



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
II INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERIA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

TESIS

**PREPARACIÓN DE 1,2,3-TRIAZOL-5-ILIDENOS
ESTRUCTURALMENTE MODIFICADOS Y SUS
COMPLEJOS CON METALES DE TRANSICIÓN**

**Para obtener el grado de
Maestro en Química**

PRESENTA

Amador Flores Avila

Director

Dr. Daniel Mendoza Espinosa

Comité tutorial

Dra. Verónica Salazar Pereda

Dr. Alejandro Álvarez Hernández

Dr. Cesar Ignacio Sandoval Chávez

Pachuca de Soto, Hgo., México, Junio 2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

School of Engineering and Basic Sciences

Área Académica de Química

Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/569/2024

Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente.

El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“PREPARACIÓN DE 1,2,3-TRIAZOL-5-ILIDENOS ESTRUCTURALMENTE MODIFICADOS Y SUS COMPLEJOS CON METALES DE TRANSICIÓN”**, realizada por el sustentante **Amador Flores Ávila** con **número de cuenta 472660** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 31 de mayo de 2024

El Comité Tutorial

Dr. Daniel Mendoza Espinosa
Director de Tesis

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Dr. Alejandro Álvarez Hernández



Dra. Verónica Salazar Pereda

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

Dr. César Ignacio Sandoval Chávez

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087
aaq_icbi@uaeh.edu.mx, nandrade@uaeh.edu.mx



Este trabajo se realizó en el Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, dirigido por el Dr. Daniel Mendoza Espinosa y desarrollado con una beca otorgada por el Proyecto de Ciencia-Básica CONACyT A1-S-8892 “***Preparación de Ciclofanos Integrando Carbenos Heterocíclicos y su uso como Ligandos para Metales de Transición y Estabilización de Especies Reactivas***”.

AGRADECIMIENTOS

Inicialmente quiero agradecer al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo brindado mediante una beca otorgada, de igual manera a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por abrirme las puertas para poder realizar la maestría en esta casa de estudios.

Fue grato ser parte del grupo Mendoza, por lo que quiero agradecer a mi asesor, Dr. Daniel Mendoza Espinosa, por permitirme trabajar en su grupo de investigación, que con su conocimiento y su guía fue posible concluir el trabajo. Mas allá de lo académico, también quiero agradecer por siempre tenerme paciencia y por ser un buen asesor en esta etapa de mi vida.

Quiero agradecer de una forma muy especial a mis pilares, mi familia, ya que siempre han estado para mi cuando necesito algo, muchas gracias por su amor incondicional.

Agradezco a todos mis profesores que fueron parte de este camino recorrido, ya que cada uno contribuyó de una u otra forma para concluir el trabajo. De igual manera quiero agradecer a mis colegas, compañeros y amigos, pero en especial a mis amigos del laboratorio 6 que fue en donde se desarrolló este proyecto. Gracias por las experiencias vividas.

Por ultimo y no menos especial, quiero agradecer a mi amiga Diana, muchas gracias por todas las sonrisas, lágrimas y experiencias vividas. Espero poder seguir coincidiendo contigo.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xii
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE COMPUESTOS.....	xiv
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMEN	xviii

CAPÍTULO 1

.....	18
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 IMPORTANCIA DE LOS CARBENOS	2
1.2 CLASIFICACIÓN DE CARBENOS.....	4
1.2.1 CARBENOS CLÁSICOS (NHCs)	4
1.2.2 CARBENOS ANORMALES.....	5
2 ANTECEDENTES	8
2.1 SÍNTESIS DE SALES DE TRIAZOLIO.....	8
2.1.1 SÍNTESIS DE SALES 1,2,3-TRIAZOLIO EMPLEANDO QUÍMICA CLICK ..	8
2.1.2 SÍNTESIS DE SALES DE TRIAZOLIO MEDIANTE CICLOADICIÓN 1,3-DIPOLAR.....	9
2.2 RUTAS PARA LA SÍNTESIS DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON NHCs.....	10
2.3 APLICACIONES DE COMPLEJOS METÁLICOS CON NHCs.....	12
3 OBJETIVOS	14
3.1 OBJETIVO GENERAL	14
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS.....	14
4 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	15
4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES DE TRIAZOLIO (1a-1c) .	15
4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE ORO TIPO MIC-Au-Cl (2a-c).....	21
4.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE ORO TIPO MIC-Au-NTf ₂ ..	27
5. CONCLUSIONES.....	32
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	33

6.1 SÍNTESIS GENERAL DE LAS SALES DE TRIAZOLIO.....	33
6.1.1 HEXAFLUOROFOSFATO DE 1,3-BIS(2,4,6-TRIMETILFENIL)-4-FENIL-1H-1,2,3-TRIAZOLIO (1a).....	34
6.1.2 HEXAFLUOROFOSFATO DE 1,3-BIS(2,4,6-TRIMETILFENIL)-4-METOXIFENIL-1H-1,2,3-TRIAZOLIO (1b).....	34
6.1.3 HEXAFLUOROFOSFATO DE 1,3-BIS(2,4,6-TRIMETILFENIL)-4-METILFENIL-1H-1,2,3-TRIAZOLIO (1c).....	35
6.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ORO TIPO MIC-Au-Cl.....	35
6.2.1 COMPLEJO MIC-Au-Cl (2a).....	36
6.2.2 COMPLEJO MIC-Au-Cl (2b).....	36
6.2.3 COMPLEJO MIC-Au-Cl (2c).....	37

CAPÍTULO 2

1. INTRODUCCIÓN.....	40
1.1 ZWITTERIÓN.....	40
2. ANTECEDENTES.....	42
2.1 LIGANTES ZWITTERIÓNICOS TIPO NHC-CS ₂	42
2.2 COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DEL TIPO M-ZWITTERIÓN.....	43
2.3 APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS DE Ru (II).....	44
3. OBJETIVOS.....	46
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	46
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	46
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	47
4.1 ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS TIPO MIC-CS ₂	47
4.2 ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS TIPO MIC-CSN (4a y 4c).....	59
4.3 COMPLEJOS RUTENIO-ARENO SOPORTADOS POR LIGANTES ZWITTERIÓNICOS (MIC-CS ₂).....	66
4.4 COMPLEJOS RUTENIO-ARENO SOPORTADOS POR LIGANTES ZWITTERIÓNICOS (MIC-CSN).....	77
4.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA.....	83
5. CONCLUSIONES.....	87
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	88
6.1 SÍNTESIS DE ZWITTERIONES TRIAZOL(IN)IO-5-DITIOCARBOXILATOS... 88	
6.1.1 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3a.....	88

6.1.2 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3b	89
6.1.3 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3c	90
6.1.4 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3d	90
6.2 SÍNTESIS DE ZWITTERIONES TRIAZOL(IN)IO-5- FENILISOTIOCIANATO (4a y 4c)	91
6.2.1 SÍNTESIS DE LA BETAÍNA 4a	91
6.2.2 SÍNTESIS DE LA BETAÍNA 4c.....	92
6.3 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA PREPARACIÓN DE COMPLEJOS RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNAS	92
6.3.1 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CS ₂ (5a).....	93
6.3.2 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPOMIC-CS ₂ (5b).....	93
6.3.3 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CS ₂ (5c).....	94
6.3.4 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CS ₂ (5d).....	94
6.4. COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CSNPh (6a y 6c).	95
6.4.1 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CSN (6a).....	95
6.4.2 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CSN (6c).....	96
6.5 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA TRANSFERENCIA DE H DE ALDEHÍDOS A ALCOHOLES USANDO COMPLEJO 5a.	97
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
8. ANEXOS	104

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación estructural (lineal y angular) de carbenos.....	2
Figura 2. Representación electrónica de las clases de carbenos, Fischer y Schrock.	3
Figura 3. Carbenos singuletes estabilizados por diferentes sustituyentes.	4
Figura 4. Representación de carbenos clásicos.....	4
Figura 5. Representación del primer carbeno N-Heterocíclico aislado y caracterizado.....	5
Figura 6. Representación de carbenos anormales (MICs) encontrados en la literatura.	6
Figura 7. Primeros complejos reportados del tipo MIC-M; Crabtree (i), Albrecht (j) y Huynh (k).....	7
Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 1a en CDCl_3	17
Figura 9. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz) del compuesto 1a en CDCl_3	17
Figura 11. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 1b en CDCl_3	18
Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 1c en CDCl_3	19
Figura 15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 2a en CDCl_3	23
Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 1b en CDCl_3	23
Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 2b en CDCl_3	24
Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 2b en CDCl_3	24
Figura 19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 2c en CDCl_3	25
Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 2c en CDCl_3	25
Figura 21. Estructura molecular del complejo de oro 2a . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.	26
Figura 22. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 2a' en CDCl_3	29
Figura 23. Comparación entre el espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 2a y 2a' en CDCl_3	30
Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 2a (color naranja) y 2a' (color negro) en CDCl_3	31
Figura 25. Representación de las diferentes aplicaciones de los NHC.	41
Figura 26. Betaínas NHC con diferentes heteroalenos.	41
Figura 27. Ejemplos de complejos de metales de transición tardía que muestran varios modos de coordinación con ligandos del tipo $\text{NHC}\cdot\text{CS}_2$	44
Figura 28. Complejo de carbeno mesoiónico utilizado en metátesis de olefinas. ⁶²	45

Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 3a en CDCl_3	49
Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 3a en CDCl_3	50
Figura 31. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 3b en CDCl_3	51
Figura 32. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 3b en CDCl_3	52
Figura 37. Estructura molecular de la betaína 3b . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.....	57
Figura 38. Estructura molecular de la betaína 3d . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.....	58
Figura 39. Estructura molecular de la betaína 4a . Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.....	61
Figura 40. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 4a en CDCl_3	62
Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto 4a en CDCl_3	63
Figura 42. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 4c en CDCl_3	64
Figura 52. Espectros de FT-IR para todos los compuestos.....	76
Figura 53. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 6a en CDCl_3	79
Figura 55. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto 6c en CDCl_3	81
Figura 57. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del (4-metoxifenil)metanol en CDCl_3	104
Figura 59. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-metilfenilmetanol en CDCl_3	105
Figura 60. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-bromofenilmetanol en CDCl_3	105
Figura 61. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-fluorofenilmetanol en CDCl_3	106
Figura 62. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-nitrofenilmetanol en CDCl_3	106
Figura 63. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 3-nitrofenilmetanol en CDCl_3	107
Figura 64. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del (1-feniletano-1-ol) en CDCl_3	107

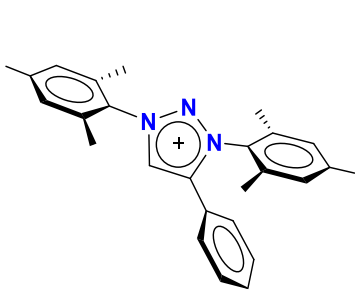
ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Cicloadición alquino azida sin catalizador (arriba) por Cu(I) (abajo)...	8
Esquema 2. Alquilación de los 1,2,3-trizoles.	8
Esquema 3. Reacción de cicloadición dipolar 1,3 entre 1,3-diaza-2-azonialeno y derivados de alquinos	9
Esquema 4. Ejemplos de complejos organometálicos mediante la ruta de transmetalación.....	10
Esquema 5. Representación del equilibrio de Wanzlick en los NHCs.	11
Esquema 6. Reacción mediante método de carbeno libre.	11
Esquema 7. Síntesis general de las sales de triazolio precursoras de carbenos mesoiónicos	15
Esquema 8. Síntesis inicial de los complejos de oro tipo MIC-Au-Cl.....	21
Esquema 9. Síntesis general de los complejos de oro tipo MIC-Au-Cl (2a-2c)... ..	21
Esquema 10. Síntesis de complejos de oro tipo MIC-Au-NTf ₂	28
Esquema 11. Síntesis general de las sales de triazolio precursoras de carbenos mesoiónicos.	33
Esquema 12. Síntesis general de los complejos de oro tipo MIC-Au-Cl.....	35
Esquema 13. Síntesis de complejos de oro tipo MIC-Au-NTf ₂	37
Esquema 14. Aductos zwitteriónicos de betaína elaborados a partir de carbenos N-heterocíclicos con alenos, ceteno.....	42
Esquema 15. Formación de zwitteriones NHC-CS ₂ y modos de coordinación.....	43
Esquema 16. Reacción general para la síntesis de zwitteriones tipo MIC-CS ₂	47
Esquema 17. Síntesis general de las betaínas tipo MIC-CSNPh	59
Esquema 18. Síntesis general de complejos catiónicos de Ru(II) con ligantes zwitteriónicos.....	66
Esquema 19. Reacción general para la obtención de los complejos catiónicos de Ru.....	77
Esquema 20. Mecanismo propuesto para la catálisis de transferencia de H	86
Esquema 21. Síntesis general de ligantes tipo MIC-CS ₂	88
Esquema 22. Síntesis general de ligantes tipo MIC-CSN.	91
Esquema 23. Síntesis general de complejos de Ru.	93

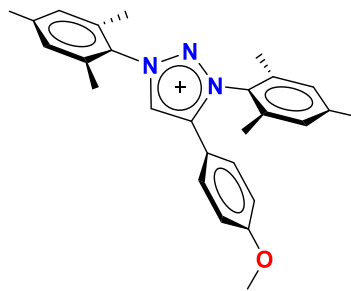
ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reacciones catalíticas catalizadas por varios complejos metálicos de triazolilideno.	12
Tabla 2. Rendimientos y desplazamientos en RMN para las sales obtenidas (1a-1c).	16
Tabla 3. Rendimientos y desplazamientos en RMN ¹³ C para los complejos, 2a-2c	22
Tabla 4. Datos de recolección y parámetros de refinamientos del compuesto 2a .	27
Tabla 5. Comparación de desplazamientos de espectroscopia de RMN para ¹ H entre la sal 1b (capítulo 1) y el ligante 3b	48
Tabla 6. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ¹ H y ¹³ C para del 1b – 4b	48
Tabla 7. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ¹ H y ¹³ C para del 1b – 4b	60
Tabla 8. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ¹ H y ¹³ C para del 5a – 5d	67
Tabla 9. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ¹ H y ¹³ C para del 6a y 6c	78
Tabla 10. Screening de condiciones de reacción para la transferencia de H en benzaldehído usando el complejo 5a y 5d	83
Tabla 11. Alcance del sustrato para la transferencia catalítica de hidrogeno de aldehído usando el complejo 5a	84

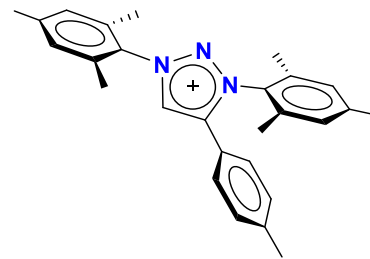
ÍNDICE DE COMPUESTOS
CAPÍTULO 1



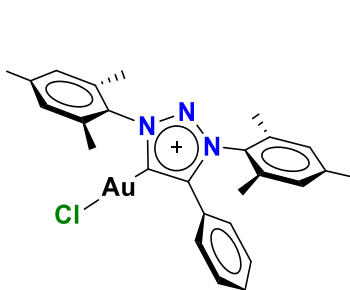
1a



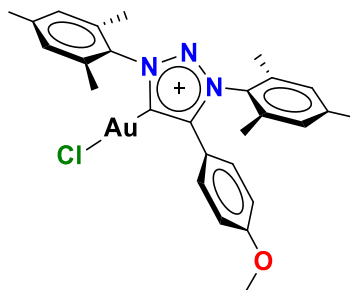
1b



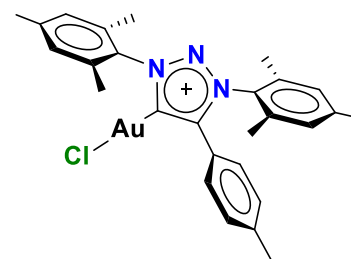
1c



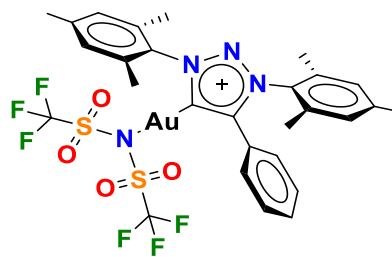
2a



2b

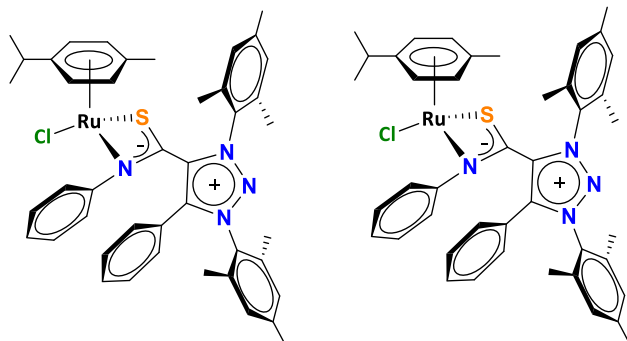
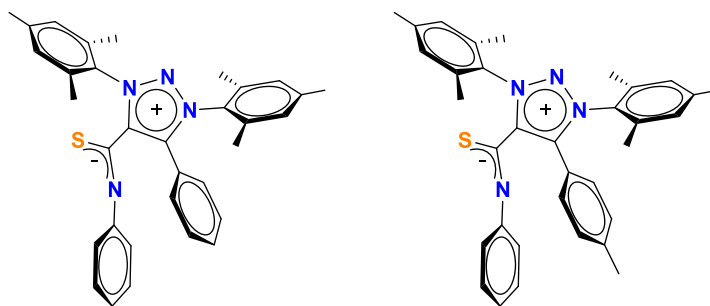
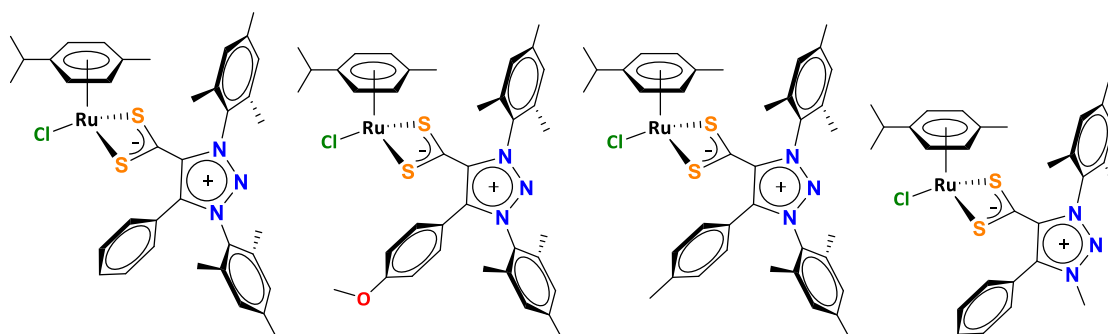
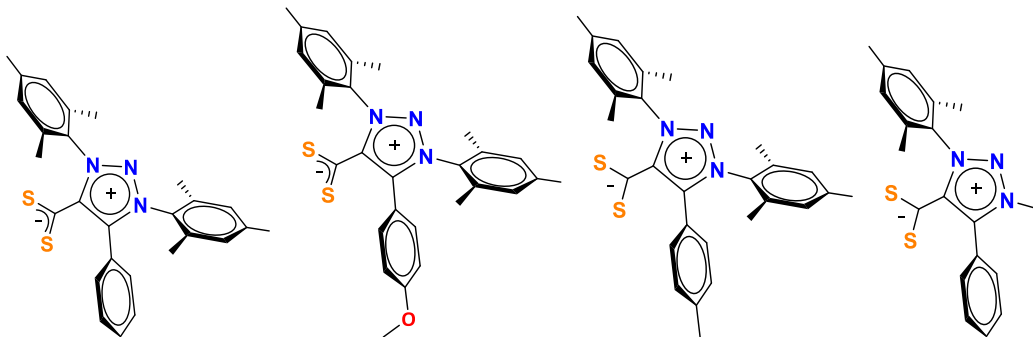


