación y (b) adición

Otra clasificación de polímeros es aquella que atiende a las grandes diferencias en los mecanismos de polimerización<sup>21</sup>. Así el proceso de polimerización se puede clasificar en polimerización por pasos o en cadena. La polimerización por pasos se caracteriza por una rápida desaparición del monómero para crear una mezcla de dímeros, trímeros, tetrámeros y, en general, pequeños oligómeros. Éstos, con el paso del tiempo, reaccionarán entre sí para dar finalmente el polímero de alto peso molecular. La polimerización en cadena comienza con un iniciador, generalmente un radical o un ion, que reacciona con una molécula de monómero, dando lugar a otro radical libre, que reacciona con otro monómero y así sucesivamente, por lo que la concentración de monómero disminuye lentamente con el tiempo. Por tanto, la principal diferencia entre los dos procesos radica en la relación entre el peso molecular del polímero y el porcentaje de conversión (Figura 4).



**Figura 4.** Variación del peso molecular con la conversión; (a) Polimerización en cadena (b) polimerización por pasos.

La hidrosililación catalítica es una metodología adecuada para la síntesis de polímeros, como por ejemplo polisiláteros. Este tipo de polímeros son interesantes debido a que contienen en su esqueleto enlaces Si-O-Si y Si-O-C, siendo estos últimos hidrolíticamente más reactivos por lo que este tipo de materiales tiene aplicación como polímeros biodegradables.

<sup>21</sup> Flory, P. J., Principles of Polymer Chemistry, Chap. 2, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.

Los poli(sililéteres) se han preparado tradicionalmente por policondensación de diclorosilanos, difenoxisilanos o diaminosilanos con variedad de dioles<sup>22</sup>. En los últimos años, se han comenzado a obtener poli(sililéteres) mediante hidrosililación catalítica usando  $[\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2(\text{PPh}_3)_3]$  como precursor catalítico<sup>23</sup>. Sin embargo, aunque la aplicación de los complejos de rodio(I)-NHC en diferentes procesos de hidrosililación es bien conocida<sup>24</sup>, hasta la fecha no se han publicado ejemplos de su aplicación en síntesis de poli(sililéteres).

<sup>22</sup> D.-J. Liaw, *Polymer* **1997**, *38*, 5217-5219.

<sup>23</sup> (a) J. M. Mabry, J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Polymer* **2000**, *41*, 4423-4428. (b) J. M. Mabry, M. K. Runyon, W. P. Weber, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2207-2211. (c) J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7105-7107.

<sup>24</sup> M. V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J. J. Pérez-Torrente, F. J. Modrego, S. Winterle, C. Cunchillos, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2011**, *30*, 5493-5508.

# Objetivos

A la vista del contexto en el que se enmarca este Trabajo Fin de Máster (TFM) y de los antecedentes científicos descritos en el capítulo anterior, el objetivo general que se pretende conseguir es:

*Desarrollar nuevos sistemas catalíticos heterogéneos, fundamentados en complejos de rodio(I) con ligandos NHC y estudiar su potencial aplicación como precursores catalíticos en procesos de síntesis de polisililéteres mediante hidrosililación catalítica*

Para la consecución de este objetivo se definieron una serie de objetivos específicos:

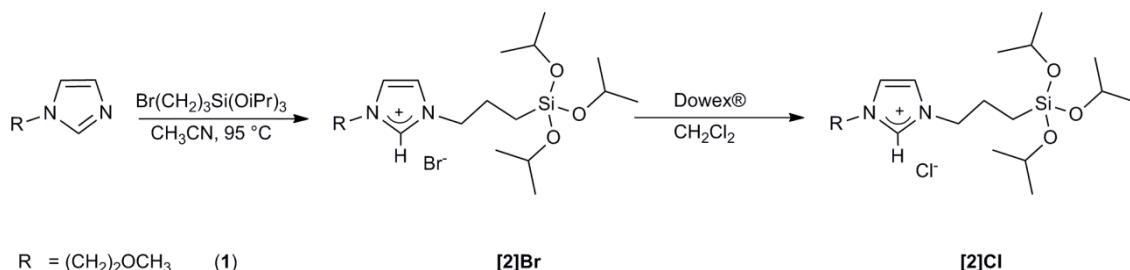
1. Síntesis y caracterización de una nueva sal de imidazolio, precursor del ligando de tipo carbeno N-Heterocíclico que será generado *in situ* para preparar complejos de tipo Rh(I)-NHC. Para ello, será necesario el diseño de una ruta sintética óptima y la familiarización con técnicas de Resonancia Magnética Nuclear en disolución, análisis elemental y espectroscopía de masas.
2. Síntesis de nuevos precursores catalíticos heterogéneos mediante la inmovilización de los complejos Rh(I)-NHC sobre un soporte inorgánico, MCM-41. Para ello, será necesaria una formación adicional en la caracterización de sólidos mediante técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos, Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) y Espectroscopía de Infrarrojo.
3. Realización de un estudio comparativo de la actividad catalítica de los nuevos precursores sintetizados en procesos de hidrosililación de acetofenona. Esto conllevará una planificación de los experimentos para obtener resultados representativos que, tras su posterior procesamiento, puedan ser evaluados usando las teorías adecuadas.
4. Uso de los precursores más eficaces en la síntesis de polímeros de tipo polisililéteres. Para la caracterización de estos compuestos se necesitará una comprensión de técnicas de análisis térmico de materiales y de técnicas de cromatografía de exclusión molecular.



# Discusión de Resultados

Una de las aplicaciones más importantes de las sales de imidazolio es la síntesis de ligandos NHC mediante la desprotonación del carbono-2<sup>25</sup>. En concreto, las sales de imidazolio funcionalizadas con grupos Si(OR)<sub>3</sub> han demostrado ser reactivos de gran utilidad para preparar complejos metal-NHC que puedan, posteriormente, ser fácilmente inmovilizados en soportes inorgánicos.<sup>26</sup>

La sal bromuro de 1-(3-triisopropoxisililpropil)-3-(2-metoxietil)-imidazolio (**[2]Br**), usada como precursor del ligando en este trabajo, se sintetizó mediante el tratamiento del imidazol (Esquema 2) (**1**) (anexo A.1 y A.2) con 3-bromopropiltriisopropoxsilano (Anexo A.3) en acetonitrilo a reflujo. La sal **[2]Br** se aisló como un aceite blanco con un rendimiento del 84 %. La sal de cloro (**[2]Cl**) se preparó con un buen rendimiento (90 %) mediante intercambio iónico de disoluciones de **[2]Br** en diclorometano en una columna de intercambio iónico cargada con la resina Dowex® 1x8-100 cloruro (Esquema 2). Ambas sales (**[2]Br** y **[2]Cl**) han sido completamente caracterizadas mediante análisis elemental, espectrometría de masas (ES<sup>+</sup>) y espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}.



**Esquema 2.** Ruta para la obtención de sales de imidazolio funcionalizadas

Los espectros RMN de <sup>1</sup>H de las sales **[2]Br** y **[2]Cl** (Anexos A.4 y A.6) presentan algunas diferencias apreciables en las resonancias de los protones del anillo N-Heterocíclico, lo que está de acuerdo con una interacción débil del catión con el contraión, cloro o bromo, a través

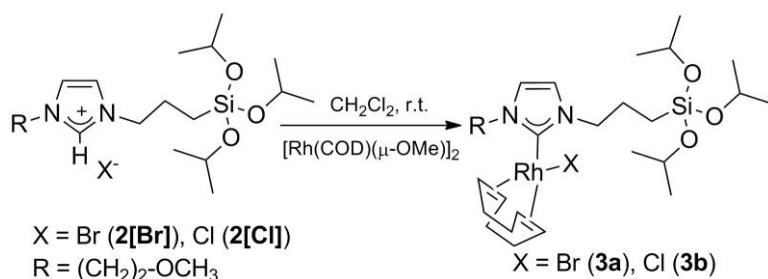
<sup>25</sup> W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309.

<sup>26</sup> (a) K. H. Park, S. Kim, Y. K. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, 29, 2057-2060. (b) S. Dastgir, K. S. Coleman, M. L. H. Green, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 661-672. (c) C. S. J. Cazin, M. Veith, P. Braunstein, R. B. Bedford, *Synthesis*, **2005**, 622-626. (d) C. del Pozo, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Organometallics* **2010**, 29, 4491-4498. (e) G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1320-1328.

del protón ácido: C(2)-H···X (X= Br, Cl)<sup>27</sup>. La resonancia correspondiente al protón NCHN se observa a  $\delta$  10.12 ppm para ([2]Br) y a  $\delta$  10.24 ppm para ([2]Cl). Los grupos isopropoxi de la cadena carbonada  $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}^{\text{i}}\text{Pr})_3$  presentan un septuplete a  $\delta$  4.2 ppm ( $\text{CH-}^{\text{i}}\text{PrO}$ ) y un doblete a  $\delta$  1.2 ppm ( $\text{CH}_3\text{-}^{\text{i}}\text{PrO}$ ) con una constante de acoplamiento de 6.0 Hz. Los protones  $\text{CH}_2\text{Si}$  aparecen como un multiplete característico a  $\delta$  0.5 ppm. El resto de resonancias presentes en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  son consistentes con la estructura propuesta en el esquema 2 para dichas sales. Las resonancias más destacables del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (Anexos A.5 y A.7) son las correspondientes a los átomos de carbono del grupo  $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{O}^{\text{i}}\text{Pr})_3$ , que se observan a  $\delta$  8.5 ppm ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ), 25.7 ppm ( $\text{CH}_2$ ), 51.8 ( $\text{NCH}_2$ ) ppm, 65.5 ppm ( $\text{CH-}^{\text{i}}\text{Pr}$ ) and 25.6 ppm ( $\text{CH}_3\text{-}^{\text{i}}\text{Pr}$ ).

### Preparación de los precursores catalíticos homogéneos.

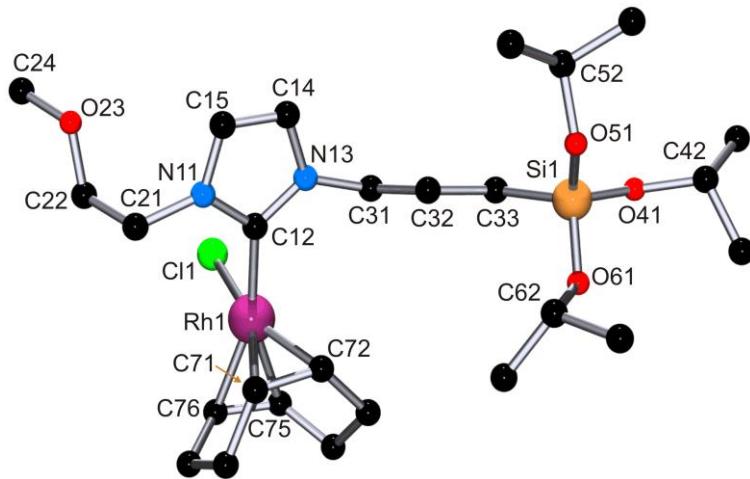
Los complejos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{X}]$  (X = Br (**3a**), Cl (**3b**)) (NHC = 1-(3-triisopropoxisililpropil)-3-(2-metoxietil)-2-ilideno-imidazol) se prepararon mediante el tratamiento de la sal de imidazolio correspondiente con 0.5 equivalentes de  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-OMe})]_2$  (COD = 1,5-ciclooctadieno) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente (Esquema 3). Los nuevos complejos de Rh(I)-NHC se aislaron como sólidos de color amarillo cristalino con rendimientos cercanos al 90 % (Esquema 3). Los complejos **3a** y **3b** han sido caracterizados mediante análisis elemental C/H/N, espectrometría de masas (ES<sup>+</sup>) y espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .



Esquema 3. Ruta sintética para la elaboración de los complejos **3a** y **3b**.

<sup>27</sup> (a) Z. Fei, W. H. Ang, D. Zhao, R. Scopelliti, E. E. Zvereva, S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 10095-10108. (b) X. Yang, Z. Fei, T. J. Geldbach, A. D. Phillips, C. G. Hartinger, Y. Li, P. J. Dyson, *Organometallics* **2008**, *27*, 3971-3977.

La estructura del complejo **3b** ha sido confirmada mediante difracción de rayos X (Figura 5).



**Figura 5.** Diagrama molecular del complejo **3b**. longitudes de enlace (Å) y ángulos (deg): Rh1–Cl1, 2.4044(16); Rh1–C12, 2.033(7); Rh1–C71, 2.128(7); Rh1–C72, 2.099(7); Rh1–C75, 2.184(7); Rh1–C76, 2.193(7); Si1–C33, 1.845(7); Si1–O41, 1.618(5); Si1–O51, 1.610(6); Si1–O61, 1.634(6); C12–Rh1–Cl1 88.4(2); N11–C12–N13, 105.0(6); N11–C12–Rh1, 127.0(5); N13–C12–Rh1, 127.7(5).

El átomo de rodio (Rh1) muestra un entorno de coordinación planocuadrado ligeramente distorsionado. El ligando COD se enlaza al átomo de rodio de forma quelato (distancia media Rh1–C(COD), 2.15 Å) y las otras dos posiciones de coordinación las ocupan el ligando cloro (Rh1–Cl1, 2.4044(16) Å) y el átomo de carbono (C12) del ligando NHC (Rh1–C12, 2.033(7) Å). La geometría del fragmento Rh<sup>1</sup>(COD)Cl(NHC) se asemeja a la encontrada en otros complejos análogos<sup>28</sup>. Los dos sustituyentes de los átomos de nitrógeno del anillo NHC son diferentes, 2-metoxietil en N11 y (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(O<sup>+</sup>Pr)<sub>3</sub> en N13.

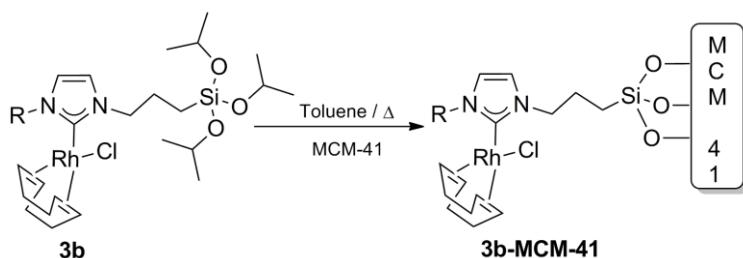
Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de los complejos **3a** y **3b** (Anexos A.8 y A.11) muestran un patrón típico para los grupos 2-metoxietil<sup>27</sup>. Las resonancias de los grupos -(CH<sub>2</sub>)Si(O<sup>+</sup>Pr)<sub>3</sub> son parecidas en ambos complejos y están ligeramente desplazadas hacia campo bajo en comparación con los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de las sales de imidazolio (Anexos A.4 y A.6). La resonancia correspondiente a los protones CH<sub>2</sub>Si aparece como un multiplete a δ 0.75 ppm y las resonancias de los grupos isopropoxi se observan en torno a δ 4.3 ppm (CH-<sup>1</sup>PrO) y δ 1.2 ppm (CH<sub>3</sub>-<sup>1</sup>PrO). Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los complejos **3a** y **3b** (Anexos A.9 y A.12) muestran un doblete a δ 183 ppm ( $J_{\text{Rh}-\text{C}} \approx 51$  Hz) lo que prueba la coordinación del ligando

<sup>28</sup> (a) M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, V. Gierz, J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2008**, 27, 224-234. (b) M. V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J. J. Pérez-Torrente, F. J. Modrego, S. Winterle, C. Cunchillos, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2011**, 30, 5493-5508.

carbeno al centro metálico de rodio<sup>27</sup>. Los carbonos olefínicos del COD aparecen como tres dobletes: uno a  $\delta$  97.6 ppm (**3a**) y  $\delta$  98.1 ppm (**3b**) ( $J_{\text{Rh-C}} \approx 7$  Hz) correspondiente a los átomos de carbono *trans* al carbeno, y dos dobletes a  $\delta$  68.6 ppm y  $\delta$  68.4 ppm (**3a**) y a  $\delta$  67.7 ppm y  $\delta$  67.3 ppm (**3b**) ( $J_{\text{Rh-C}} \approx 14$  Hz), correspondientes a los átomos de carbono olefínicos situados *cis* al ligando NHC<sup>27</sup>, lo que está de acuerdo con una restricción de movimiento entorno al eje del enlace Rh-NHC.

