

OBTENCIÓN DE ORGANOSILANOS FUNCIONALES A TRAVÉS DE LA REACCIÓN DE PIERS-RUBINSZTAJN

Flores Chavira, Dania Vanessa (1), Meléndez Zamudio, Miguel Ángel (2), Cervantes Jauregui, JorgE (3), Guerra Contreras, José Antonio (4)

1 [Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero] | Dirección de correo electrónico: [daniavanessa@hotmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [ma.melendezzamudio@ugto.mx]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [jauregi@ugto.mx]

4 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [ja.guerra@ugto.mx]

Resumen

Las rutas convencionales para la síntesis de organosilanos dificultan la obtención de estructuras complejas y bien definidas, debido a la sensibilidad de los enlaces, a la redistribución catalizada por ácidos, bases y otras reacciones de degradación. Una solución a esta problemática es el uso de la reacción de Piers-Rubinsztajn catalizada por tris(pentafluorofenil)borano. En este sentido, se llevó a cabo un estudio de la tolerancia funcional de esta reacción para establecer las limitaciones sintéticas impuestas por los grupos funcionales orgánicos en el proceso. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H . Se observó que los compuestos voluminosos se silanizan más lentamente que los compuestos menos impedidos. Esta reacción demostró ser eficaz y permitió obtener una nueva familia de compuestos basados en silicio los cuales tienen aplicaciones en diversos campos dependiendo del grupo funcional presente en el organosilano.

Abstract

Conventional routes for the synthesis of organosilanes make it difficult to obtain complex and well-defined structures, due to the sensitivity of the bonds, to the redistribution catalyzed by acids, bases and other degradation reactions. One solution to this problem is the use of Piers-Rubinsztajn reaction catalyzed by tris(pentafluorophenyl)borane. In this sense, a study of the functional tolerance of this reaction to establish the synthetic limitations imposed by the organic functional groups in the process was carried out. The products obtained were characterized by Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR) and ^1H -Nuclear Magnetic Resonance (NMR). It was observed that the bulky compounds are silanized more slowly than the less hindered compounds. This reaction proved to be effective and allowed to obtain a new family of silicon-based compounds which have applications in various fields depending on the functional group present in the organosilane.

PALABRAS CLAVE

Funcionalización; Silil-éter; Siloxano; Alcoholes

INTRODUCCIÓN

Los silanos son compuestos químicos saturados que consisten en uno o múltiples átomos de silicio unidos entre sí o uno o múltiples átomos de otros elementos químicos. Los silanos se pueden dividir en cinco grupos industriales importantes: los que contienen Si-H, Si-X, Si-C, Si-O-Si y Si-O [1]. La molécula de organosilano ($X-R-Si(OR')_3$) tiene tres elementos clave: 1) X: un grupo orgánico no hidrolizable. Este grupo puede ser reactivo hacia otro producto químico (por ejemplo, amino, epoxi, vinilo, metacrilato, azufre) o no reactivo (por ejemplo, alquilo); 2) OR': un grupo hidrolizable, como un grupo alcoxi o un grupo acetoxi. Estos grupos pueden proporcionar el enlace con sustratos inorgánicos u orgánicos; y 3) R: un espaciador, que puede ser una cadena de arilo o alquilo [2]. A través de su doble reactividad, los organosilanos sirven como puentes entre sustratos inorgánicos u orgánicos y matrices orgánicas/poliméricas y, por lo tanto, pueden mejorar dramáticamente la adhesión entre ellos. Las aplicaciones más importantes de este tipo de compuestos están enfocadas a su uso como promotores de adherencia, agentes de dispersión/hidrofobización, agentes de entrecruzamiento y para el área de los recubrimientos [3]. Sin embargo, las rutas convencionales para la síntesis de organosilanos dificultan la obtención de estructuras complejas y bien definidas, debido a la sensibilidad de los enlaces, a la redistribución catalizada por ácidos, bases y otras reacciones de degradación. Una solución a esta problemática es el uso de la reacción de Piers-Rubinsztajn, catalizada por tris(pentafluorofenil)borano ($B(C_6F_5)_3$), la cual implica el acoplamiento directo entre un alcoxisilano e hidrosilano formando un nuevo enlace de siloxano, ($R_3Si-OMe + H-SiR'_3 \rightarrow R_3Si-O-SiR'_3 + Me-H$) [4]. La reacción evita cualquier condición de reacción ácida/básica no deseada y se ha demostrado previamente que proporciona una ruta eficiente para la obtención de organosilanos (enlaces del tipo silil-éter $R_3-C-O-Si-R'_3$ y siloxano $R_3-Si-O-Si-R'_3$), a partir de la funcionalización de hidrosilanos con diversos grupos funcionales tales como: cetonas, aldehídos, amidas y alcoholes, permitiendo generar moléculas con estructuras precisas y bien definidas [5].