2c



2a'

CAPÍTULO 2



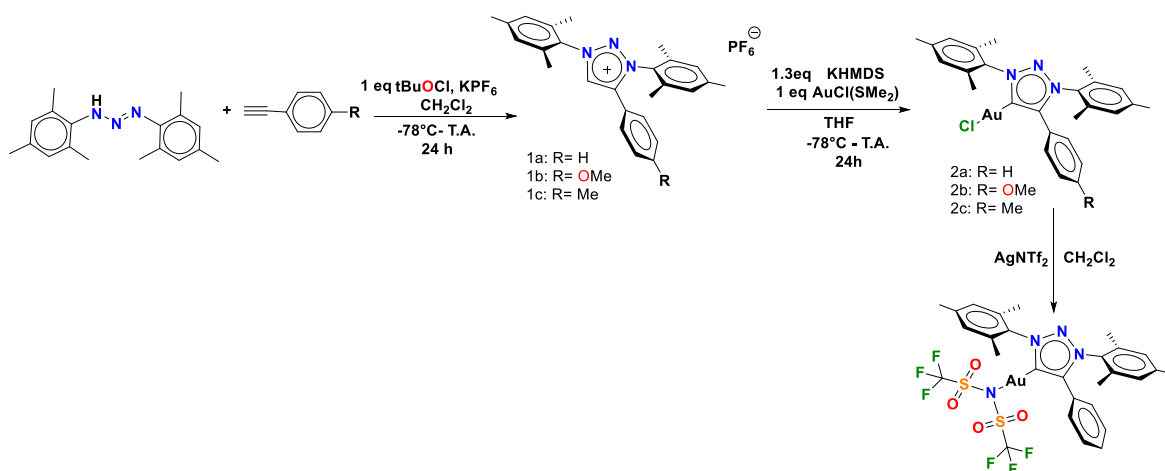
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Dipp	2,6-diisopropilfenil
Å	angstrom
Ar	arilo o aromático
NaN ₃	azida de sodio
KHDMS	bis(trimetilsilil)amiduro de potasio
MIC	carbeno mesoiónico
NHC	carbeno <i>N</i> -heterocíclico clásico
aNHC	carbeno <i>N</i> -heterocíclico anormal
¹³ C	carbono trece
cat	catalizador
CDCl ₃	cloroformo deuterado
AuCl(Me ₂)	cloro(dimetilsulfuro) de oro(I)
SiMe ₃ Cl	clorotrimetilsilano
<i>J</i>	constante de acoplamiento
δ	desplazamiento
DCM	diclorometano
DMSO	dimetilsulfóxido
d	doblete
Dt	doble triplete
E	electrofilo
eq	equivalente(s)
Ph	fenilo
°C	grados Celsius
g	gramo(s)
X	halógeno
Hz	hertz
AgNTf ₂	bis(trifluorometanosulfonil)imida de plata
NaH	hidruro de sodio
h	hora(s)

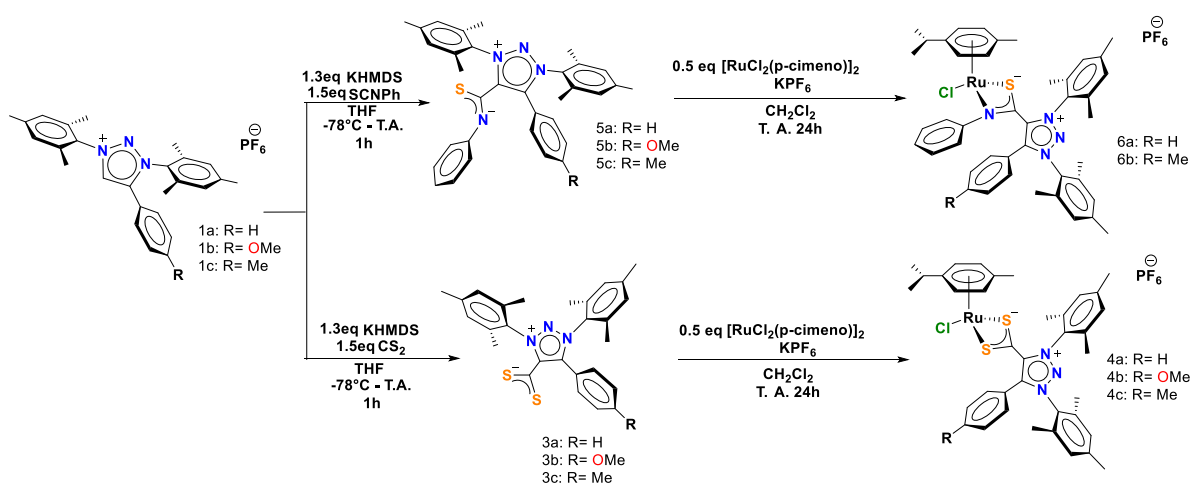
${}^i\text{Pr}$	isopropilo
L	ligante
MHz	megahertz
Mes	mesitilo
Mes-N ₃	mesitilazida
Me	metilo
MeO	metóxido
mg	miligramo(s)
mL	mililitro(s)
mmol	milimol(s)
min	minuto(s)
m	multiplete
Ppm	partes por millón
${}^1\text{H}$	protón
q	quintuplete
RMN	resonancia magnética nuclear
sept	septuplete
s	singulete
R	sustituyente
t.a.	temperatura ambiente
${}^t\text{Bu}$	<i>ter</i> -butilo
THF	tetrahidrofurano
AgNTf	triflimiduro de plata
SiMe ₃	trimetilsilano
t	triplete
CH ₃ I	yodometano

RESUMEN

En este trabajo de investigación, en el capítulo 1 se reporta la síntesis y caracterización de las sales de triazolio **1a- 1c** y la obtención de una serie de complejos de oro tipo MIC-Au-Cl (**2a-2c**), se logró funcionalizar el complejo **2a**, sustituyendo el Cl por la NTf₂.



En el capítulo 2 se describe la síntesis de 4 nuevas betaínas del tipo **MIC-CS₂** y 4 nuevos complejos catiónicos de rutenio, así mismo se realizó la evaluación catalítica de estos en reacciones de transferencia de H de aldehídos a alcoholes. También se realizó la síntesis de otra serie de aductos zwitteriónicos tipo **MIC-CSN** y los respectivos complejos catiónicos de Ru (II).



Capítulo 1



1 INTRODUCCIÓN

1.1 IMPORTANCIA DE LOS CARBENOS

Diversos compuestos orgánicos, así como nuevos materiales, son esenciales para la humanidad.¹ Por ello, en los últimos años ha habido interés en el diseño y síntesis de catalizadores que puedan mejorar las condiciones de reacción de estos compuestos, incluyendo factores como la disminución de la temperatura de reacción o ser selectivos para ciertos productos, etc.

La química organometálica juega un papel muy importante en catálisis, por ello el diseño de los ligantes es fundamental para la formación de complejos metálicos útiles en esta área de la química. Entre los ligantes más utilizados para la formación de complejos se encuentran los denominados carbenos. Estas especies químicas contienen un carbono divalente neutro, con seis electrones de valencia y con una fórmula general, R_2C .² Al ser una especie que no cumple con la regla del octeto, se trata de una especie muy reactiva e inestable, siendo difícil de aislar.

La geometría del carbono carbénico puede ser de forma lineal o angular, dependiendo del grado de hibridación. El carbono con geometría lineal implica al carbono con hibridación sp con dos orbitales p degenerados, mientras que para la geometría angular el átomo de carbono tiene una hibridación sp^2 haciendo que los orbitales dejen de estar degenerados. El orbital s adquiere un carácter σ y se estabiliza, sin embargo, el orbital p_π se mantiene sin modificaciones (Figura 1).³

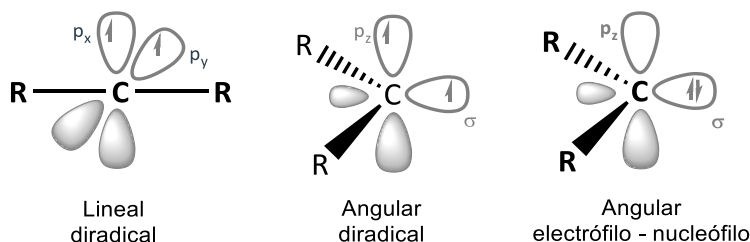


Figura 1. Representación estructural (lineal y angular) de carbenos³.