### Preparación del precursor catalítico heterogéneo.

De los métodos de inmovilización descritos en la literatura se empleó la inmovilización mediante interacción covalente entre el precursor catalítico homogéneo y el soporte inorgánico<sup>29</sup>. La adición de MCM-41 a una disolución de **3b** en tolueno y el posterior calentamiento de la mezcla a reflujo durante 24 h permitió obtener el nuevo material **3b-MCM-41** (Esquema 4) como un sólido de color blanco que ha sido caracterizado mediante análisis elemental, FT-IR, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR, TEM y fisisorción/desorción de N<sub>2</sub>.



Esquema 4. Inmovilización de **3b** en MCM-41

El análisis de ICP de rodio de **3b-MCM-41** indica una concentración de rodio de 1.63 % en peso correspondiente a 16.320 mg/g (siendo este valor una media de dos resultados obtenidos). El espectro FT-IR del material presenta una frecuencia de vibración del soporte mesoporoso (Si-O-Si) a 1241 cm<sup>-1</sup>, 1043 cm<sup>-1</sup> y 800 cm<sup>-1</sup>.<sup>30</sup> El espectro de FT-IR del catalizador soportado muestra una frecuencia de vibración adicional correspondiente a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  y  $\nu(\text{C}=\text{C})$  correspondiente al ligando a 1630 cm<sup>-1</sup>.<sup>31</sup>

Los espectros de RMN <sup>13</sup>C CP-MAS (RMN en estado sólido) de **3b-MCM-41** (Anexo A.14) están de acuerdo con las resonancias observadas en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (RMN en disolución) de **3b**. Los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} CP-MAS de **3b-MCM-41** presentan en

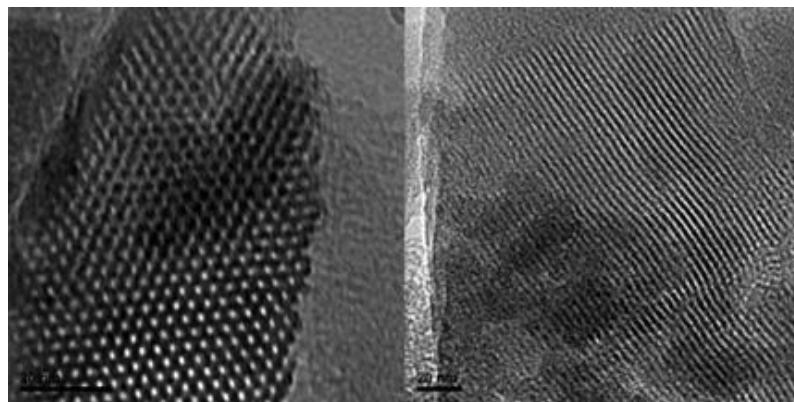
<sup>29</sup> (a) C. del Pozo, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Organometallics* **2010**, 29, 4491-4498. (b) G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1320-1328.

<sup>30</sup> C. S. J. Cazin, M. Veith, P. Braunstein, R. B. Bedford, *Synthesis*, **2005**, 622-626

<sup>31</sup> a) C. del Pozo, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Organometallics* **2010**, 29, 4491-4498. (b) G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1320-1328.

su mayoría resonancias de carbonos alifáticos. Las resonancias más relevantes son aquellas correspondientes a los átomos de carbono de  $\text{CH}_{\text{imd}}$  ( $\delta$  122.5 ppm),  $\text{CH}_2\text{N}(3)$  ( $\delta$  73.9 ppm),  $\text{CH}_2\text{N}(1)$  ( $\delta$  50.7 ppm),  $\text{CH}_2\text{O}$  ( $\delta$  49.2 ppm) and  $\text{SiCH}_2$  ( $\delta$  8.4 ppm). El espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS (RMN en estado sólido) de **3b-MCM-41** (Anexo A.15) muestra señales muy intensas correspondientes a los átomos de silicio correspondientes a la matriz MCM-41 (a  $\delta$  -92.5 ppm y  $\delta$  -100.6 ppm) y otra señal menos intensa a  $\delta$  -57.5 ppm correspondiente al átomo de silicio del  $\text{CH}_2\text{Si}$ . Estas evidencias, permiten concluir que el complejo **3b** se ha inmovilizado satisfactoriamente en la matriz MCM-41.

Adicionalmente, los estudios de microscopía de transmisión electrónica (TEM) de **3b-MCM-41** evidencian que el nuevo material conserva la estructura ordenada de simetría hexagonal con canales monodireccionales que presenta el MCM-41 original (Figura 6).



**Figura 6.** Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) de **3b-MCM-41**.

Los resultados del estudio de fisisorción/desorción de  $\text{N}_2$  en MCM-41 y **3b-MCM-41**, (Anexos B.1 y B.2) que incluyeron el análisis del área de superficie BET, volumen total de poro, y tamaño de poro BJH, se resumen en la Tabla 1. Los resultados muestran que tanto el área de superficie, el volumen de poro, como el diámetro de poro en **3b-MCM-41** disminuyeron con respecto a la matriz original. Esto evidencia que el complejo de rodio se inmovilizó dentro de los canales del material mesoporoso.

**Tabla 1.** Estudios de fisisorción/desorción de  $\text{N}_2$

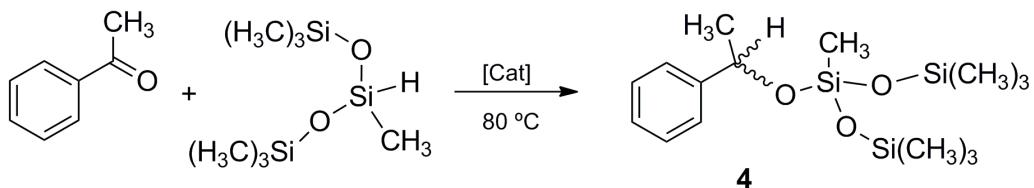
Material	Rh (mg/g) <sup>[a]</sup>	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>[b]</sup>	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>[c]</sup>	$D_p$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>[d]</sup>
<b>MCM-41</b>	-	1731	1.41	27.6
<b>3b-MCM-41</b>	16.32	1121	0.82	24.4

[a] análisis ICP . [b] Área de superficie. [c] Volumen de poro. [d] Diametro de poro.

## Catálisis Homogénea frente a Catálisis Heterogénea: Hidrosililación de acetofenona.

El reactivo 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano (HexMTS) es un potencial co-monómero para la preparación de poli(sililéteres). Por lo tanto, la elección de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (HeptMTS) como banco de pruebas para los estudios catalíticos está justificada por su analogía con HexMTS.

La reacción de acetofenona con HeptMTS a 80 °C durante 8h usando como catalizador la especie **3a**, **3b** o **3b-MCM-41** produjo cuantitativamente el correspondiente racemato PhMeCH-O-SiMe(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**4**) que se aisló como un aceite de color amarillo (Esquema 5, Tabla 2 entradas 2-3, Anexo A.16). Es destacable que cuando se empleó como precursor catalítico el complejo **3a** se observó una disminución de rendimiento (86 %, Tabla 2, entrada 1), lo que indica un efecto del haluro<sup>32</sup>. El compuesto **4** ha sido caracterizado mediante espectrometría de masas (ES<sup>+</sup>) y espectroscopía de RMN de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.



**Esquema 5.** Hidrosililación catalítica de acetofenona

En la Tabla 2 (Entradas 3 a 6) se resumen los estudios de reciclabilidad del catalizador heterogéneo **3b-MCM-41** (catalizador fresco más tres ciclos). Los resultados obtenidos indican claramente que el catalizador heterogéneo se puede reutilizar sin una perdida significativa de su efectividad.

<sup>32</sup> K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26-47.

**Tabla 2.** Reducción catalítica de acetofenona a **4** con HeptMTS

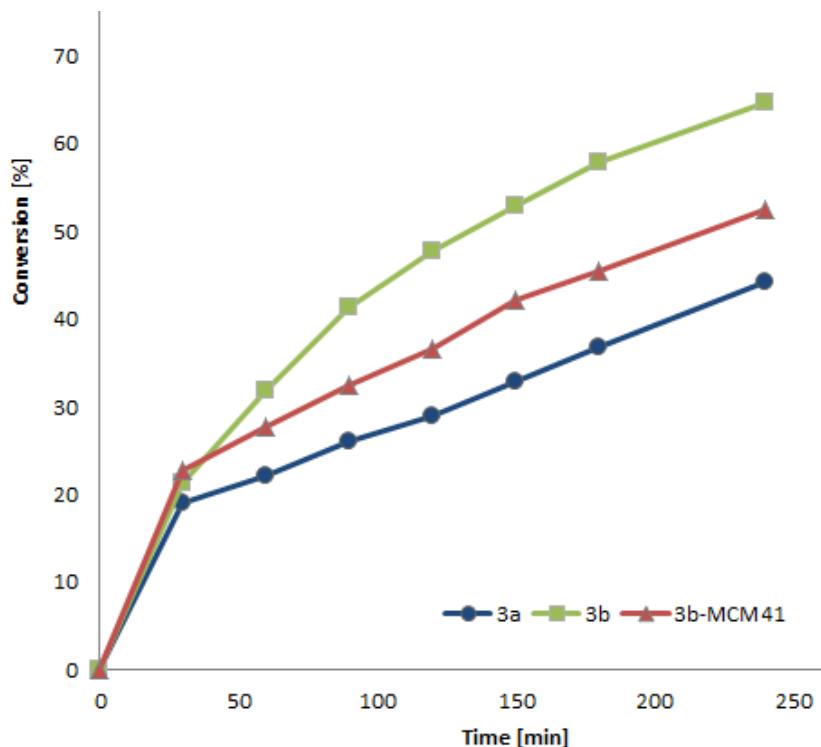
Entrada	Catalizador <sup>[a]</sup>	Rendimiento [b]	Ciclos <sup>[c]</sup>
<b>1</b>	<b>3a</b>	86	-
<b>2</b>	<b>3b</b>	100	-
<b>3</b>	<b>3b-MCM-41</b>	100	Cat Fresco
<b>4</b>	<b>3b-MCM-41</b>	100	1 reciclado
<b>5</b>	<b>3b-MCM-41</b>	100	2 reciclado
<b>6</b>	<b>3b-MCM-41</b>	98	3 reciclado
<b>7</b>	MCM-41	0	-

[a] 1.0 % mol. [b] rendimiento por RMN tras 8h. [c] solo en heterogéneo

El seguimiento de las reacciones catalíticas mediante cromatografía de gases (G.C.) (Tabla 3, Figura 7) demostró que el catalizador homogéneo **3b** fue el precursor más activo (Tabla 3, entrada 2). Es interesante destacar que el precursor heterogéneo **3b-MCM-41** mostró una menor actividad que **3b** (Tabla 3, entrada 3), y que **3a** (Tabla 3, entrada 1) fue menos activo que el resto.

**Tabla 3.** Hidrosililación catalítica de acetofenona con HeptMTS

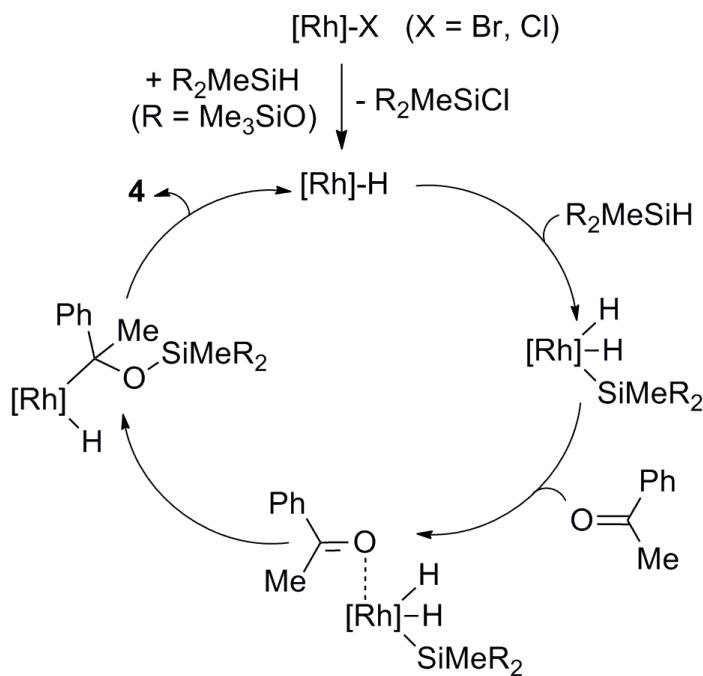
Entrada	Catalizador	TOF(h <sup>-1</sup> , 1h)	TOF(h <sup>-1</sup> , 2h)
<b>1</b>	<b>3a</b>	22.0	11.4
<b>2</b>	<b>3b</b>	31.7	23.8
<b>3</b>	<b>3b-MCM-41</b>	27.5	18.2



**Figura 7.** Dependencia con el tiempo de la conversión de acetofenona en la formación de **4** cuando las especies **3a**, **3b** o **3b-MCM-41** (1% mol) son usados como precursores de catalizador.

El seguimiento mediante espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$  de la reacción de hidrosililación de acetofenona confirmó que es necesario sobrepasar una barrera de activación para que comience la reacción catalítica, puesto que no se observó reacción a temperaturas inferiores a 80 °C, en el caso de **3a**, o 60 °C, en el caso de **3b**. Estos mismos estudios mostraron una conversión completa de la acetofenona a **4** transcurridos 90 min a 80 °C cuando se usó **3b**. Sin embargo, solo se alcanzó una conversión del 10% al cabo de 4 h usando **3a** en las mismas condiciones de reacción. Además, es destacable que en todos los casos se observó la formación de compuestos con enlaces Rh-H que no pudieron ser identificados.