En esta investigación se llevó a cabo un estudio de la tolerancia funcional de la reacción de Piers-Rubinsztajn catalizada con $B(C_6F_5)_3$ para establecer las limitaciones sintéticas impuestas por los grupos funcionales orgánicos en el proceso. Los productos obtenidos fueron caracterizados mediante Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de 1H . Esta reacción demostró ser eficaz y permitió obtener una nueva familia de compuestos basados en silicio los cuales tienen aplicaciones en diversos campos dependiendo del grupo funcional presente en el organosilano.

MATERIALES Y MÉTODOS

Trifenilsilano (Ph_3SiH), 1,1,3,3-Tetrametildisiloxano (Me_4Si_2O), Alcohol bencílico ($C_6H_5CH_2OH$), Poli(dimetilsiloxano) hidroxiterminado ($H[Me_2SiO]_nOH$), Dimetilfenilsilano (Me_2PhSiH), Metildifenilsilano ($MePh_2SiH$), Trietilsilano ($(C_2H_5)_3SiH$), 3-Nitrofenol ($O_2NC_6H_4OH$) y cloroformo-d ($CDCl_3$) se adquirieron con la compañía Sigma-Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron sin ninguna purificación. Tolueno grado reactivo se destiló con sodio-benzofenona y diclorometano grado reactivo se destiló con hidruro de calcio antes de usarlos con la finalidad de obtener disolventes anhidros. En todas las reacciones se utilizó tris(pentafluorofenil)borano ($B(C_6F_5)_3$) como catalizador. Para cada una de las reacciones se llevó a cabo el siguiente procedimiento: en un matraz de fondo redondo de 50 mL, equipado con un baño de aceite para mantener la temperatura, se adicionó el correspondiente compuesto con funcionalidad OH disuelto en 3 mL de tolueno anhidro. Posteriormente, se adicionó el catalizador ($B(C_6F_5)_3$) y finalmente se agregó gota a gota el silano a funcionalizar. Las reacciones se dejaron a 60 °C con agitación vigorosa y todas se realizaron en atmósfera de nitrógeno utilizando la línea de Schlenk. Al final de cada reacción el disolvente fue eliminado por destilación a vacío. La Tabla 1 presenta las condiciones de síntesis para las diferentes reacciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En general, las reacciones aquí reportadas se llevan a cabo añadiendo el catalizador de borano a una solución de tolueno o CH_2Cl_2 que contiene el sustrato alcohol y en algunos casos, dependiendo del alcohol, no es necesario el uso de disolvente. En la mayoría de los casos, se obtiene el producto deseado (cuantitativas por $^1\text{H-RMN}$), caracterizándose por la evolución observable de H_2 . Esta reportado que el uso de disolventes destilados convencionalmente o botellas recién abiertas no es en última instancia perjudicial para los procedimientos, sin embargo, se observó que cuando se emplean disolventes sin tratamiento de secado, la reacción es moderadamente menos activa, generándose una reactividad típica después de un período de inducción inicial y durante ese tiempo la cantidad de agua presente se silató a $\text{R}_3\text{SiOSiR}_3$. Dado que la presencia de dímeros de siloxano complica la purificación del producto, se prefirió utilizar disolventes cuidadosamente secos. El progreso de las reacciones se monitorio mediante espectroscopia FTIR basándose en la desaparición de la banda de Si-H ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) de cada uno de los silanos (espectros omitidos por cuestiones de espacio).