Los carbenos se clasifican generalmente como Fischer y Schrock en honor a los descubridores, Ernst Otto Fischer y Richard R. Schrock (Figura 2).⁴ En los carbenos

tipo Fisher los dos electrones se encuentran en el nivel de energía más baja (en el mismo orbital) denominado estado singulete y la molécula es diamagnética, mientras que en los carbenos Schrock, los dos electrones están desapareados (diferente orbital) o estado triplete y la molécula es paramagnética. La diferencia de energía entre estos dos niveles determina el estado de espín del carbeno (singulete o triplete).⁵

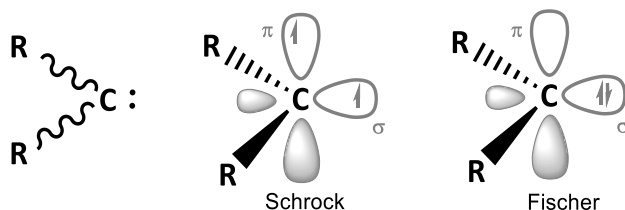


Figura 2. Representación electrónica de las clases de carbenos, Fischer y Schrock⁴.

Debido a la propiedad electrónica, cada carbeno posee diferente reactividad. Los carbenos Fischer a menudo están involucrados en reacciones como electrófilos; esto se debe a que tienen orbitales p vacíos. En complejos organometálicos el enlace consiste en la donación de electrones tipo σ del carbeno a un centro metálico y el enlace entre un orbital d lleno del metal al carbeno a través del orbital p vacío, mientras que los Schrock se pueden considerar como di- radicales, ya que tienen los electrones desapareados y se usan principalmente en reacciones de radicales.

Por lo general, en los compuestos orgánicos, el estado singulete es el más frecuente. Al igual que todas las moléculas, los carbenos también se ven afectados por los diferentes sustituyentes a los que estén enlazados, lo que crea una modificación en las propiedades de la molécula. Estos sustituyentes pueden generar mayor o menor estabilidad. La multiplicidad del carbeno depende de la electronegatividad y de las características estero-electrónicas de los sustituyentes en el carbono carbénico.⁶ Los carbenos de tipo singulete angular (I) se pueden estabilizar por grupos fuertemente electronegativos y donadores π ($-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$), en otras palabras; debe existir una estabilización inductiva y una estabilización mesomérica. La combinación de sustituyentes σ donador y otro π aceptor (PR_2 , SiR_3) estabiliza carbenos en estado singulete casi lineal (III), otro sustituyente que

favorecen los carbenos singuletes casi lineales (II) es a pesar de ser σ donador π aceptor es el $-\text{BR}_2$ (Figura 3).

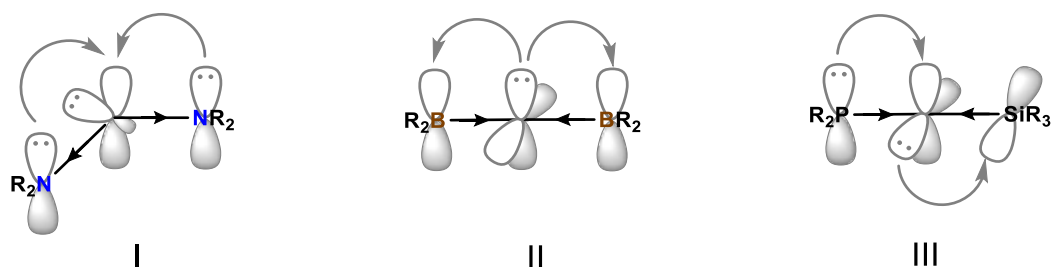


Figura 3. Carbenos singuletes estabilizados por diferentes sustituyentes.⁷

1.2 CLASIFICACIÓN DE CARBENOS

1.2.1 CARBENOS CLÁSICOS (NHCs)

Un ejemplo de lo mencionado anteriormente son los carbenos N-heterocíclicos clásicos (NHCs); este tipo de carbenos están estabilizados por dos heteroátomos adyacentes (nitrógeno, oxígeno o azufre) (Figura 4). Los primeros carbenos que se descubrieron fueron los imidazol-2-ilidenos (**A**)⁸ los saturados imidazolidin-2-ilidenos (**B**)⁹, los 1,2,4-triazol-5-ilidenos (**C**)¹⁰, tiazol-2-ilidenos (**D**)¹¹ y 1,3-oxazol-2-ilidenos (**E**)¹², entre otros.

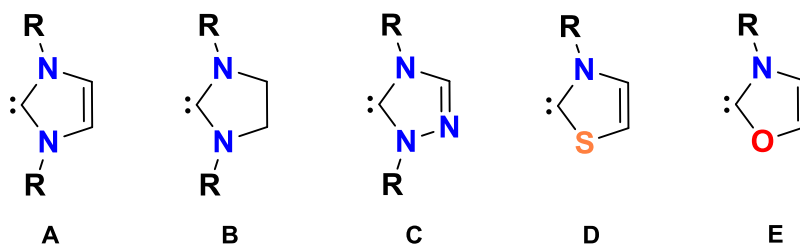


Figura 4. Representación de carbenos clásicos.

Uno de los primeros reportes de complejos metálicos empleando como ligantes carbenos NHC fue Wanzlick en 1968, obteniendo complejos tipo NHC-Hg-NHC, la estabilización del NHC se la atribuyeron a los heteroátomos debido a un efecto de donación de densidad electrónica.¹³

El primer NHC clásico que se logró aislar data de 1991 y fue reportado por Arduengo⁸ mediante la desprotonación de la sal de imidazolio, es un tipo de carbeno que demuestra estabilidad particular, a pesar de ser también un intermediario reactivo. La estabilidad de este carbeno tiene su origen en diversos factores, siendo la protección estérica la principal, evitando su dimerización. Este descubrimiento marcó el comienzo de un nuevo campo de la química en el que, con una elección adecuada de los sustituyentes, es posible estabilizar y aislar carbenos N-Heterocíclicos (Figura 5).

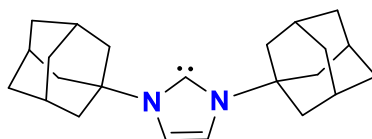


Figura 5. Representación del primer carbeno N-Heterocíclico aislado y caracterizado.⁸

1.2.2 CARBENOS ANORMALES

Los carbenos N-Heterocíclicos anormales (aNHCs), han sido ampliamente utilizados como ligantes auxiliares para la formación de complejos con metales de transición. En estas especies, el carbono carbénico está estabilizado únicamente por un heteroátomo adyacente (nitrógeno, azufre u oxígeno). Estos carbenos también son denominados carbenos mesoiónicos (MICs)¹⁴ debido a que sus estructuras resonantes canónicas no se pueden representar sin cargas formales.

Los carbenos mesoiónicos presentan una mayor donación σ hacia el centro metálicos en comparación con los análogos clásicos, siendo esto un objeto de interés. Al igual que los NHCs clásicos los MICs presentan retrodonación π del metal hacia el carbono carbénico. Entre los MICs reportados en la literatura, se encuentran los imidazol-5-ilidenos (**F**)¹⁵, tiazol-5-ilidenos (**G**)¹⁶, oxazol-4-ilidenos (**H**)¹⁶, 1,2,3-triazol-5-ilidenos (**I**)¹⁷, entre otros (Figura 6).

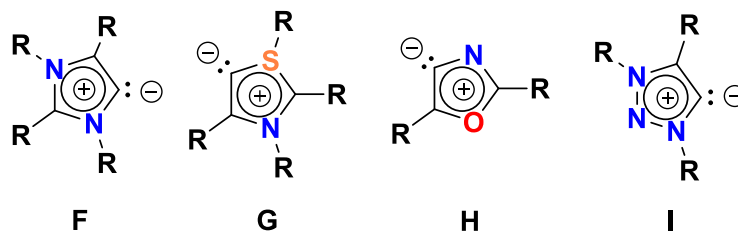


Figura 6. Representación de carbenos anormales (MICs) encontrados en la literatura.

Los ligantes representan una parte fundamental en las propiedades de un complejo organometálico. Particularmente, hay que considerar dos parámetros importantes incluyendo primeramente la parte electrónica, en la cual describe la capacidad σ y π donadora, así como la aceptación tipo π . Estos factores en general son asociados al tipo de carbeno con el que se esté trabajando y a los sustituyentes adyacentes al centro carbénico. Por otro lado, el segundo parámetro es la parte estérica, refiriéndonos al volumen de protección que el ligante puede aportar al centro metálico.

Anteriormente se han estudiado estos parámetros en donde la capacidad σ donadora de los carbenos NHC tienen la siguiente tendencia, $\text{NHC} < \text{MIC}$, sin embargo, tienden a ser π aceptación $\text{NHC} > \text{MIC}$. La cuestión aceptora va a depender en gran cantidad al tipo de sustituyentes que se tengan, si hay grupos electro atractores la capacidad π aceptora será mayor, sin embargo, si hay grupos donadores de densidad electrónica, la capacidad π aceptora será menor, debido a la estabilización mesomérica por el nitrógeno.