Los hechos anteriores corroboran un mecanismo de reacción análogo al publicado por Ojima y colaboradores. (Esquema 6).<sup>33</sup>



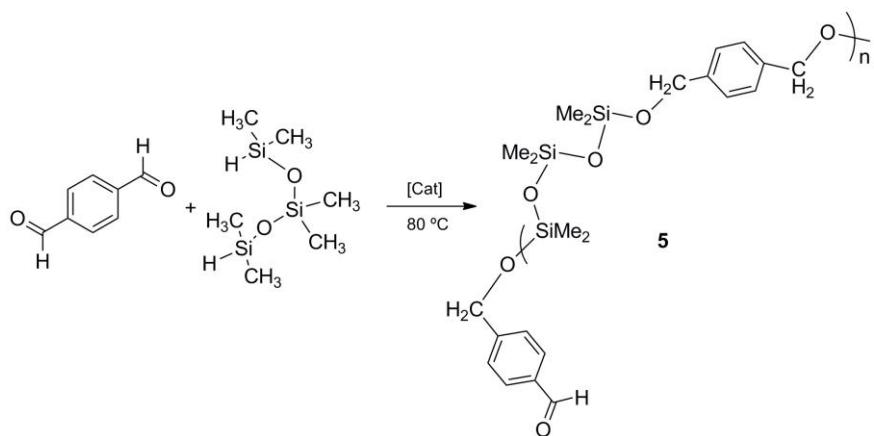
**Esquema 6.** Proposición de mecanismo para la hidrosililación de acetofenona usando **3a** o **3b** como precursor de catalizador

En este mecanismo, la especie catalíticamente activa es un compuesto de Rh(I)-H generado en la reacción del correspondiente precursor de Rh(I) con una molécula de silano. El efecto del haluro, demostrado tanto por los estudios RMN como por el bajo rendimiento obtenido cuando se usó el compuesto con bromo **3a** como precatalizador (Tabla 2, entrada 1), explica una barrera de activación más alta cuando se emplea **3a** que con su homólogo **3b**. Una vez se ha generado la especie activa, [Rh]-H, se produce una adición oxidante del enlace Si-H al centro metálico formándose una especie Rh(III)-dihidruro-sililano (Esquema 6). En un paso posterior, una molécula de acetofenona se coordina al centro metálico para, seguidamente, insertarse en el enlace Rh-Si dando lugar a un intermedio Rh(III)-alquilo-hidruro que, por eliminación reductora, genera una molécula de **4** y regenera la especie activa [Rh]-H.

<sup>33</sup> G. Odian in *Principles of Polymerisation* 4th Edition, Wiley-Interscience, New Jersey, 2004.

## Síntesis de poli (siliéteres) mediante hidrosililación catalítica.

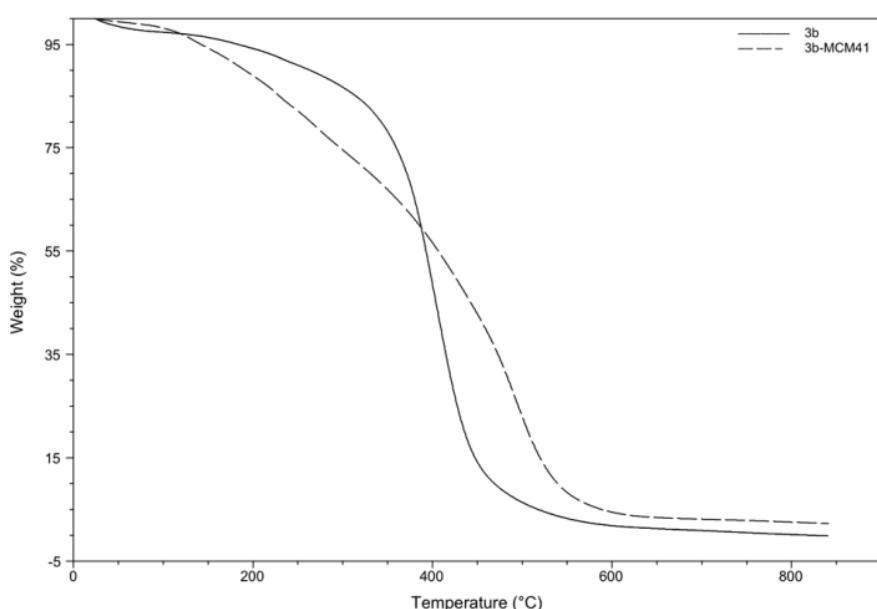
Los resultados obtenidos en el apartado anterior indican que las especies **3b** y **3b-MCM-41** son precursores catalíticos efectivos en procesos de hidrosililación de acetofenona con HeptMTS. Por ello, se decidió explorar su actividad como precursores catalíticos en procesos de síntesis de poli(siliéteres). El tratamiento de tereftalaldehído con HexMTS en 1,4-dioxano a 110 °C usando **3b** o **3b-MCM-41** como precursores catalíticos permitió obtener aceites de color amarillo, que han sido caracterizados mediante espectrometría de masas (ES<sup>+</sup>), espectroscopía RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} y <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} como el poli(siliéter) **5** (Esquema 7).



**Esquema 7.** Reacción de polimerización catalizada por **3b** y **3b-MCM-41**

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de **5** (Anexo A.17) corroboran la estructura propuesta en el esquema anterior. El espectro presenta cuatro singletes correspondientes a los protones aromáticos, CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a δ 7.29 ppm, δ 4.75 ppm, δ 0.14 ppm y δ 0.11 ppm respectivamente. La presencia de grupos terminales benzaldehído en **5** se hace evidente mediante la resonancia del protón CHO a δ 10.0 ppm y los dos dobletes correspondientes a los protones del C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> a δ 7.84 and 7.49 ppm (J<sub>HH</sub> = 8 Hz). El espectro de <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H} RMN del compuesto **5** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> presenta dos singletes a δ -11.45 ppm y δ -20.82 ppm correspondientes a los átomos de silicio CH<sub>2</sub>OSi y OSiO del -CH<sub>2</sub>OSiOSiOSiOCH<sub>2</sub>-.

Los polímeros obtenidos empleando **3b** como precursor catalítico tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de -87.5 °C (Anexo C.2). Los estudios de termogavimetría (TGA) (Figura 9, Anexo C.1) mostraron que el polímero obtenido experimenta una destrucción completa a 452 °C con una pérdida de peso del 98.3%. La mezcla de polímeros obtenida con **3b-MCM-41** tiene una  $T_g$  de -85.1 °C (Anexo C.3), y su TGA (Figura 9) mostró una pérdida de peso del 48 % a 420 °C y una posterior pérdida del 49 % a 511 °C. Cabe destacar que estos valores son menores que los descritos en la literatura sobre polímeros análogos<sup>34</sup>.



**Figura 9.** Estudios de termogavimetría (TGA) de **5** sintetizadas usando **3b** o **3b-MCM-41**

El seguimiento de la reacción de polimerización mediante G.C. evidenció que los comonómeros se consumieron en los primeros minutos de reacción, 8 min usando el catalizador homogéneo y 20 min con el catalizador heterogéneo, mucho antes de la formación de polímeros con un peso molecular suficientemente alto. El análisis de la variación del peso molecular promedio ( $M_w$ ) con el tiempo demostró que los co-polímeros incrementan continuamente su peso molecular con el tiempo. Todo lo anterior está de acuerdo con un mecanismo de polimerización por pasos.<sup>35</sup>

Al cabo de 4 días de reacción, el polímero obtenido en el proceso de catálisis homogénea tiene un peso molecular promedio  $M_w = 5.184$  y un valor de polidispersidad de  $M_w/M_n$

<sup>34</sup> a) J. M. Mabry, J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Polymer* **2000**, *41*, 4423-4428. (b) J. M. Mabry, M. K. Runyon, W. P. Weber, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2207-2211. (c) J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7105-7107.

<sup>35</sup> G. Odian in *Principles of Polymerisation* 4th Edition, Wiley-Interscience, New Jersey, **2004**.

(PDI)=1.7. Mientras que el polímero obtenido con el catalizador heterogéneo **3b-MCM-41** tiene una distribución de pesos moleculares bimodal. El 22% en peso de la masa total del polímero obtenido tiene un valor de  $M_w = 93.970$  y PDI = 1.6, mientras que el 78% restante, tiene un  $M_w = 7403$  y PDI = 1.5. Los valores de PDI obtenidos para **5** están en el rango de 1.5 a 1.7, significativamente menores que los publicados para co-polímeros análogos preparados con catalizadores de rutenio (con PDI= 2.74),<sup>36</sup> aunque en el mismo orden que aquellos obtenidos cuando se emplean dicetonas alifáticas como sustratos.<sup>37</sup> La distribución bimodal de  $M_w$  en **5** y la reducción del PDI, de 1.7 a 1.5, al usar el precursor catalítico **3b-MCM-41** son indicios de que existe una influencia del soporte. Esto puede ser debido a la estructura en canales del MCM-41 que puede condicionar la posición sustrato-catalizador.<sup>38</sup>

<sup>36</sup> J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7105-7107

<sup>37</sup> J. M. Mabry, M. K. Runyon, W. P. Weber, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2207-2211.

<sup>38</sup> M. R. Maurya, A. Kumar, J. Costa Pessoa, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *255*, 2315-2344.

# Conclusiones

Se han sintetizado las sales de imidazolio **[2]Br** y **[2]Cl**, que se usaron como precursores del correspondiente ligando de tipo carbeno N-Heterocíclico para la formación de los complejos  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NHC})\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Br}$  (**3a**),  $\text{Cl}$  (**3b**)) ( $\text{NHC} = 1\text{-(3-triisopropoxisililpropil)-3-(2-metoxietil)-2-ilideno-imidazol}$ ), que han sido caracterizados completamente mediante el uso de técnicas espectroscópicas de masas y resonancia magnética en disolución y análisis elemental.

El compuesto **3b** ha sido eficazmente inmovilizado en el soporte inorgánico MCM-41, obteniéndose el precursor de catalizador heterogéneo **3b-MCM-41**. Este nuevo material ha sido caracterizado mediante análisis elemental C/H/N y de ICP de rodio, RMN de sólidos y FT-IR. Estudios complementarios mediante Microscopía de Transferencia Electrónica (TEM) demuestran que el material **3b-MCM-41** mantiene la estructura interna del MCM-41. La presencia de las moléculas del complejo de rodio en el interior de los canales del soporte ha sido demostrada mediante el análisis de las isotermas de fisisorción/desorción de  $\text{N}_2$ .

El estudio comparativo de la actividad catalítica de los precursores **3a**, **3b**, y **3b-MCM-41** en la reacción de hidrosililación de acetofenona con 1,1,1,3,5,5-Heptametiltrisiloxano permitió concluir que:

- Los tres precursores son activos en la catálisis estudiada.
- **3b** es más activo que **3a** como consecuencia del efecto del haluro.
- **3b** es más activo que **3b-MCM-41**.
- **3b-MCM-41** puede ser reutilizado en varios ciclos manteniendo su efectividad.

Por último, se ha demostrado que el compuesto **3b** y el material **3b-MCM-41** son precursores activos en el proceso de co-polimerización de tereftalaldehído y 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano dando lugar a la formación del poli(sililéter) (**5**). Se ha demostrado que la polimerización sigue un mecanismo por pasos. Los nuevos polímeros sintetizados se caracterizan por una baja polidispersidad ( $\text{PDI} = 1.7\text{-}1.5$ ) y altas temperaturas de degradación térmica (en torno a 550 °C).



# Experimental

## Información general

Todas los experimentos se realizaron bajo rigurosa exclusión de aire usando técnicas de vacío/Argón en líneas de Schlenk o caja seca (MB-UNILAB). Los disolventes se secaron mediante destilación en atmósfera de argón o usando un sistema de purificación de disolventes (SPS).

Los reactivos (3-bromopropil)triclorosilano, 4-dimetilaminopiridina, Dowex 1x8-100 resina clorada, acetofenona, 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano y tereftalaldehído se obtuvieron comercialmente y se utilizaron sin purificaciones adicionales. El producto de partida  $[\text{Rh}(\text{COD})(\mu\text{-OMe})]_2$  se preparó siguiendo los métodos descritos en la literatura.<sup>39</sup>

Los espectros de RMN se obtuvieron usando un Varian Gemini 2000, Bruker ARX 300, Bruker Avance 300 MHz o Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos (expresados en partes por millón) fueron referenciados a los picos residuales del disolvente ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) y las constantes de acoplamiento, J, están dadas en Hertzios. Los análisis de C, H y N se realizaron en un analizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O. La espectroscopía de masas se midió usando un equipo Esquire 3000+ con un detector trampa de iones conectado a un sistema de Agilent 1100 series. Los espectros de FT-IR se obtuvieron usando un espectroscopio Nicolet Nexus 5700 FT equipado con un accesorio de reflectancia difusa Nicolet Smart Collector. Para la cromatografía de gases se usó un CG Agilent 6890N con detector FID equipado con una columna HP-1 de J&W Scientific (30m, 0.25 mm i.d.). Los parámetros de cromatografía usados fueron: Temperatura inicial 50 °C, tiempo inicial 5 min, rampa de 30 °C/min, Temperatura final 250 °C, tiempo final 5 min, Temperatura del inyector 250 °C, Temperatura del detector 300 °C. Las imágenes de microscopía TEM se obtuvieron con un microscopio INCA 200 X-Sight de Oxford Instruments con una resolución de energía entre 136 eV y 5.9 KeV. Las isotermas de absorción/desorción se obtuvieron en un Quantachrome AUTOSORB midiendo el volumen de  $\text{N}_2$  absorbido a presiones relativas entre 0.05 y 0.99 a una temperatura de 77.3 K tras haber secado la muestra a 120 °C a vacío. Los pesos absolutos de los polímeros se determinaron por GPC-MALS tras haber filtrado las muestras a través de una membrana PTFE de 0.45 mm. La temperatura del horno se mantuvo a 35 °C durante todo el experimento. La medida se realizó

<sup>39</sup> R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.* **1985**, 23, 126-130.

en un Waters 2695 autosampler con 3 columnas en línea PLGel Mixed C (7.8x300 mm) y un detector (Minidaw TREOS® (MALS), Optilab Rex® (DRI) and VlscostarII® (Viscometro)). Las muestras se eluyeron en THF con una velocidad de 1mL/min. La TGA de los polímeros se midió mediante un SDT 2960 de TA Instruments con un caudal de 40 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>/ min. El programa de temperaturas fue de 10 °C/min desde 25 a 850 °C. La temperatura de transición vítreo se determinó mediante una DSC en un DSC Q1000 de TA instruments con un sistema de refrigeración de N<sub>2</sub> liquido. La temperatura inicial fue de -120 °C y se fue incrementando a razón de 10 °C/min hasta alcanzar temperatura ambiente. Los datos de difracción de rayos X se obtuvieron a 100 K con un difractómetro Bruker Kappa APEX2 equipado con un detector de área y radiación monocromática de Mo K $\alpha$  de grafito (0.71073 Å). La reducción de datos se hizo mediante el software APEX2 software<sup>40</sup>. La estructura se resolvió mediante los programas SHELXL-97 y WinGX con los siguientes parámetros de refinamiento: [C<sub>26</sub>H<sub>48</sub>CIN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>RhSi] (**3b**), triclinico, *P*-1, *a* = 9.9500(18) Å, *b* = 13.003(2) Å, *c* = 13.349(2) Å,  $\alpha$  = 107.377(2)°,  $\beta$  = 103.957(2)°,  $\gamma$  = 105.201(2)°, *Z* = 2, *M<sub>r</sub>* = 619.11 g mol<sup>-1</sup>, *V* = 1491.8(5) Å<sup>3</sup>, *D<sub>calcd</sub>* = 1.378 g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda$ (Mo K $\alpha$ ) = 0.71073 Å, *T* = 100 K,  $\mu$  = 0.734 mm<sup>-1</sup>, 11827 reflexiones obtenidas, 5967 observadas (*R<sub>int</sub>* = 0.064), *R*1(*F<sub>o</sub>*) = 0.0778 [*I* > 2 $\sigma$ (*I*)], *wR*2 (*F<sub>o</sub>*<sup>2</sup>) = 0.1503 (Todos los datos), GOF = 1.096. CCDC: 879869.