La Tabla 1 presenta las condiciones de síntesis utilizando diferentes silanos y alcoholes. Se observó que las reacciones con grupos funcionales estéricamente voluminosos son más lentas en comparación con aquellos menos impedidos. Por ejemplo, la trifenilsilación de alcohol bencílico (Tabla 1, entrada 1) requiere significativamente más tiempo para que la reacción llegue a completarse (24 h) en comparación con 1,1,3,3-tetrametildisiloxano con alcohol bencílico (1 h) (Tabla 1, entrada 2) para la cual se produce una evolución de hidrógeno vigorosa inmediatamente después de la adición del silano. El orden de reactividad encontrado en estos estudios sigue una tendencia inversa con lo reportado por Blackwell y colaboradores [6] donde observaron que los compuestos voluminosos se silanizan más rápidamente que los compuestos menos impedidos. Esto puede deberse a la diferencia en las condiciones de reacción, específicamente a la temperatura de síntesis. Por otra parte, la reacción entre dimetilfenilsilano y 3-nitrofenol resultó ser más rápida cuando se utilizó diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente (Tabla 1, entrada 4b)) dando como resultado una evolución inmediata de hidrógeno, que cuando se empleó tolueno (Tabla 1, entrada 4a)).

Tabla 1: Condiciones de Síntesis.

Entrada	Silano	Compuesto funcional	Disolvente	Temperatura (°C)	Rendimiento (%)
1	Trifenilsilano	Alcohol bencílico	Tolueno	60	89
2	1,1,3,3-Tetrametildisiloxano	Alcohol bencílico	Sin Disolvente	60	95
3	Dimetilfenilsilano	Poli(dimetilsiloxano) hidroxiterminado	Tolueno	60	95
4	Dimetilfenilsilano	3-nitrofenol	a) Tolueno	60	---
			b) Diclorometano	TA	---
5	Metildifenilsilano	3-nitrofenol	Tolueno	60	---
6	Trietilsilano	3-nitrofenol	Tolueno	60	---

Con la finalidad de evaluar la tolerancia funcional de la reacción de Piers-Rubinsztajn catalizada por $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ se utilizaron alcoholes tanto aromáticos, así como polisiloxanos de cadena larga con terminaciones alcohólicas. La Figura 1 muestra el esquema de reacción utilizando poli(dimetilsiloxano) hidroxiterminado ($\text{HO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-$

H) con dimetilfenilsilano ($\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$). Se puede observar que la reacción se lleva a cabo sin disolvente lo que facilita la purificación del producto. La Figura 2 presenta la caracterización por ^1H -RMN de $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$, la señal de interés se encuentra a un desplazamiento químico de 4.44 ppm y corresponde al enlace Si-H (m, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$); se observan también señales a 0.36 ppm (d, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$) y varias señales en la región de 7.34 – 7.58 ppm que corresponden al grupo fenilo (m, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$). Después de 24 h, en el espectro de ^1H -RMN de la Figura 3, la señal a 4.44 ppm correspondiente al Si-H no se observa lo que indica que la reacción se completó. Adicionalmente, se asignan señales a 0.34 ppm que corresponden a los metilos de los extremos de la cadena (s, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$) los cuales integran para 12 protones, otro grupo de señales se encuentra entre 7.35 – 7.58 ppm y corresponden a los dos fenilos e integran para 10 protones (m, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$). Finalmente, una nueva señal se puede observar a 0.08 ppm y corresponde a los grupos metilo presentes en la cadena principal del polímero (s, $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$). Esta última señal da una clara evidencia de la formación del producto.