Los carbenos MIC más estudiados se basan en el anillo de imidazol. El imidazolin-4-ilideno se sintetiza en lugar del carbeno clásico NHC, imidazolin-2-ilideno. Fueron Crabtree y colaboradores quienes informaron por vez primera sobre complejos que presentan un anillo de imidazolio unido al C5 (**J**)¹⁸ y no al C2 como suele ser el caso en los carbenos clásicos. No obstante, no son los únicos carbenos mesoiónicos que se pueden generar, existen otros compuestos cíclicos que pueden generar un MIC. Posteriormente, Albrecht¹⁹ y Huynh²⁰ demostraron que las sales de pirazolio y 1,2,3-

triazolio pueden funcionar como precursores de MIC para la generación de complejos metálicos, **K** y **L** respectivamente (Figura 7).

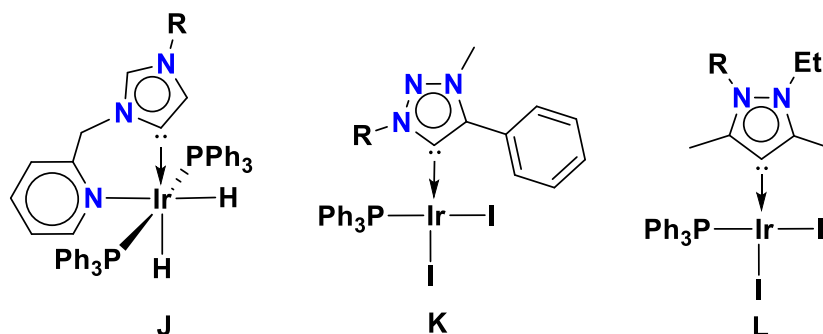


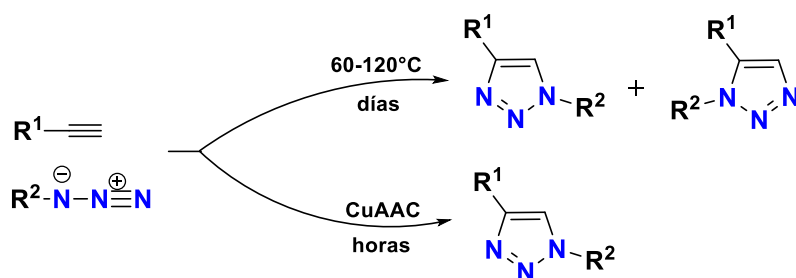
Figura 7. Primeros complejos reportados del tipo MIC-M; Crabtree (i), Albrecht (j) y Huynh (k)

2 ANTECEDENTES

2.1 SÍNTESIS DE SALES DE TRIAZOLIO

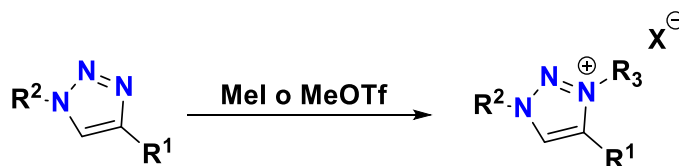
2.1.1 SÍNTESIS DE SALES 1,2,3-TRIAZOLIO EMPLEANDO QUÍMICA CLICK

Las sales de 1,2,3-triazolio son precursores importantes de los carbenos mesoiónicos en parte debido a la síntesis conveniente de sus precursores los 1,2,3-triazoles mediante reacciones tipo “click” de alquinos y azidas catalizadas por complejos de cobre(I).^{21,22} Este tipo de reacciones son amigables con el medio ambiente por el tipo de solventes y reactivos que se emplean para la síntesis, además de ser estereoselectivas ya que se generan al 1,2,3-triazol sustituido en la posición 1,4 (Esquema 1).



Esquema 1. Cicloadición alquino azida sin catalizador (arriba) por Cu(I) (abajo).

Para la obtención de la sal de triazolio se tiene que realizar una posterior N-alquilación, donde frecuentemente se emplea el CH₃I o CF₃SO₂CH₃ como agente alquilante, generando así los precursores de los carbenos mesoiónicos (Esquema 2).²³

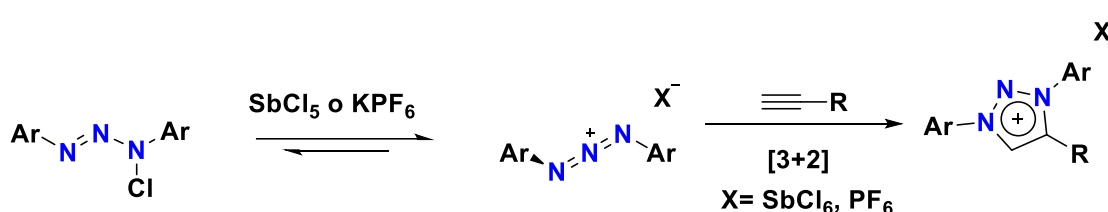


Esquema 2. Alquilación de los 1,2,3-triazoles.

A pesar de ya estar establecido el método mencionado anteriormente, este puede generar algunas complicaciones ya que por lo regular el agente alquilante se adiciona en exceso, generando impurezas y complicando así la purificación del producto de interés.

2.1.2 SINTESIS DE SALES DE TRIAZOLIO MEDIANTE CICLOADICIÓN 1,3-DIPOLAR

Emplear la química click, seguido de una alquilación es una buena ruta de síntesis de sales de triazolio, sin embargo, con el objetivo de aumentar la protección estérica en el centro carbénico, se han reportado nuevas rutas de síntesis basadas en la cicloadición 1,3-dipolar entre sales de 1,3-diaza-2-azonialeno y derivados de alquinos terminales (Esquema 3). Al emplear este método se tiene la posibilidad de generar sales con mayor protección estérica y se evita el paso posterior de la N-alquilación²⁴.

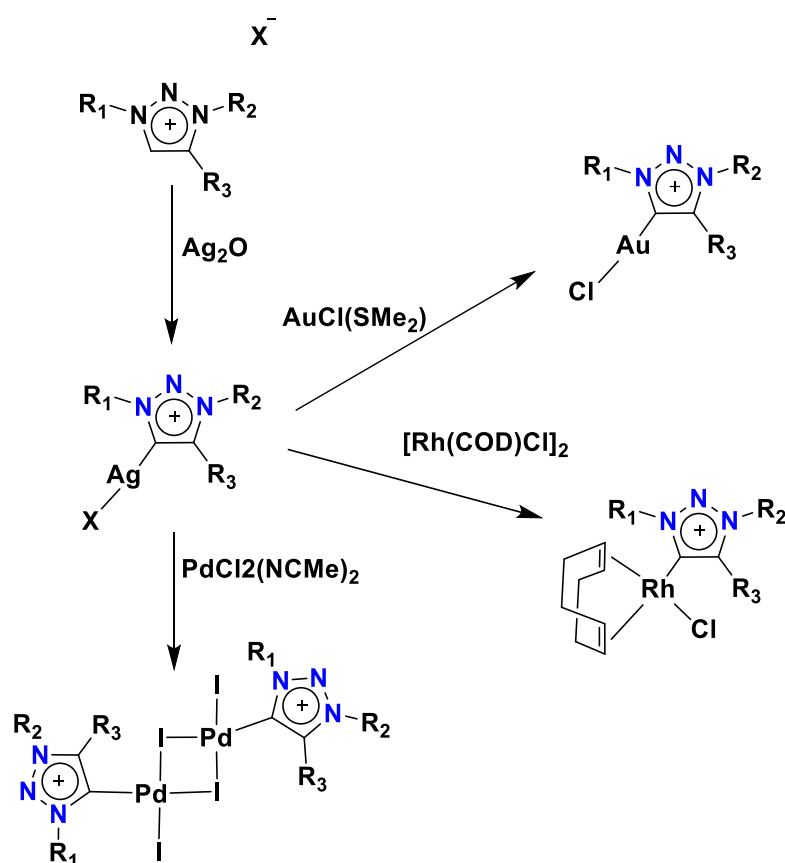


Esquema 3. Reacción de cicloadición dipolar 1,3 entre 1,3-diaza-2-azonialeno y derivados de alquinos.²⁴

Actualmente, la cicloadición 1,3-dipolar entre sales de 1,3-diaza-2-azonialeno ha tomado alta relevancia ya que se pueden obtener carbenos mesoiónicos con diferentes características electrónicas y estéricas, además de obtener sales de 1,2,3 triazolio con diferentes sustituyentes voluminosos en la posición 3 del heterociclo, por ejemplo: **2,6-diisopropenil fenilo (Dipp)**, **mesitilo (Mes)** entre otros.²⁵

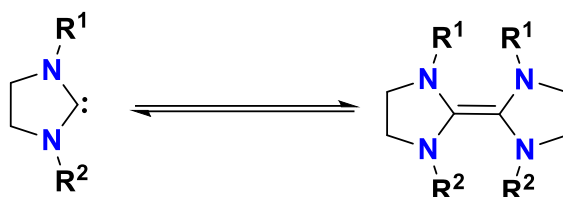
2.2 RUTAS PARA LA SINTESIS DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS CON NHCs

Fue en 1968 cuando Wanzlick y colaboradores descubrieron el primer NHC, mientras que en 1991 fue aislado y caracterizado en su forma libre por Arduengo y colaboradores.²⁶ Los primeros complejos del tipo NHC-M fueron sintetizados en 1997, donde Bertrand y su equipo de trabajo mezclaron una sal de 1,2,4- triazolío y acetato de plata para sintetizar polímeros inestables conteniendo fragmentos tipo NHC-Ag. Posteriormente en 1998 Lin y colaboradores trataron sales de imidazolío con óxido de plata (Ag_2O) para sintetizar los respectivos complejos carbénicos de plata. Cabe mencionar que este tipo de complejos se pueden utilizar para realizar una posterior transmetalación, obteniendo así complejos con diferentes metales incluyendo Au²⁷, Ir, Ru, Rh²⁸, Pd²⁸, etc. (Esquema 4).