**Preparación de 1-(2-metoxietil)-2H-imidazol, (1).** Se añadió NaOH (1.28 g, 32 mmol) a una disolución de imidazol (1.088 g, 16.0 mmol) en acetonitrilo (30 mL) y se mantuvo la mezcla a reflujo durante 30 min. Después de esto, se goteó a la mezcla 2-cloroetilmilete (1,5 mL, 16.0 mmol) y la mezcla resultante se agitó a reflujo 16h más. La disolución se filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo aceitoso se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3x20 mL) y se eliminó el disolvente a vacío para obtener un aceite amarillo. Rendimiento 1,88 g (93 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K):  $\delta$  7.50 (s, 1H, NCHN), 7.03 (vt, 1H, *J*<sub>H-H</sub> = 1 Hz, CH<sub>imd</sub>), 6.95 (vt, 1H, *J*<sub>H-H</sub> = 1 Hz, CH<sub>imd</sub>), 4.07 (t, 2H, *J*<sub>H-H</sub> = 5 Hz, CH<sub>2</sub>N), 3.61 (t, 2H, *J*<sub>H-H</sub> = 5 Hz, CH<sub>2</sub>O), 3.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)  $\delta$  137.5 (NCHN), 129.3 (CH<sub>imd</sub>), 119.1 (CH<sub>imd</sub>), 71.92 (CH<sub>2</sub>O), 59.1 (CH<sub>3</sub>O), 47.1 (CH<sub>2</sub>N).

**Preparación de Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(<sup>i</sup>PrO)<sub>3</sub>.** Se añadió gota a gota Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> (0.75 mL, 4.8 mmol) a una disolución de 4-dimetilaminopiridina (3.20 g, 14.5 mmol) en <sup>i</sup>PrOH (40 mL) a 0 °C y se agitó durante 10 h para obtener una suspensión blanca. La disolución se llevó a sequedad y se extrajo posteriormente con hexano (2 x 20 mL) para obtener un líquido amarillento.

<sup>40</sup> (a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97; University of Göttingen, Germany, 1997. (b) L. J. Farrugia, WinGX; University of Glasgow, Great Britain, 1998.

Rendimiento 1.40 g (89%).  $^1\text{H}$  NMR (300Hz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):  $\delta$  4.19 (stp, 6H,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{PrO}$ ), 3.40 (t, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.94 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.17 (d, 18H,  $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3-^i\text{PrO}$ ), 0.69 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):  $\delta$  65.0 ( $\text{CH-}^i\text{PrO}$ ), 36.9 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 26.9 ( $-\text{CH}_2-$ ), 25.5 (s,  $\text{CH}_3-^i\text{PrO}$ ), 11.2 (s,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ). MS (ESI $^+$ ): m/z 248.3 ( $\text{M}^+$ ).

**Preparación de bromuro de 1-(3-Propyltriisopropoxisilano)-3-(2-metoxi-etil)-Imidazolio, [2]Br.** Se añadió  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(^i\text{PrO})_3$  (0.98 g, 3.0 mmol) a una disolución de 2-metoxietil imidazol (0.31 g, 2.5 mmol). La reacción se agitó a 90°C durante 24h. La disolución resultante se filtró a través de Celite y el disolvente se eliminó a vacío. El residuo obtenido se lavó con hexano (2 x 20 mL) para obtener un sólido aceitoso de color amarillo. Rendimiento 0.94 g (84 %). Anal. Calcd para  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{BrN}_2\text{O}_4\text{Si}$ : C, 47.67, H, 8.22, N, 6.18. Encontrado: C, 47.91, H, 8.35, N, 6.58.  $^1\text{H}$  RMN plus COSY (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):  $\delta$  10.12 (s, 1H, NCHN), 7.60 (m, 1H,  $N = 10$  Hz,  $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 7.29 (m, 1H,  $N = 10$  Hz,  $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 4.60 (vt, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 5$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^{(3)}$ ), 4.27 (vt, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 7$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^{(1)}$ ), 4.15 (spt, 3H,  $J_{\text{H-H}} = 6$ ,  $\text{CH-}^i\text{PrO}$ ), 3.74 (vt, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 5$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.32 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 1.95 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.13 (d, 18H,  $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3-^i\text{PrO}$ ), 0.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  RMN plus HSQC (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K):  $\delta$  137.4 (NCHN), 123.4 ( $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 121.3 ( $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 65.4 ( $\text{CH-}^i\text{PrO}$ ), 59.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 51.8 ( $\text{CH}_2\text{N}^{(1)}$ ), 49.9 ( $\text{CH}_2\text{N}^{(3)}$ ), 25.6 ( $\text{CH}_3-^i\text{PrO}$ ), 24.6 ( $-\text{CH}_2-$ ), 8.6 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ). Espectrometría de masas (ESI $^+$ ): m/z 373.2 ( $\text{M}^+-\text{Br}$ ).

**Preparación de cloruro de 1-(3-Propyltriisopropoxisilano)-3-(2-metoxi-etil)-Imidazolio, [2]Cl** Una disolución de [2]Br. (0.45 g, 1.00 mmol) en diclorometano (5.0 mL) se pasó a través de una columna de intercambio iónico empaquetada con resina Dowex® 1X8-100 clorada. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo aceitoso se lavó con hexano (20 mL) para obtener un sólido aceitoso blanco. Rendimiento 0.41 g (91 %). Anal. Calcd para  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{Si}$ : C, 52.85, H, 9.12, N, 6.85. Encontrado: C, 52.56, H, 9.60, N, 6.58.  $^1\text{H}$  NMR plus COSY (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)  $\delta$  10.24 (s, 1H, NCHN), 7.67 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 7.35 (s, 1H,  $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 4.64 (t, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}^{(3)}$ ), 4.31 (t, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 7$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}^{(1)}$ ), 4.19 (spt, 3H,  $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH-}^i\text{PrO}$ ), 3.78 (t, 2H,  $J_{\text{H-H}} = 5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 1.99 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.17 (d, 18H,  $J_{\text{H-H}} = 6$  Hz,  $\text{CH}_3-^i\text{PrO}$ ), 0.54 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR plus HSQC (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)  $\delta$  140.4 (NCHN), 123.3 ( $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 121.0 ( $\text{CH}_{\text{imd}}$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 65.5 ( $\text{CH-}^i\text{PrO}$ ), 59.1 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 51.8 ( $\text{CH}_2\text{N}^{(1)}$ ), 49.9 ( $\text{CH}_2\text{N}^{(3)}$ ), 25.7 ( $\text{CH}_3-^i\text{PrO}$ ), 24.7 ( $-\text{CH}_2-$ ), 8.5 ( $\text{CH}_2\text{Si}$ ). Espectroscopía de masas (ESI $^+$ ): m/z 373.3 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ).

**Preparación de (3a).** Se añadió  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) a una mezcla de [2]Br (0.453 g, 1.0 mmol) y  $[\text{Rh}(\text{OCH}_3)(\text{COD})]_2$  (0.242 g, 0.5 mmol). La mezcla resultante se agitó durante 10 h a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó a vacío y la mezcla resultante se extrajo con

hexano (2 x 20 mL) y lavada con pentano (2 x 10 mL) obteniéndose un sólido amarillo cristalino. Rendimiento 0.411 g (93 %). Anal. Calcd para  $C_{26}H_{48}BrN_2O_4RhSi$ : C, 47.06, H, 7.29, N, 4.22. Encontrado: C, 46.96, H, 7.24, N, 4.21.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  6.67 (d, 1H,  $J_{H-H} = 2$  Hz,  $CH_{imd}$ ), 6.30 (d, 1H,  $J_{H-H} = 2$  Hz,  $CH_{imd}$ ), 5.50 (s, 2H,  $CH_{COD}$ ), 4.86 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 14$  Hz,  $J_{H-H} = 5$  Hz,  $J_{H-H} = 3.5$  Hz,  $CH_2O$ ), 4.58 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 13$  Hz,  $J_{H-H} = 9$  Hz,  $J_{H-H} = 6$  Hz,  $CH_2N^{(1)}$ ), 4.28 (spt, 3H,  $J_{H-H} = 6$  Hz,  $CH-^iPrO$ ), 4.25 – 4.12 (m, 1H,  $CH_2N^{(1)}$ ; 1H,  $CH_2O$ ), 3.75 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 10$  Hz,  $J_{H-H} = 9$  Hz,  $J_{H-H} = 3.5$  Hz,  $CH_2N^{(3)}$ ), 3.52 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 10$  Hz,  $J_{H-H} = 9$  Hz,  $J_{H-H} = 3.5$  Hz,  $CH_2N^{(3)}$ ), 3.31 (m, 2H,  $CH_{COD}$ ), 2.98 (s, 3H,  $CH_3O$ ), 2.41 – 2.13 (m, 4H,  $CH_{2COD}$ ; 1H,  $-CH_2-$ ), 2.05 (m, 1H,  $-CH_2-$ ), 1.77 (m, 4H,  $CH_{2COD}$ ), 1.23 (vdd, 18H,  $J_{H-H} = 6$  Hz,  $J_{H-H} = 3$  Hz,  $CH_3-^iPrO$ ), 0.75 (m, 2H,  $CH_2Si$ ).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $C_6D_6$ , 293 K):  $\delta$  183.0 (d,  $J_{Rh-C} = 51$  Hz,  $RhC_{Carbene}$ ), 122.0 ( $CH_{imd}$ ), 120.0 ( $CH_{imd}$ ), 97.6 (d,  $J_{Rh-C} = 7$  Hz, 2C,  $CH_{COD}$ ), 72.2 ( $CH_2N^{(3)}$ ), 68.6 (d,  $J_{Rh-C} = 14$  Hz,  $CH_{COD}$ ), 68.4 (d,  $J_{Rh-C} = 14$  Hz,  $CH_{COD}$ ), 65.3 ( $CH-^iPrO$ ), 58.6 ( $CH_3O$ ), 53.4 ( $CH_2N^{(1)}$ ), 50.9 ( $CH_2O$ ), 33.3 ( $CH_{2COD}$ ), 33.0 ( $CH_{2COD}$ ), 29.7 ( $CH_{2COD}$ ), 29.5 ( $CH_{2COD}$ ), 25.9 ( $CH_3-^iPrO$ ), 25.2 ( $-CH_2-$ ), 10.0 ( $CH_2Si$ ). Espectroscopía de masas ESI+: m/z 583.1 (M $^+$ ).

**Preparación de (3b).** Se añadió  $CH_2Cl_2$  (30 mL) a una mezcla de **[2]Cl** (0.409 g, 1.0 mmol) y  $[Rh(OCH_3)(COD)]_2$  (0.242 g, 0.5 mmol). La mezcla resultante se agitó durante 10 h a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó a vacío y la mezcla resultante se extrajo con hexano (2 x 20 mL) y se lavó con pentano (2 x 10 mL) obteniéndose un sólido amarillo cristalino. Rendimiento 0.54 g (87 %). Anal. Calcd para  $C_{26}H_{48}ClN_2O_4RhSi$ : C, 50.44, H, 7.81, N, 4.52. Encontrado: C, 50.5, H, 7.86, N, 4.32.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 298 K):  $\delta$  6.69 (d, 1H,  $J_{H-H} = 2$  Hz,  $CH_{imd}$ ), 6.35 (d, 1H,  $J_{H-H} = 2$  Hz,  $CH_{imd}$ ), 5.36 (s, 2H,  $CH_{COD}$ ), 4.82 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 14$  Hz,  $J_{H-H} = 5$  Hz,  $J_{H-H} = 4$  Hz,  $CH_2O$ ), 4.52 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 13$  Hz,  $J_{H-H} = 9$  Hz,  $J_{H-H} = 6$  Hz,  $CH_2N^{(1)}$ ), 4.25 (m, 3H,  $CH-^iPrO$ ; overlaped with multiplet for: 1H,  $CH_2N^{(1)}$ , 1H  $CH_2O$ ), 3.73 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 10$  Hz,  $J_{H-H} = 8$  Hz,  $J_{H-H} = 4$  Hz,  $CH_2N^{(3)}$ ), 3.52 (ddd, 1H,  $J_{H-H} = 10$  Hz,  $J_{H-H} = 5$  Hz,  $J_{H-H} = 4$  Hz,  $CH_2N^{(3)}$ ), 3.26 (m, 2H,  $CH_{COD}$ ), 3.00 (s, 3H,  $CH_3O$ ), 2.41 – 2.13 (m, 4H  $CH_{2COD}$ , 1H  $-CH_2-$ ), 2.03 (m, 1H,  $-CH_2-$ ), 1.80 (m, 4H,  $CH_{2COD}$ ), 1.21 (vdd, 18H,  $J_{H-H} = 6$  Hz  $J_{H-H} = 3$  Hz,  $CH_3-^iPrO$ ), 0.74 (m, 2H,  $CH_2Si$ ).  $^{13}C$  NMR (75 MHz,  $C_6D_6$ , 293 K):  $\delta$  183.2 (d,  $J_{Rh-C} = 52$  Hz,  $RhC_{Carbene}$ ), 122.0 ( $CH_{imd}$ ), 120.0 ( $CH_{imd}$ ), 98.1 (d,  $J_{Rh-C} = 7$  Hz, 2C,  $CH_{COD}$ ), 72.1 ( $CH_2N^{(3)}$ ), 67.7 (d,  $J_{Rh-C} = 14$  Hz,  $CH_{COD}$ ), 67.3 (d,  $J_{Rh-C} = 14$  Hz,  $CH_{COD}$ ), 65.0 ( $CH-^iPrO$ ), 58.6 ( $CH_3O$ ), 53.5 ( $CH_2N^{(1)}$ ), 51.0 ( $CH_2O$ ), 33.6 ( $CH_{2COD}$ ), 33.3 ( $CH_{2COD}$ ), 29.5 ( $CH_{2COD}$ ), 29.2 ( $CH_{2COD}$ ), 25.9 ( $CH_3-^iPrO$ ), 25.4 ( $-CH_2-$ ), 10.0 ( $CH_2Si$ ). Espectroscopía de masas ESI+: m/z 583.1 (M $^+$ ).

**Inmovilización de 3b en MCM-41, 3b-MCM-41.** Se añadió una disolución de **3b** (50 mg) en tolueno (5.0 mL) a una suspensión de MCM-41 (500 mg) en tolueno humedo (10.0 mL). La mezcla resultante se agitó a reflujo durante 24h. La suspensión resultante se centrifugó

para separar el sólido y se lavó con tolueno (10 mL), diclorometano (2x10 mL) y dietileter (10 mL) y se secó a vacío a 60 °C para obtener un sólido blanco. Rendimiento 0.484 g (96.8%). Análisis encontrado: C, 6.23, H, 1.14, N, 0.43, Rh, 1.63 (16.320 mg/g). FT-IR: 1636 cm<sup>-1</sup> (br.), v(C=N) and v(C=C), 1241 cm<sup>-1</sup>, 1043 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup> v(Si-O-Si). <sup>13</sup>C-RMN CP-MAS: δ 122.5 (CH<sub>imd</sub>), 86.4 (CH<sub>COD</sub>), 73.9 (CH<sub>N<sup>(3)</sup></sub>), 69.8 (CH<sub>COD</sub>), 66.9 (CH<sub>COD</sub>), 57.1 (CH<sub>3</sub>O), 50.7 (CH<sub>2</sub>N<sup>(1)</sup>), 49.2 (CH<sub>2</sub>O), 36.0-18.0 (CH<sub>2COD</sub> and -CH<sub>2</sub>-), 8.4 (CH<sub>2</sub>Si).