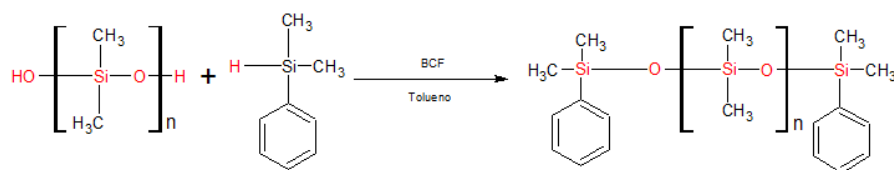


IMAGEN 1: Esquema de reacción entre PDMS-OH y Me_2PhSiH .

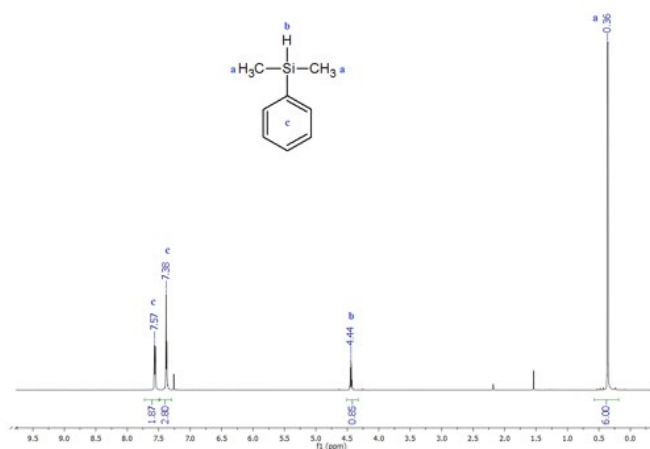


IMAGEN 2: Espectro de ^1H -RMN de Me_2PhSiH en CDCl_3 .

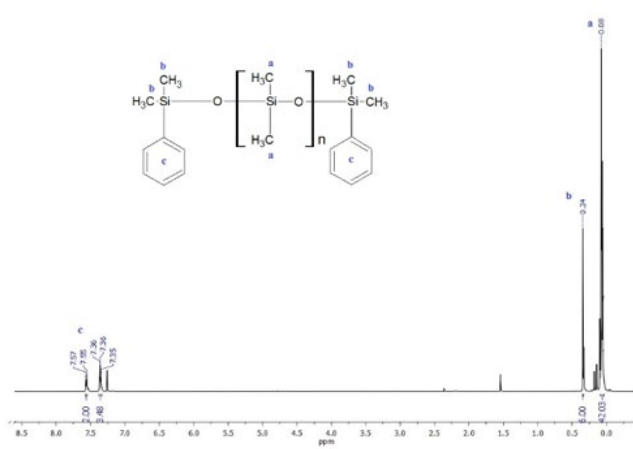


IMAGEN 3: Espectro de ^1H -RMN del producto 3 (Tabla 1) en CDCl_3 .

La tabla 2 muestra los desplazamientos químicos obtenidos por ^1H -RMN para todos los productos obtenidos mediante la reacción de Piers-Rubinsztajn. Es importante mencionar que todas las reacciones se completaron en su totalidad con rendimientos altos, a excepción de aquellas donde se utilizó 3-nitrofenol. Esto puede deberse a la baja solubilidad del 3-nitrofenol en los disolventes utilizados (tolueno o CH_2Cl_2) formando un precipitado durante la etapa de síntesis, lo que reduce su eficacia. Una estrategia sería buscar otro disolvente que permita una buena solubilidad tanto del 3-nitrofenol como del silano debido a que incrementar el tiempo de reacción o la temperatura conducen a la degradación del catalizador [6].

Tabla 2: RMN de productos de reacción.