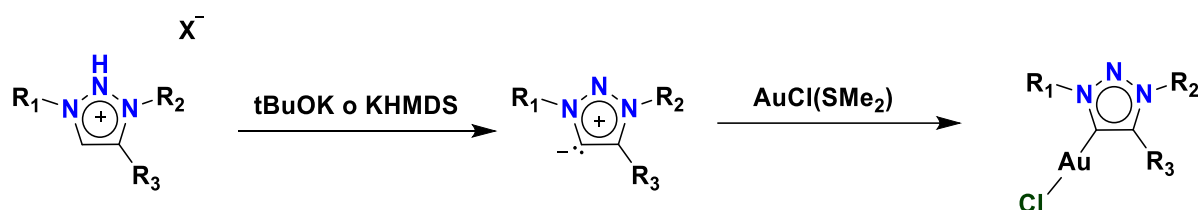
Esquema 4. Ejemplos de complejos organometálicos mediante la ruta de transmetalación. ^{27 27}

Una de las razones por las que se utilizan los aductos tipo NHC-Ag como agentes de transmetalación es debido a que los NHCs en su forma libre tienden a sufrir reacciones de dimerización, lo que se conoce como equilibrio de Wanzlick (Esquema 5).²⁶



Esquema 5. Representación del equilibrio de Wanzlick en los NHCs.

Sin embargo, en los MICs este equilibrio no ocurre por lo que la metalación se puede realizar empleando al carbeno libre. La forma más común de obtener complejos metálicos soportados por MICs consiste en la formación del carbeno *in-situ* mediante una reacción entre la sal de triazolío y una base fuerte (t-BuOK o KHMDS) seguida de una metalación posterior (Esquema 6). Aunque la síntesis suena relativamente sencilla, ésta puede presentar algunas complicaciones, por ejemplo; si el ligante contiene otros protones más ácidos que el del fragmento CH del triazolío esto puede conducir a la desprotonación no selectiva y generar subproductos no deseados. Por este motivo es necesario analizar de forma adecuada al ligante antes de seleccionar uno de los dos métodos para la generación de carbenos metálicos.



Esquema 6. Reacción mediante método de carbeno libre.

2.3 APLICACIONES DE COMPLEJOS METÁLICOS CON NHCs

Con el transcurso de los años se han reportado diferentes aplicaciones de los complejos metálicos soportados por NHCs. Por ejemplo, complejos de Pd y Ni²⁹ suelen utilizarse para reacciones de acoplamiento cruzados, complejos de Ru³⁰ para metátesis de olefinas, mientras que complejos con Au³¹ y Ag³² para diversas ciclaciones (Tabla 1).

Tabla 1. Reacciones catalíticas catalizadas por varios complejos metálicos de triazolilideno.

Tipo de reacción	Complejos metal – triazolilideno
Acoplamiento cruzado	Pd, Ni
Metátesis de olefinas	Ru
Ciclaciones	Au, Ag
Polimerización	Ru, Mo
Hidrogenación	Pd, Ru
Transferencia de hidrógeno	Ir, Ru, Rh Os
Oxidación del agua	Ir, Ru

El uso de oro en catálisis ha crecido dramáticamente en los últimos años debido a su alta reactividad con diversos nucleófilos. Particularmente, los complejos del tipo L-Au-Cl (L = ligantes monodentados) representan el estado del arte entre los catalizadores de Au(I). Tomando como punto de partida el reporte de Teles y colaboradores donde se estudió la activación de alquinos mediante complejos de Au(I), a la fecha se ha registrado su aplicación como precursores catalíticos en procesos de transferencia de carbeno³³, ciclaciones³⁴, eterificación alílica³⁵, hidroaminación³⁶, hidroalcoxilación de aleno³⁷ y cicloisomerización-dimerización en cascada³⁸.

En un inicio los catalizadores de oro estaban soportados predominantemente por ligantes de fosfina (tales como la PPh₃), sin embargo, debido a las propiedades electrónicas observadas en complejos del tipo NHC-Au-Cl actualmente existe una amplia variedad de catalizadores de oro(I) con ligandos NHC y MICs.

Actualmente los complejos de oro(I) son catalizadores efectivos en activación electrolítica de alquinos, ya que activan selectivamente los enlaces π de estos sustratos. Cabe mencionar que el ligante que estabiliza el centro metálico juega un papel importante entre estabilidad y reactividad. Si el ligante estabiliza eficientemente el centro metálico, éste perderá actividad catalítica, sin embargo, si existe un equilibrio entre estabilidad y reactividad del centro metálico, el complejo organometálico puede funcionar como catalizador.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener complejos de oro(I) del tipo MIC-Au(NTf₂) mediante la desprotonación de sales de triazolío funcionalizadas y la posterior funcionalización del fragmento Au-Cl.

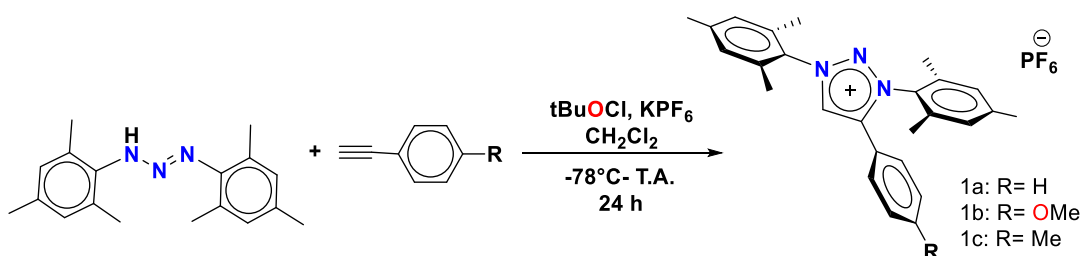
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Obtener sales de 1,2,3-triazolío en un solo paso mediante cicloadición 1,3 dipolar utilizando triazeno y alquinos como materiales de partida.
- Realizar deprotonaciones in situ de las sales de triazolío en presencia de KHMDS y AuCl(SMe₂) para obtener complejos del tipo MIC-AuCl.
- Realizar la sustitución del átomo de cloro por NTf₂ que permita la obtención de complejos del tipo MIC-Au-NTf₂.
- Caracterizar las sales de triazolío y los respectivos complejos de oro mediante técnicas de RMN, IR y en caso de ser posible mediante difracción de RX.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS SALES DE TRIAZOLIO (1a-1c)

La obtención de las sales de triazolío **1a-c** se llevaron a cabo a cabo mediante dos pasos sintéticos incluyendo la generación de un triazeno seguido, de una cicloadición 1,3 dipolar bajo condiciones oxidativas (Esquema 7). La elección de este proceso de síntesis se basó en la posibilidad de obtener sales con mayor protección estérica en la posición N3 del heterociclo generando así una serie de especies catiónicas triariladas.



Esquema 7. Síntesis general de las sales de triazolío precursoras de carbenos mesoiónicos.

Las sales de triazolío **1a-c** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C en CDCl_3 como solvente. La señal característica principal que confirma la obtención de los triazolios se observa en las proximidades de ~ 9 ppm correspondiente al protón ácido que se encuentra en la posición 5 del anillo heterocíclico. (Figuras 8,10 y 12). Las señales simples que se muestran entre 7.5 – 7.3 ppm pertenecen a los CH aromáticos de los fragmentos mesitilenos, mientras que las señales entre 7.10 -7.12 ppm corresponden a los CH aromáticos del fragmento fenilo. En la zona alifática para los tres compuestos **1a-c**, se observan dos series de señales en relación 2:1 correspondientes a los grupos metilos de los mesitilos localizadas entre 2.02 - 2.42 ppm. Adicionalmente, para la sal **1b** se observa una señal en 3.79 ppm perteneciente al CH_3 del fragmento O-CH_3 , mientras que para la sal **1c** se observa una señal adicional en 2.42 ppm correspondiente al H_{22} del fragmento CH_3 (Ph-CH_3) (Figura 12).

Los espectros de RMN de ^{13}C (Figura 9, 11 y 13) confirman la cicloadición 1,3 dipolar entre el triazeno y el alquino terminal ya que se observan el número de señales esperadas para cada sal de triazolio. De manera relevante, se denota la presencia de la señal del C5 (carbono pre-carbénico) en 130.2, 130.6 y 130.3 ppm para **1a-c**, respectivamente. En el espectro de la sal **1b** (Figura 9) se puede observar una señal en 162.8 ppm perteneciendo al C21 así como la señal en localizada a 55.7 ppm correspondiendo al C23 del fragmento O-CH₃. Para la sal **1c**, se observa una nueva señal en la zona alifática a 21.6 ppm perteneciendo al C22. La asignación de los espectros de RMN de ^{13}C fue realizada de manera inequívoca con espectros de 2D, HSQC y HMBC; este tipo de espectroscopia permite asignar las señales para cada grupo debido a los acoplamientos entre ^1H - ^{13}C así como diferenciar entre carbonos cuaternarios.