**Síntesis de PhCHMeOSi(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Me, (4).** Sobre el catalizador correspondiente (0.01 mmol, 66.4 mg (**3a**), 62.0 mg (**3b**),) se añadió 1,1,1,3,5,5-heptametiltrisiloxano (1 mL). La mezcla resultante se mantuvo en agitación a 80 °C durante 15 minutos a modo de preactivación. Trascurrido ese tiempo se añadió la acetofenona (1 mmol, 0.12 mL) y se agitó a 80 °C durante 8h, tras lo cual, se enfrió a temperatura ambiente y se añadió metanol (5 mL) y agua (5 mL). La mezcla se extrajo con dietil éter (3 x 5 mL), y las fases orgánicas se combinaron y secaron con MgSO<sub>4</sub> anhídrico. La disolución se filtró y el disolvente se eliminó a vacío para obtener un aceite amarillo. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.39-7.30 (m, 4H, CH), 7.25-7.20 (m, 1H, CH), 5.04 (q, 1H, J<sub>H-H</sub> = 7 Hz, CHO), 1.48 (d, 3H, J<sub>H-H</sub> = 7 Hz, CH<sub>3</sub>CHO), 0.12 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.07 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0.04 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K): δ 146.2 (C<sub>ipso</sub>), 128.0 (2C, CH), 126.6 (CH), 125.3 (2C, CH), 70.0 (CHO), 26.6 (CH<sub>3</sub>CHO), 1.7 (2C, SiCH<sub>3</sub>), 1.6 (2C, SiCH<sub>3</sub>), -3.2 (SiCH<sub>3</sub>). Espetrometría de masas ESI+ : m/z 373.2 (M+).

**Hidrosililación de acetofenona: Catálisis homogénea.** Se preparó una mezcla de 1,1,1,3,5,5-heptamethylsiloxane (2 mL), el catalizador correspondiente (0.02 mmol), acetofenona (2 mmol, 0.234 mL) y mesitileno, usado como patrón interno, (2 mmol, 0.234 mL). La mezcla se mantuvo en agitación a 80 °C y se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo que fueron analizadas por cromatografía de gases.

**Hidrosililación de acetofenona: Catálisis heterogénea.** Se preparó una mezcla de 1,1,1,3,5,5-heptamethylsiloxane (2 mL), el catalizador correspondiente (0.002 mmol), acetofenona (0.2 mmol, 0.023 mL) y mesitileno, usado como patrón interno, (0.2 mmol, 0.023 mL). La mezcla se mantuvo en agitación a 80 °C y se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo que fueron analizadas por cromatografía de gases.

**Estudios de RMN de hidrosililación de acetofenona.** En un tubo de RMN se preparó una mezcla de 1,1,1,3,5,5-heptametilsiloxano (0.271 mL, 1.0 mmol), el catalizador correspondiente (66.4 mg (**3a**), 62.0 mg (**3b**), 0.1 mmol), acetofenona (0.120 mL, 1.0 mmol) y C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.5 mL). Se realizaron espectros de RMN de <sup>1</sup>H de la mezcla a temperatura variable en el intervalo de 25 °C a 90 °C.

**Reciclaje del catalizador Heterogéneo.** La mezcla de reacción se centrifugó y se separó **3b-MCM-41** del producto mediante decantación. El sólido se secó a vacío y se reutilizó sin posteriores purificaciones.

**Co-polimerización mediante hidrosililación catalítica homogénea.** A una mezcla de 1,1,3,3,5,5-hexametilsiloxano (0.254 mL, 1 mmol,) tereftalaldehído (134.13 mg, 1 mmol) y **3b** (12.4 mg, 0.02 mmol) se le añadió 1,4-dioxano (2 mL) y se dejó agitando a 110 °C durante 4 días. La reacción resultante se filtró y el disolvente se evaporó a vacío para obtener un aceite amarillo. Rendimiento 330 mg (96 %)

**Co-polimerización mediante hidrosililación catalítica heterogénea.** A una mezcla de 1,1,3,3,5,5-hexametilsiloxano (0.0254 mL, 0.1 mmol,) tereftalaldehído (13.413 mg, 0.1 mmol) y **3b-MCM-41** (14.8 mg, 0.002 mmol) se le añadió 1,4-dioxano (2 mL) y se dejó agitando a 110 °C durante 4 días. La reacción resultante se filtró y el disolvente se evaporó a vacío para obtener un aceite amarillo. Rendimiento 30.8 mg (90 %)

**Caracterización del polímero 5.**  $^1\text{H}$  NMR plus COSY (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.29 (s, 4H,  $\text{CH}$ ), 4.75 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 0.14 (s, 12H,  $\text{SiCH}_3$ ), 0.11 (s, 6H,  $\text{SiCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR plus APT (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  140.31 (2C,  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), 126.99 (4C,  $\text{CH}$ ), 64.44 (2C,  $\text{CH}_2$ ), 1.18 (2C,  $\text{CH}_3$ ), -0.72 (4C,  $\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  NMR (60 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  -11.45 (2 Si,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ), -20.82 (1 Si,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

**Estudio de la conversión de monómero en catálisis homogénea para el proceso de copolimerización.** A una mezcla de 1,1,3,3,5,5-hexametilsiloxano (0.254 mL, 1 mmol,) tereftalaldehído (134.13 mg, 1 mmol), mesitileno (0.254 mL, 1 mmol) y **3b** (12.4 mg, 0.02 mmol) se le añadió 1,4-dioxano (2 mL). La mezcla de reacción se agitó a 110 °C y se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo que fueron analizadas por cromatografía de gases.

**Estudio de la conversión de monómero en catálisis heterogénea para el proceso de copolimerización.** A una mezcla de 1,1,3,3,5,5-hexametilsiloxano (0.025 mL, 0.1 mmol,) tereftalaldehído (13.41 mg, 0.1 mmol), mesitileno (0.025 mL, 0.1 mmol) y **3b-MCM-41** (14.8 mg, 0.002 mmol) se le añadió 1,4-dioxano (2 mL). La mezcla de reacción se agitó a 110 °C y se tomaron muestras a intervalos regulares de tiempo que fueron analizadas por cromatografía de gases.

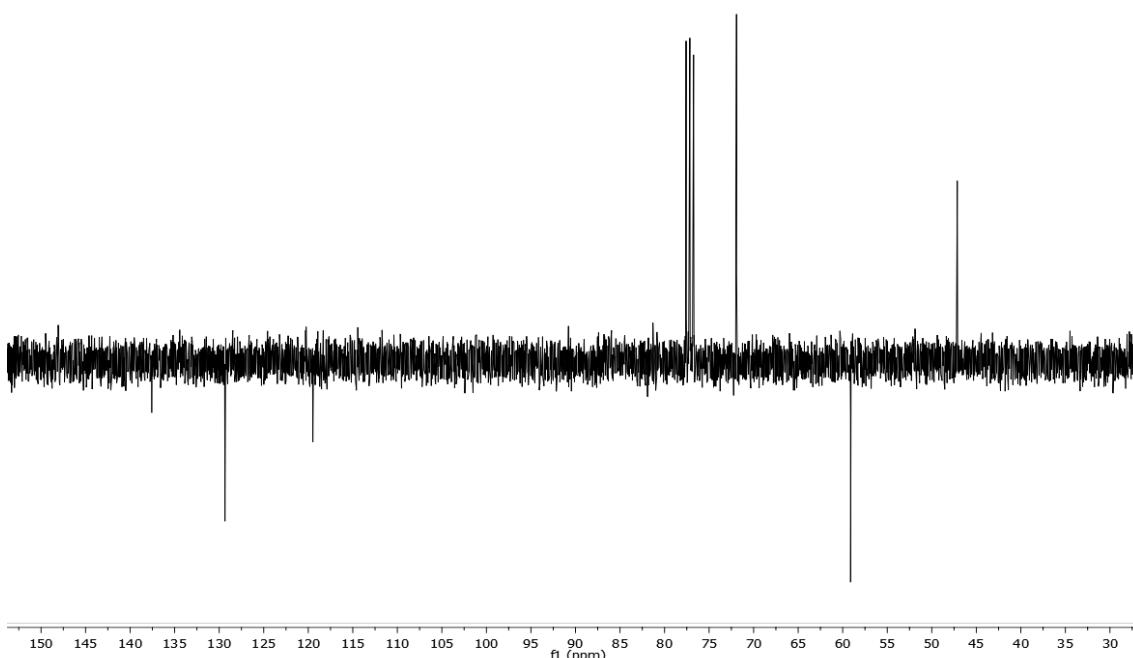
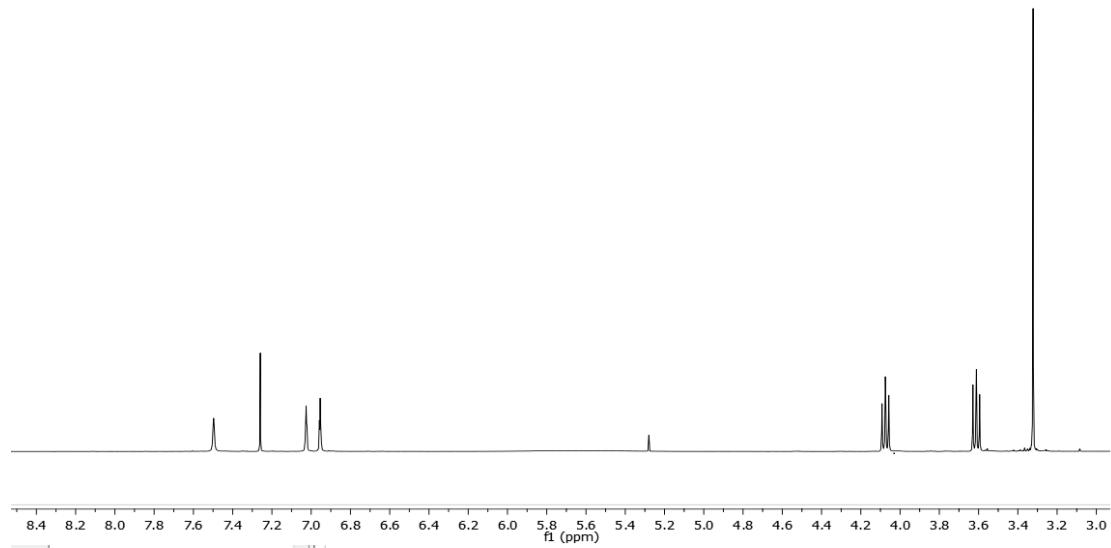
**Estudio de la variación de  $M_w$  con el tiempo en catálisis homogénea para el proceso de copolimerización.** Se prepararon 3 muestras diferentes que contenían 1,4-Dioxano (6 mL), 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano (0.254 mL, 1 mmol), tereftalaldehído (134.13 mg, 1 mmol) y **3b** (12.4 mg, 0.02 mmol) y se mantuvieron en agitación a 110 °C. Cada reacción se

paró a un tiempo diferente (12h, 1 día, 2dias). El disolvente se eliminó a vacío para obtener un aceite amarillo que se estudió por GPC.  $M_w$  (PDI) encontrado para **5**: a 12h, 2052(1.6); a 1 día 3176(1.6); a 2 días 4205(1.7).

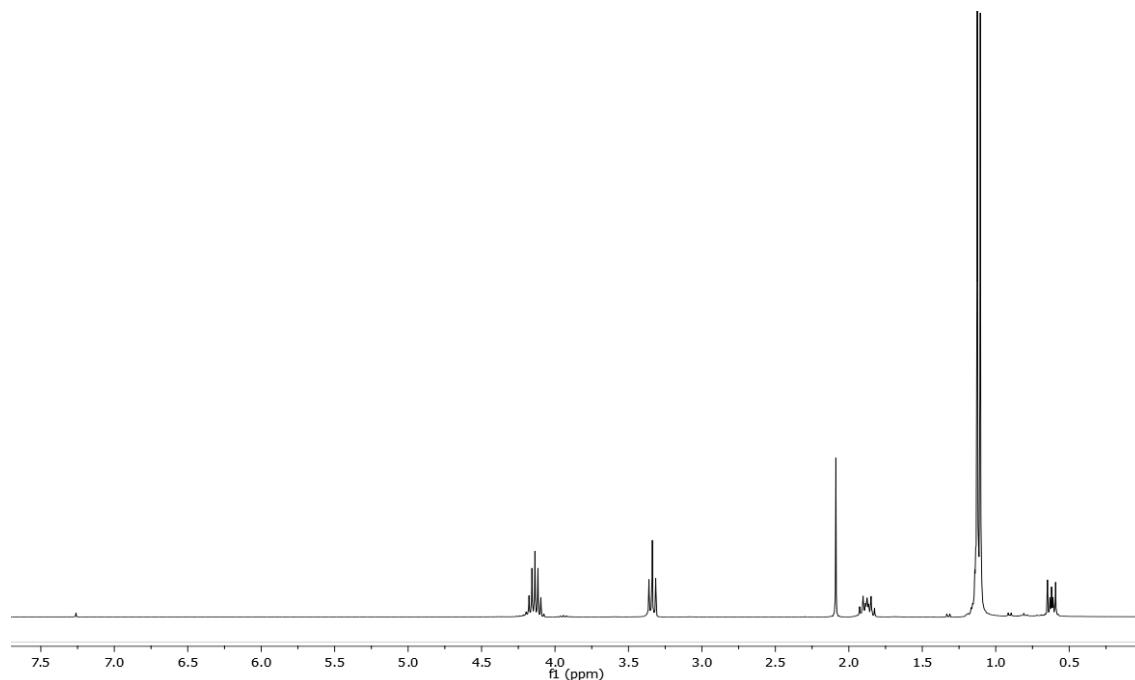
**Estudio de la variación de  $M_w$  con el tiempo en catálisis homogénea para el proceso de copolimerización.** Se prepararon 3 muestras diferentes que contenian 1,4-Dioxano (2 mL), 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano (0.025 mL, 0.1 mmol), tereftalaldehído (13.4 mg, 0.1 mmol) y **3b-MCM-41** (14.8 mg, 0.002 mmol) y se mantuvieron en agitación a 110 °C. Cada reacción se paró a un tiempo diferente (12h, 1 dia, 2dias). El disolvente se eliminó a vacío para obtener un aceite amarillo que se estudió por GPC.  $M_w$ (PDI) encontrado para **5**: a 12h, 1363(1.2) 75% en peso y 5.624(1.5) 25% en peso; a 1 día, 2490(1.3) 90% en peso y 18840(1.5) 10% en peso; a 2 días 3275(1.2) 88% en peso y 35700(1.5) 12% en peso.