Producto	Desplazamiento Químico 1H-RMN (ppm)	Producto	Desplazamiento Químico 1H-RMN (ppm)
1	4.87 (-CH ₂ O) 7.16-7.31 (C ₆ H ₅ -CH ₂ -) 7.38-7.66 (C ₆ H ₅ -Si-)	4	0.33-0.57 ((CH ₃) ₂ SiO-) 7.10-7.30 (-OSi(C ₆ H ₅)) 7.08-7.80 (NO ₂ (C ₆ H ₄)OSi-)
2	0.15 (-OSi(CH ₃) ₂ O) 4.71 (5H ₆ C(CH ₂)OSi-) 7.29-7.38 (C ₆ H ₅ -CH ₂ Si-)	5	0.21-0.82 (CH ₃ -SiO-(C ₆ H ₅) ₂) 7.16-7.42 ((C ₆ H ₅) ₂ -SiO-CH ₃) 7.08-7.80 (NO ₂ (C ₆ H ₄)OSi-)
3	0.08 (-SiO(CH ₃) ₂) _n 0.34 (-Si(CH ₃) ₂) 7.3-7.5 (-Si(C ₆ H ₅))	6	0.07-0.98 (CH ₃ -cH ₂) ₃ SiO 1.01-1.73 (CH ₃ -CH ₂) ₃ SiO 7.14-7.80 (NO ₂ (C ₆ H ₄)OSi-)

CONCLUSIONES

Se demostró la tolerancia de la reacción de Piers-Rubinsztajn para la formación de compuestos que contienen enlaces silil éter, así como compuestos siloxano a partir de diversos grupos con funcionalidad OH y diferentes silanos de partida. Muchas de las características de esta reacción, que incluyen la alta tolerancia del grupo funcional y los fáciles procedimientos de elaboración involucrados, hacen de este método una alternativa atractiva a los procedimientos tradicionales para la síntesis de organosilanos. Adicionalmente, la formación de organosilanos que utilizan este proceso puede complementarse con reacciones orgánicas posteriores que conducen a compuestos aún más complejos mediante el uso iterativo de la reacción de acoplamiento seguida de hidrosililación, sustitución nucleofílica o química clic. Un estudio exhaustivo del grado en que estos procesos se pueden utilizar para ensamblar explícitamente moléculas grandes es una de las perspectivas de esta investigación.

AGRADECIMIENTOS

- Laboratorio de Química y Tecnología de Silicio, Departamento de Química, DCNE-UG
- Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular UG-UAA-CONACYT.
- Laboratorio de Análisis Instrumental "Q. Fernando de Jesús Amezcua Lopez" DCNE-UG.
- Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP), Universidad de Guanajuato.
- Dirección de Apoyo de Jóvenes Investigadores del Consejo Tamaulipeco de Ciencia y Tecnología.
- Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

REFERENCIAS

- [1] Materne, T. de Buyl, F. & Witucki G. (2012). Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives, Dow Corning Corporation.
- [2] Bautista, M.C., Rubio, J. & Oteo, J. L. (1991). El proceso de organofilización de vidrios para su aplicación en materiales compuestos. Instituto de cerámica y vidrio (c.s.i.c.). Arganda del rey (madrid). Bol. soc. esp. ceram. vidr. 30,2, 81-91.
- [3] Witucki, G. (1993). A Silane Primer: Chemistry and Applications of Alkoxy Silanes, J. of Coatings Technology, 65(822), 57-60.
- [4] Brook M. (2018). New Control Over Silicone Synthesis using SiH Chemistry; The Piers Rubinsztajn Reaction. Chem Eur. J. 24, 8458-8469.
- [5] Grande JB, Thompson DB, Gonzaga F, & Brook M. (2010). Chemical Communications; 46(27):4988e90.
- [6] Brackwell M., Foster L., Beck H. & Piers E. (1999). B(C₆F₅)₃ Catalyzed Silation of Alcohols: A Mild, General Method for Synthesis of Silyl Ethers, J. Org. Chem. 64, 4887-4892.