Tabla2. Rendimientos y desplazamientos en RMN para las sales obtenidas (**1a-1c**).

	Compuesto	Rendimiento (%)	^1H δ (ppm) H5	^{13}C δ (ppm) C5
Sales de triazolio	1a	88	9.06	130.2
	1b	85	8.93	130.6
	1c	81	9.04	130.4

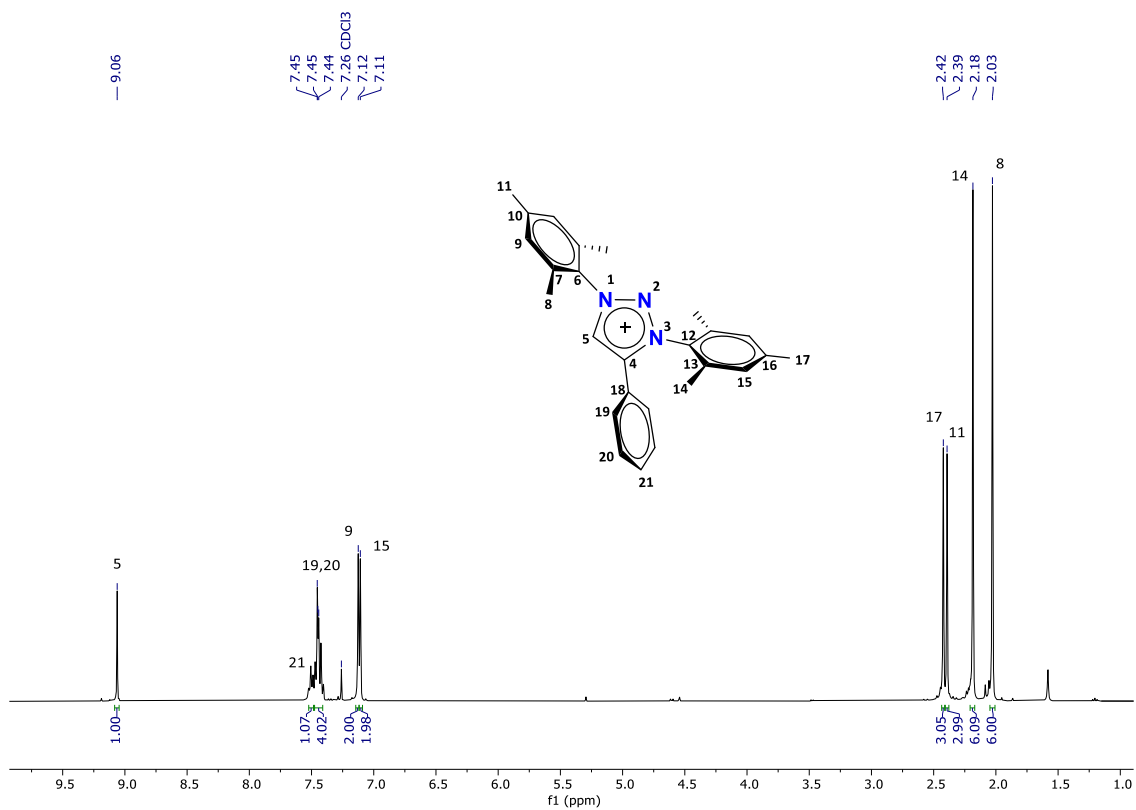


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **1a** en CDCl_3 .

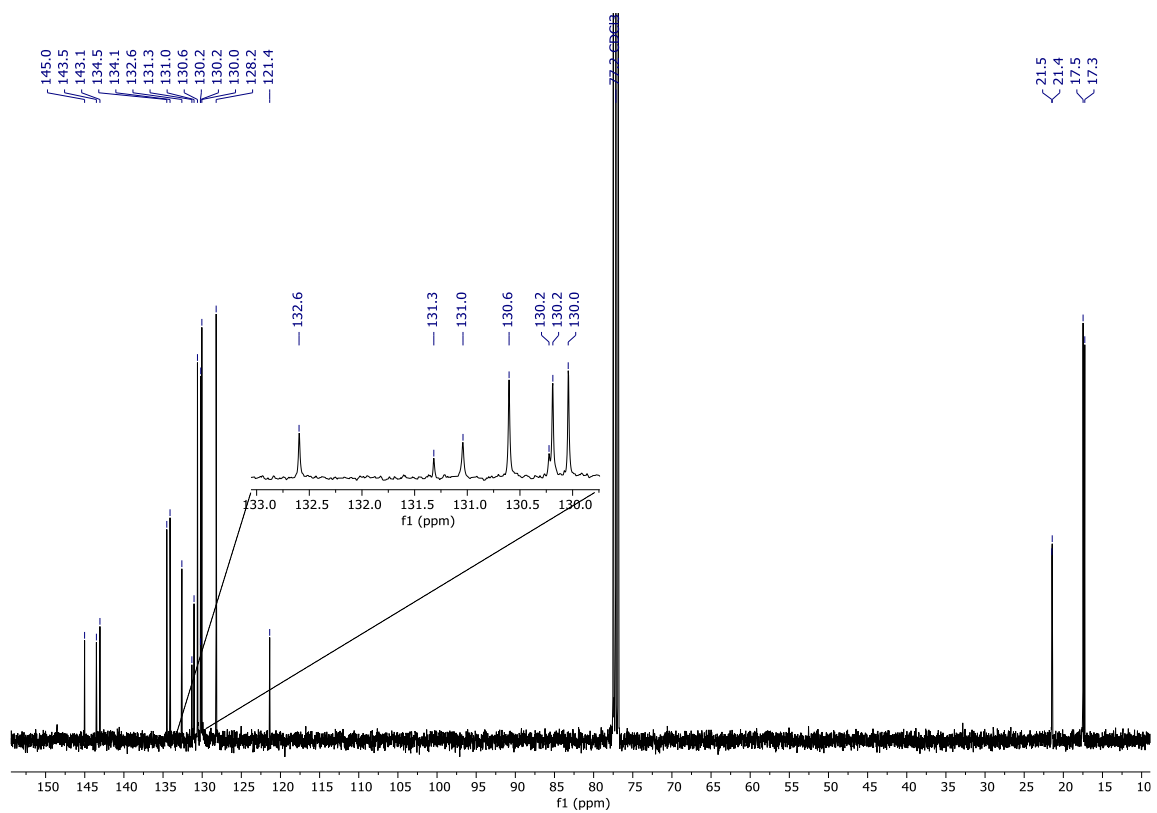


Figura 9. Espectro de RMN de ^{13}C (101 MHz) del compuesto **1a** en CDCl_3 .

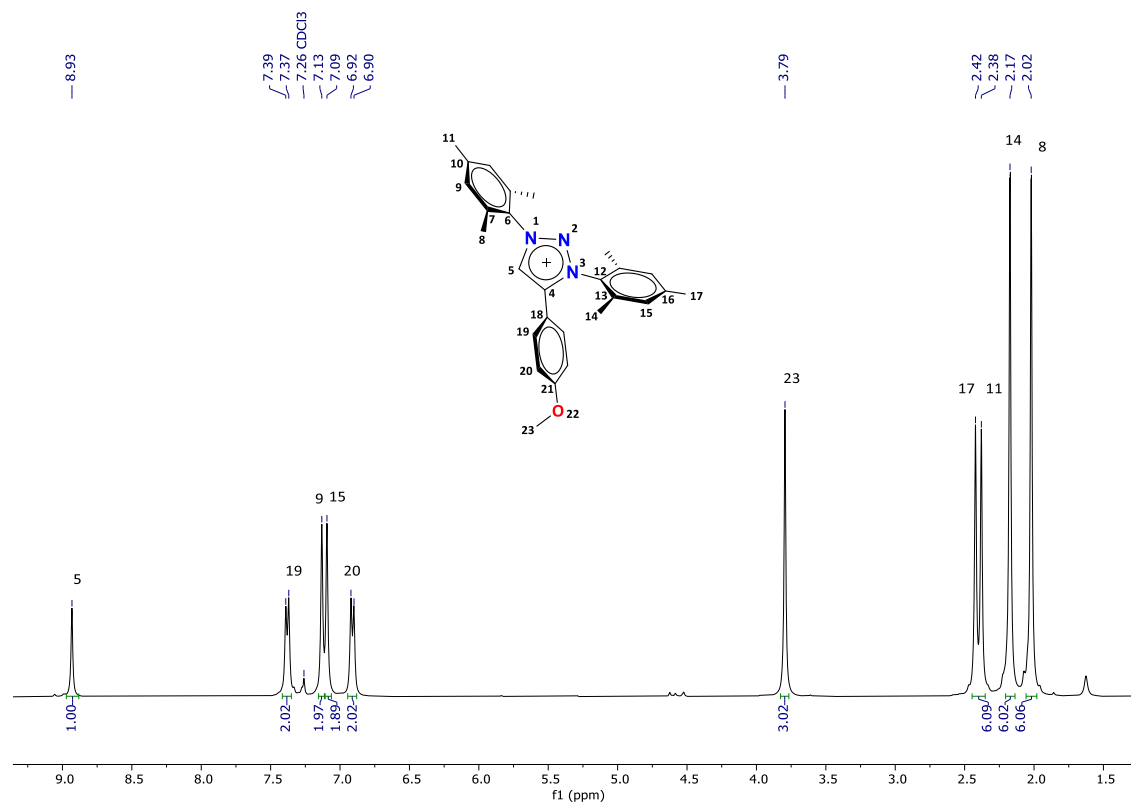


Figura 10. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **1b** en CDCl₃.