# ANEXOS

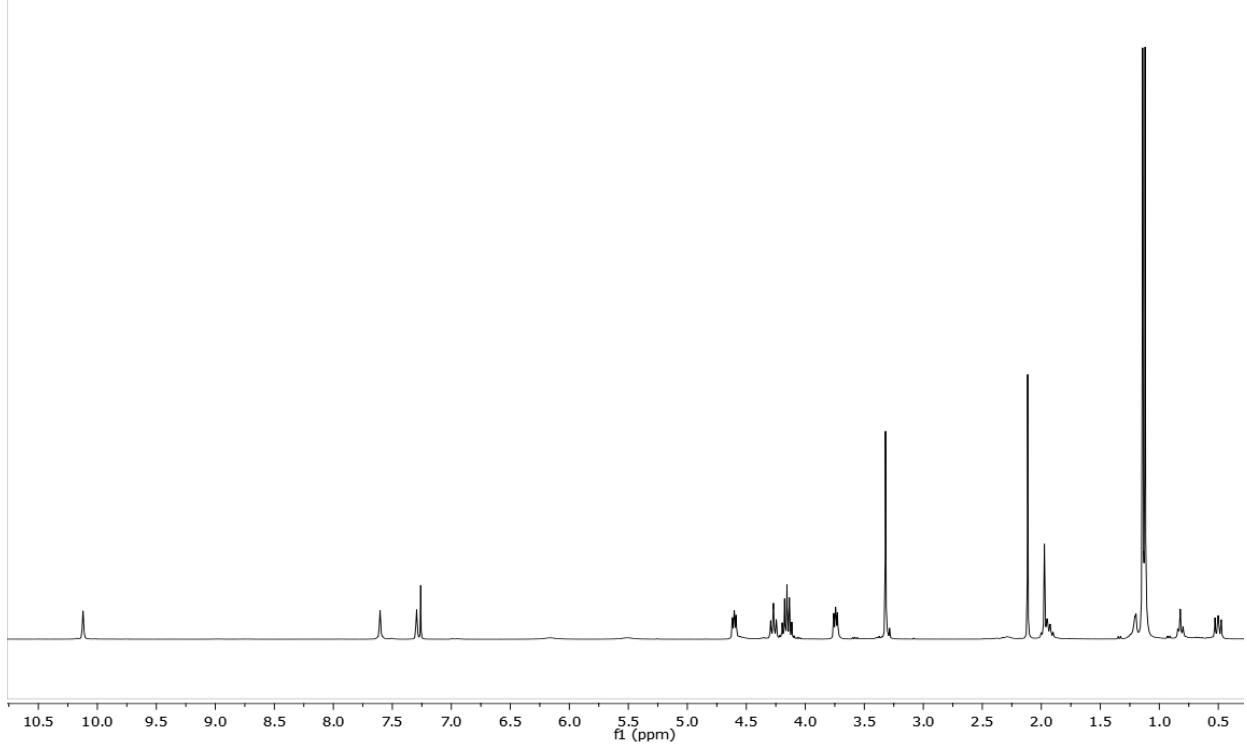
**A. ESPECTROS DE RMN DE  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS  
Y  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS**



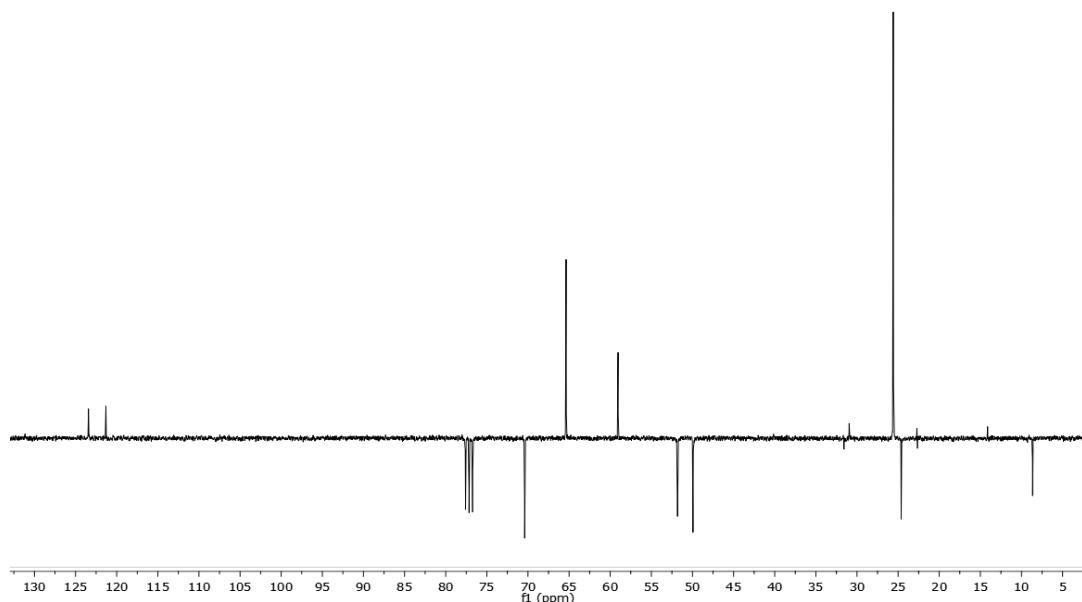
**A.2. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de (1)**



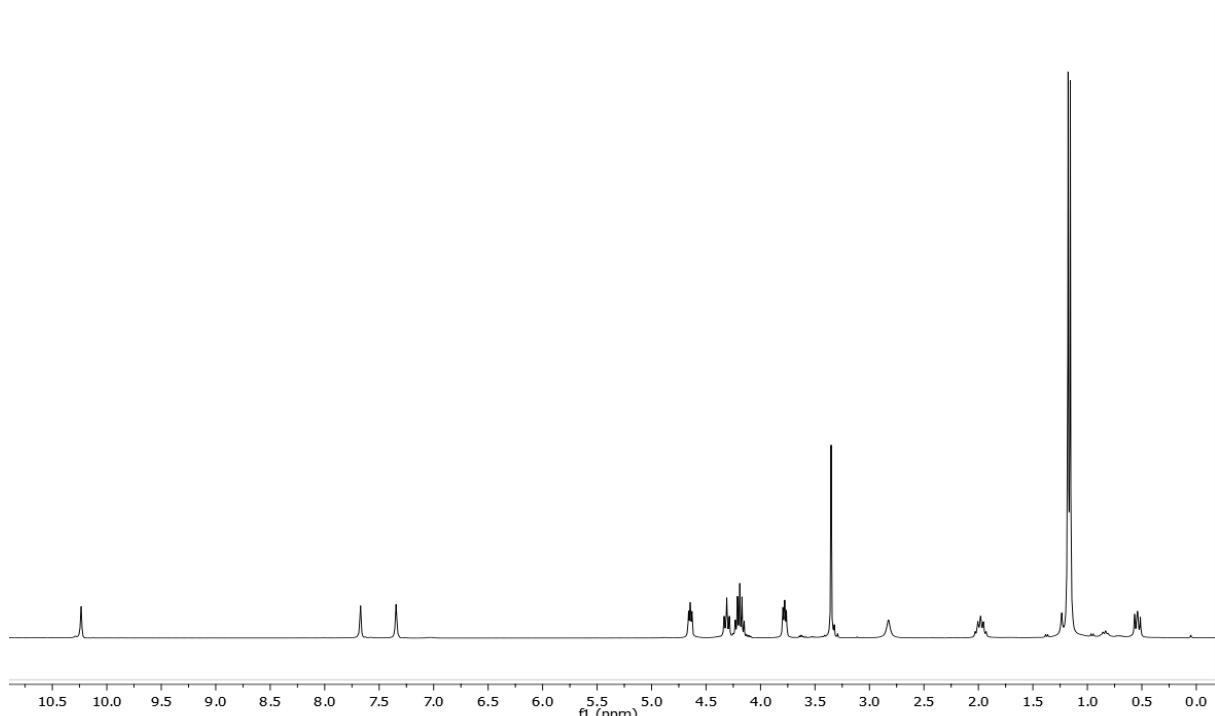
**A.3.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de Br(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OiPr)<sub>3</sub>



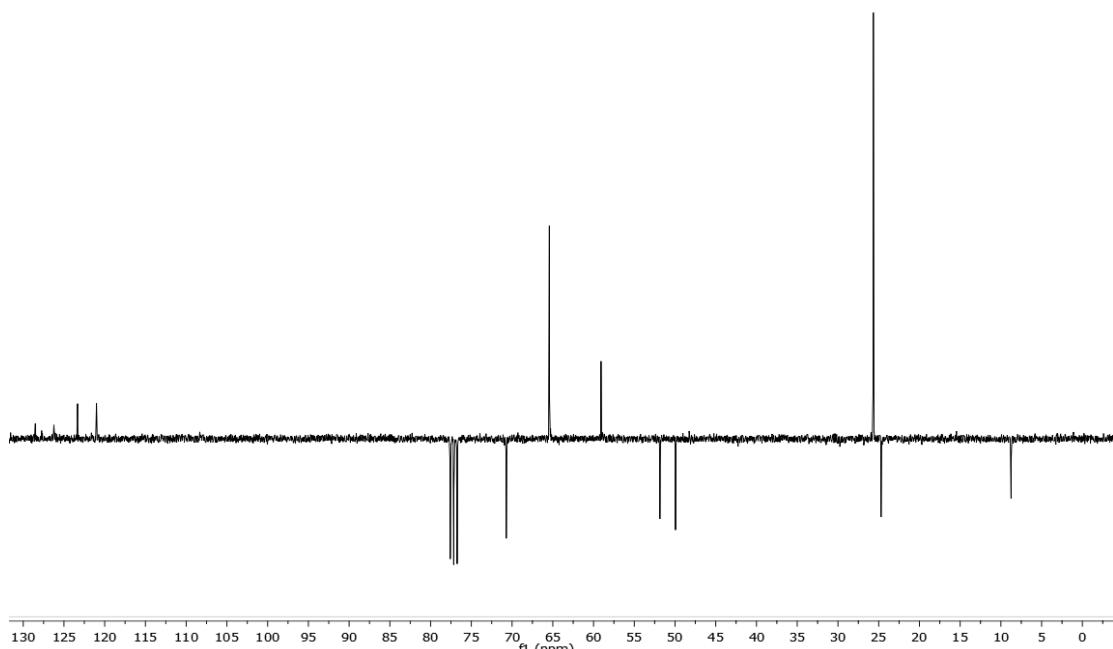
**A.4.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de [2]Br



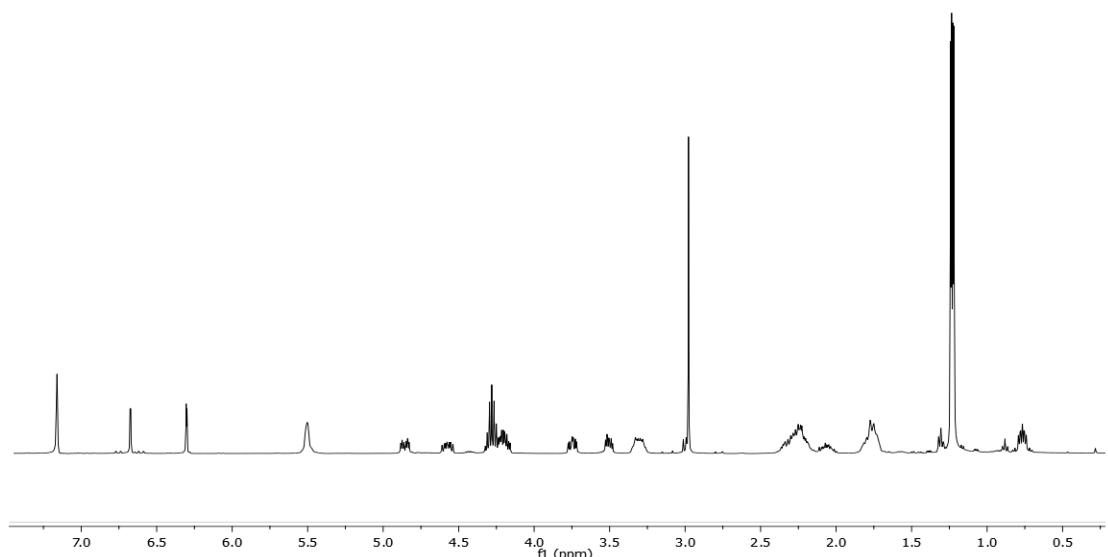
**A.5.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  de **[2]Br**



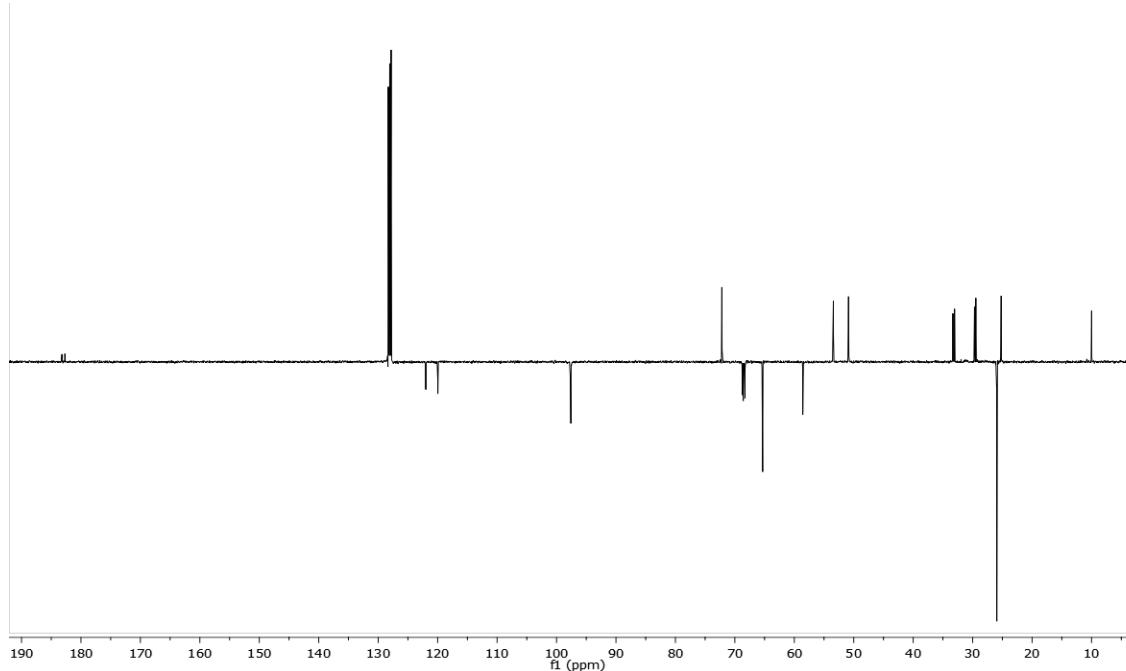
**A.6.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **[2]Cl**



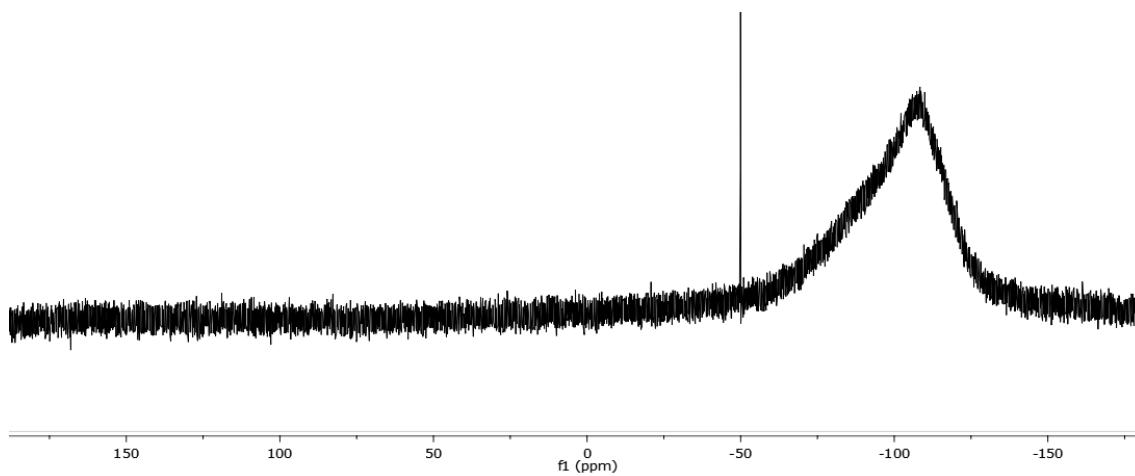
**A.7.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  de **[2]Cl**



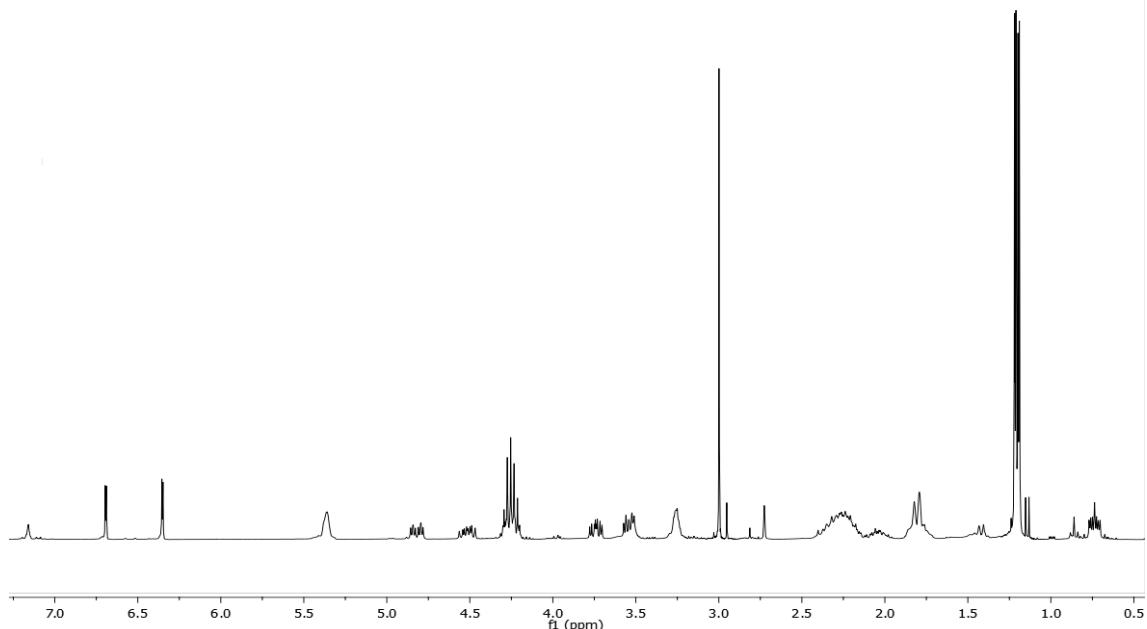
**A.8.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **3a**



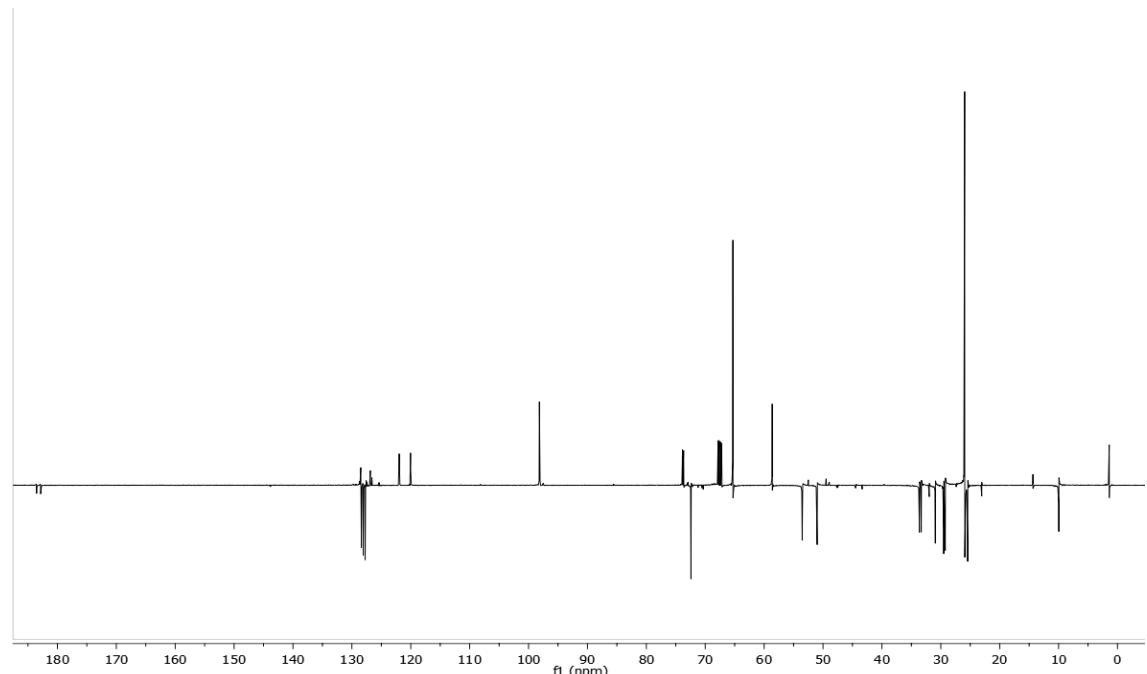
**A.9.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } de **3a**



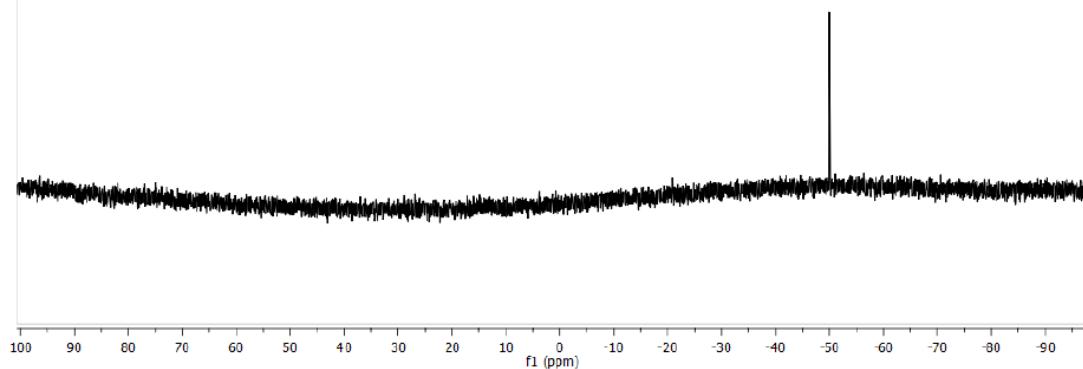
**A.10.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  { $^1\text{H}$ } de **3a**



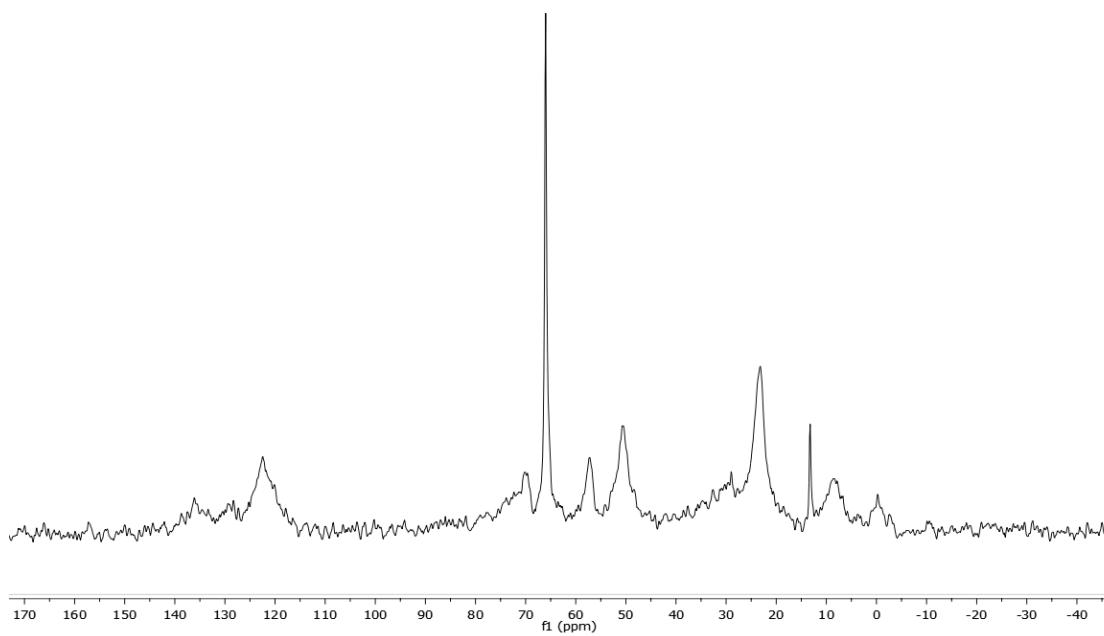
**A.11.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **3b**



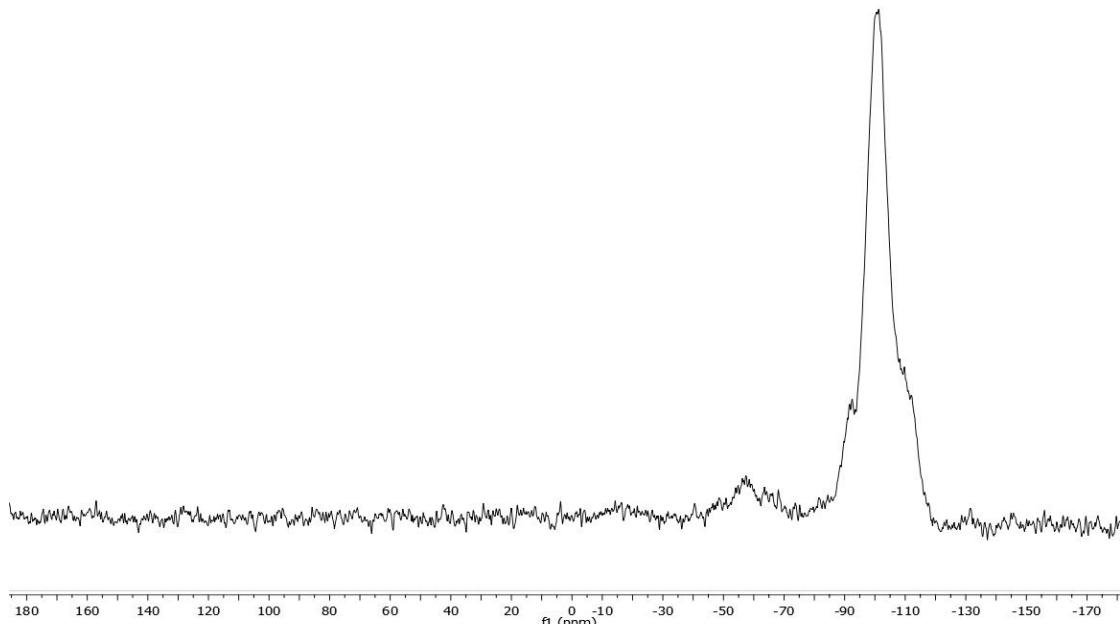
**A.12.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } de **3b**



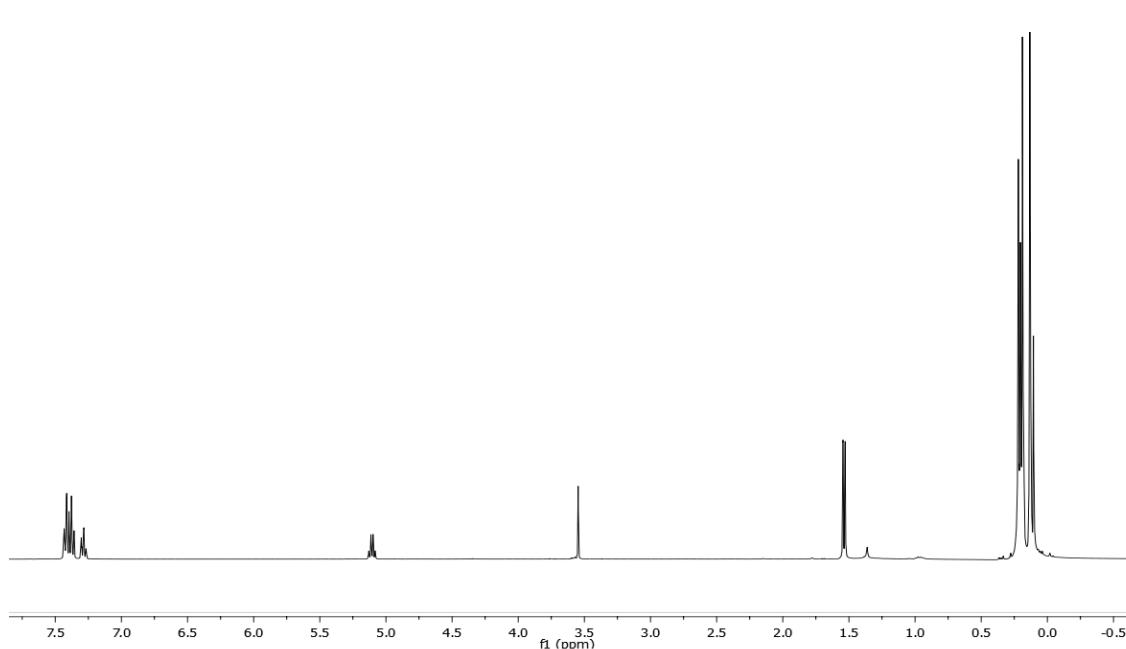
**A.13.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  { $^1\text{H}$ } de **3b**



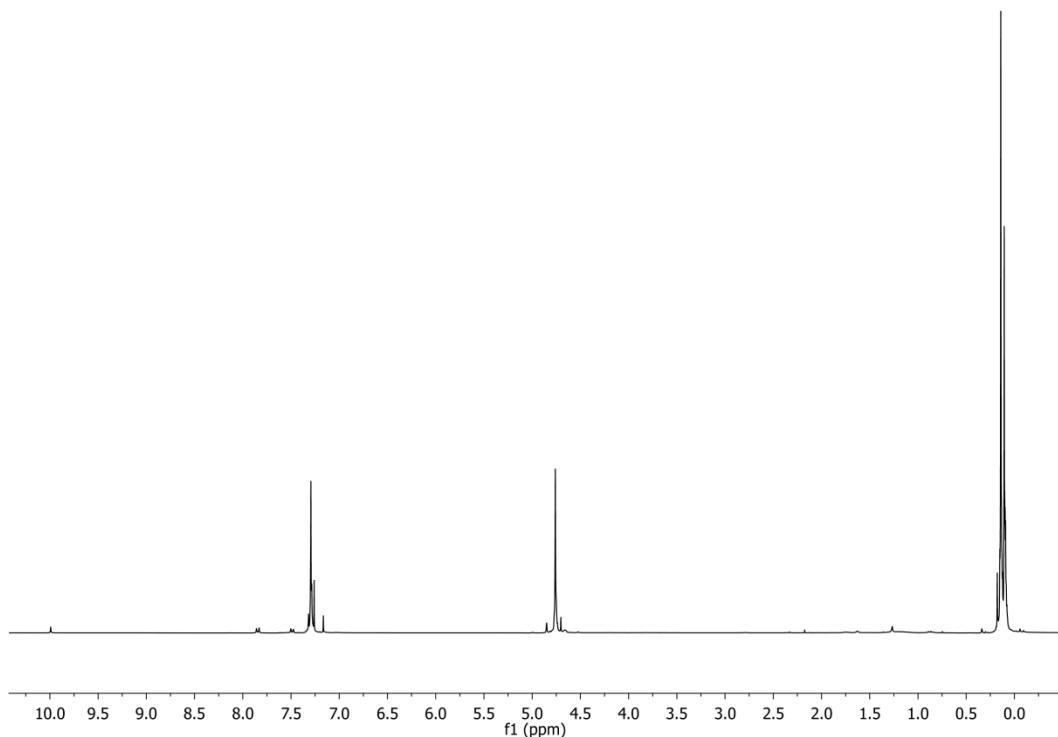
**A.14.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } CP-MAS de **3b-MCM-41**



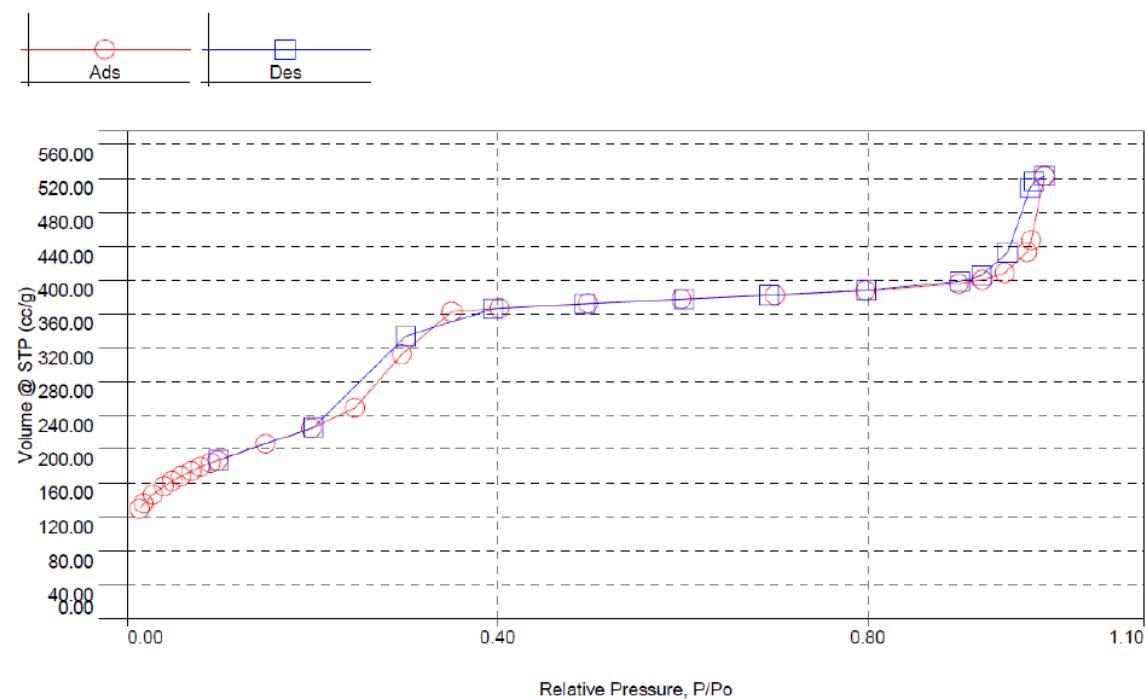
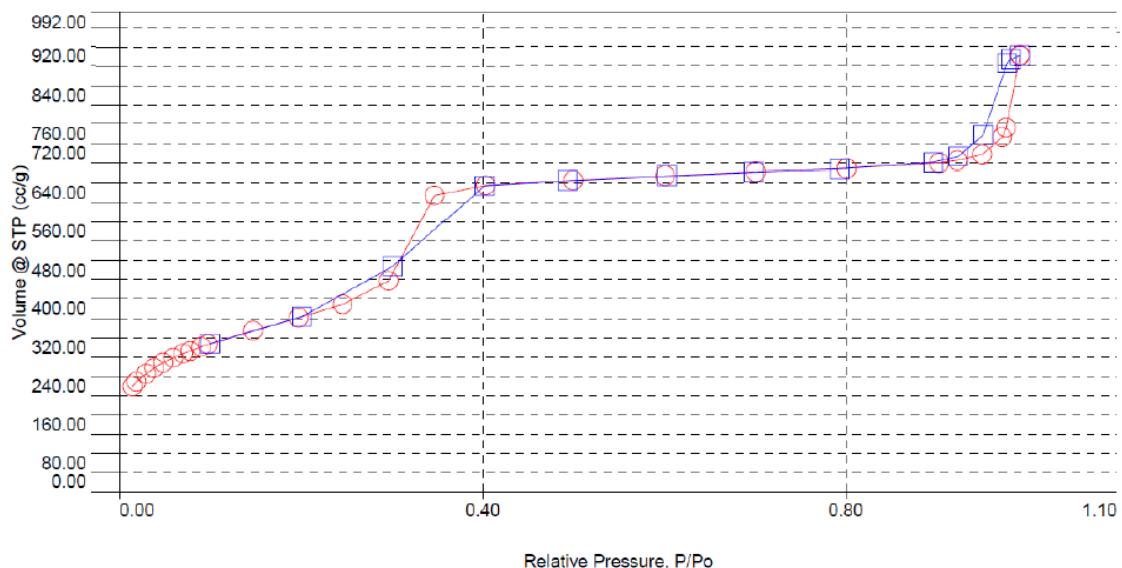
**A.15.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  { $^1\text{H}$ } CP-MAS de **3b-MCM-41**



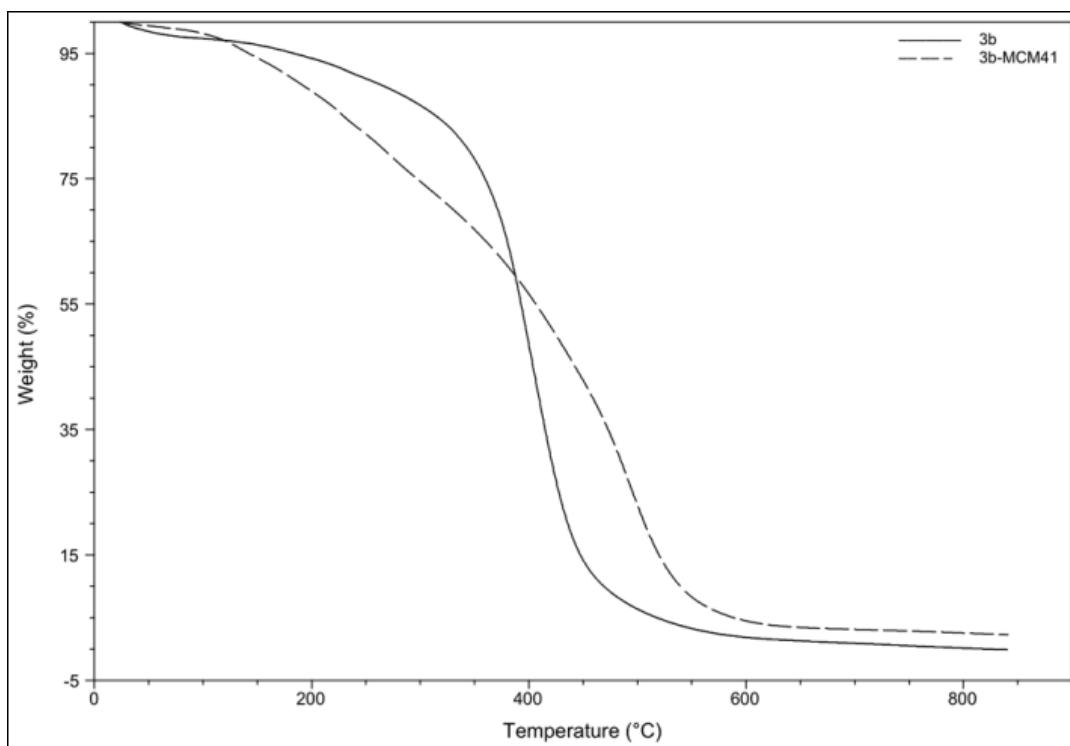
**A.16.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **(4)**



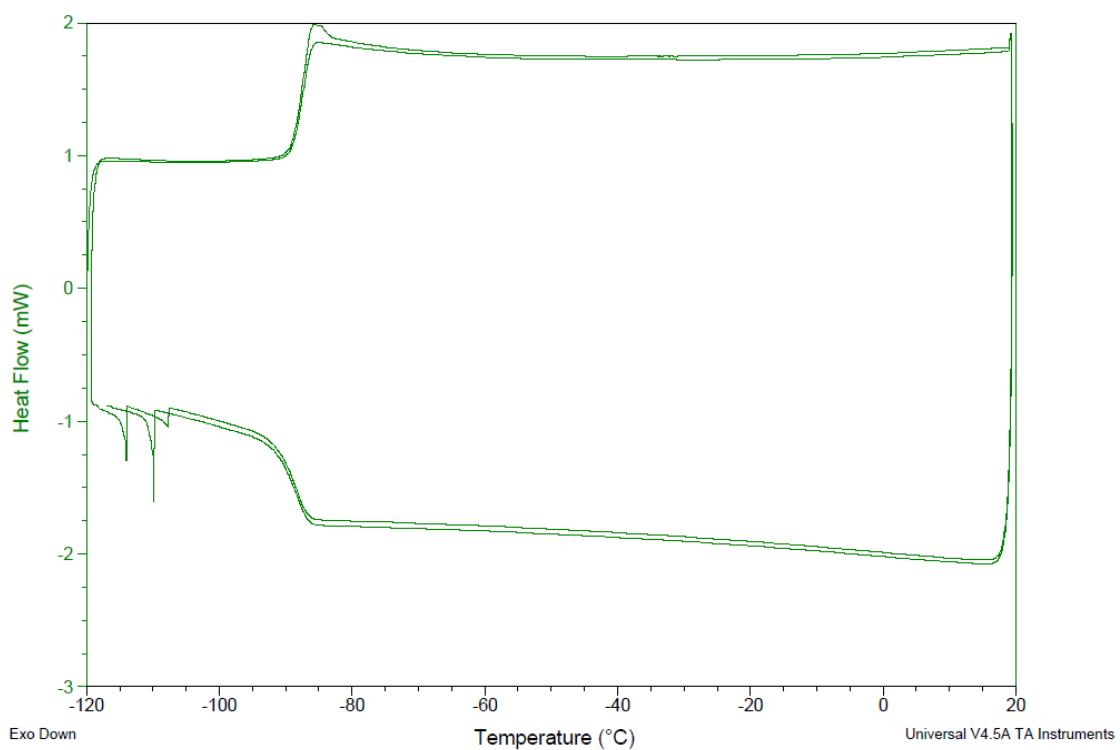
**A.17.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de (5)

**B. ESTUDIOS DE ABSORCIÓN/DESORCIÓN DE N<sub>2</sub>****B.1.** Isoterma de absorción/Desorción de N<sub>2</sub> en 3b-MCM-41**B.2.** Isoterma de absorción/Desorción de N<sub>2</sub> en MCM-41

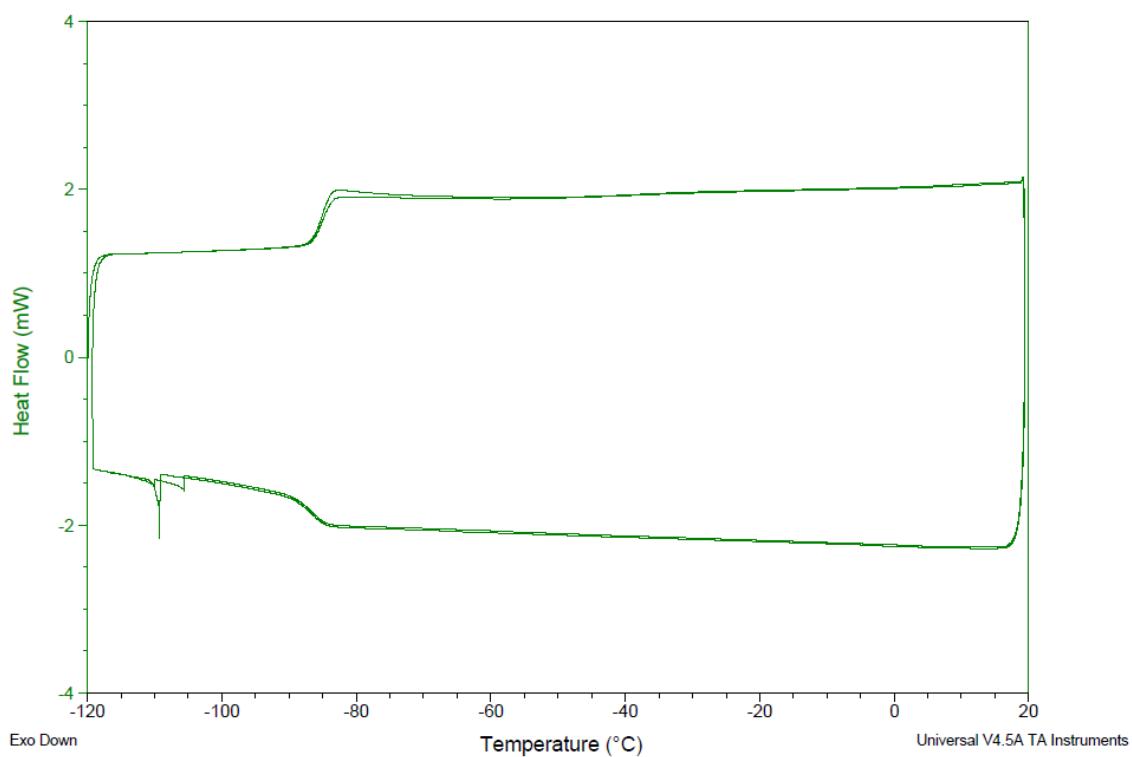
### C. ANALISIS TÉRMICO DE (5)



#### C.1 Estudios de termogavimetría (TGA) de **5** sintetizados usando **3b** o **3b-MCM-41**



#### C.2 Estudios de Calorimetría de Barrido Circular (DSC) de **5** usando **3b**



### C.3. Estudios de Calorimetría de Barrido Circular (DSC) de **5** usando **3b-MCM-41**