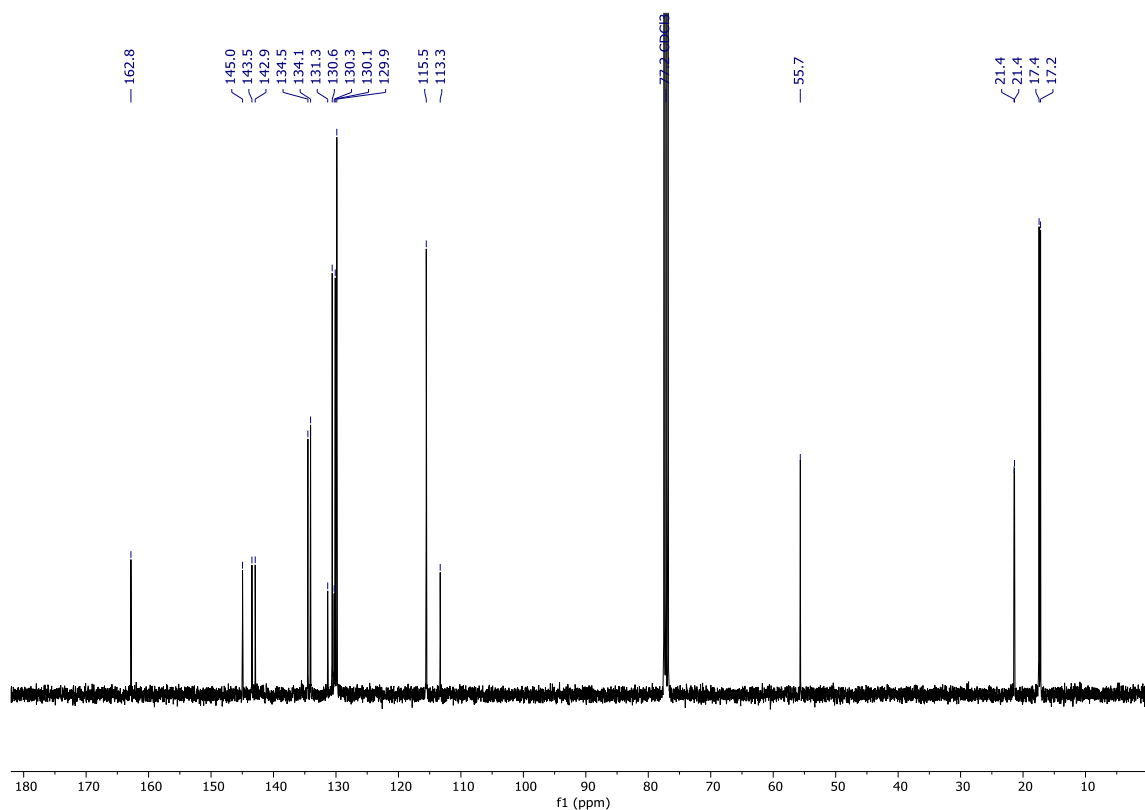


Figura 11. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz) del compuesto **1b** en CDCl₃.

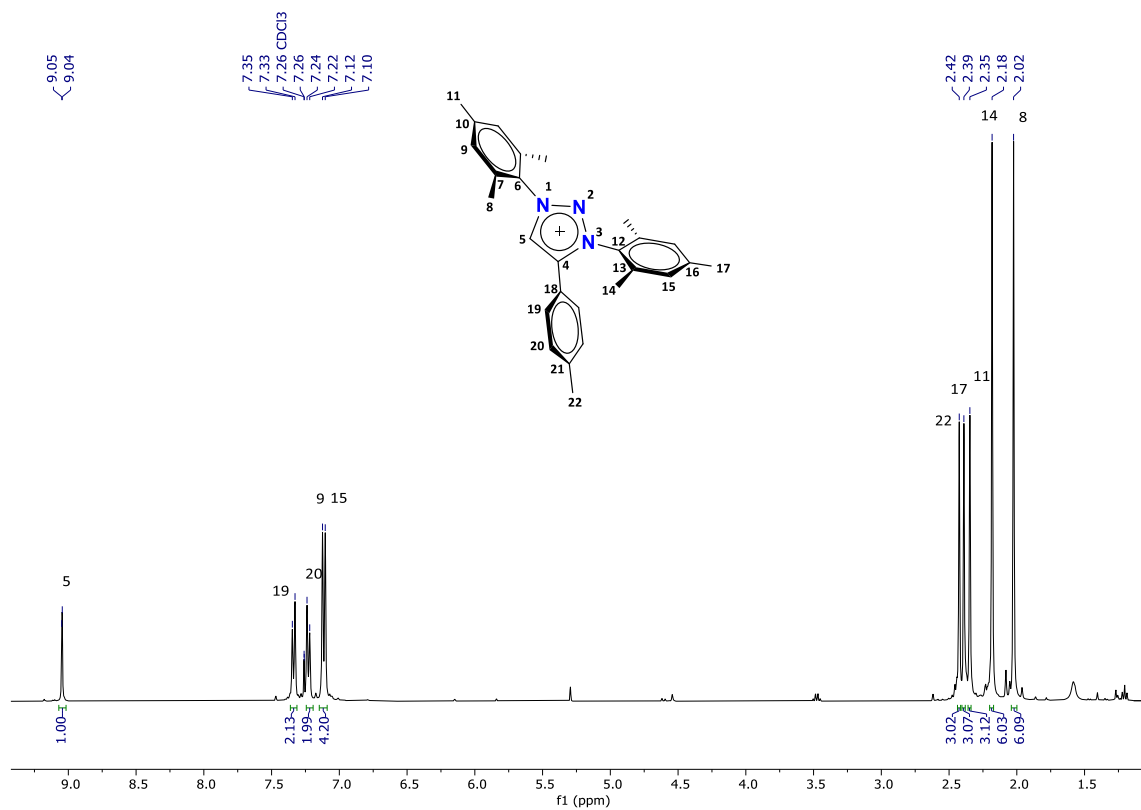


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **1c** en CDCl_3 .

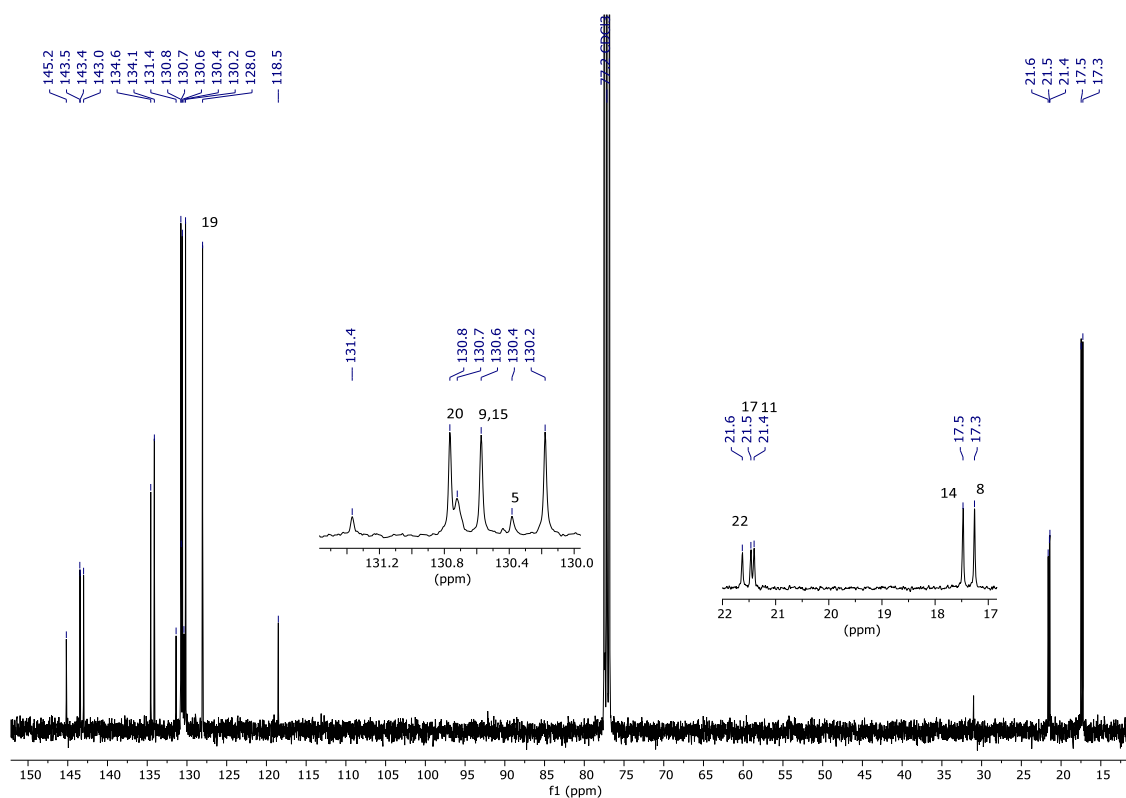


Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **1c** en CDCl_3 .

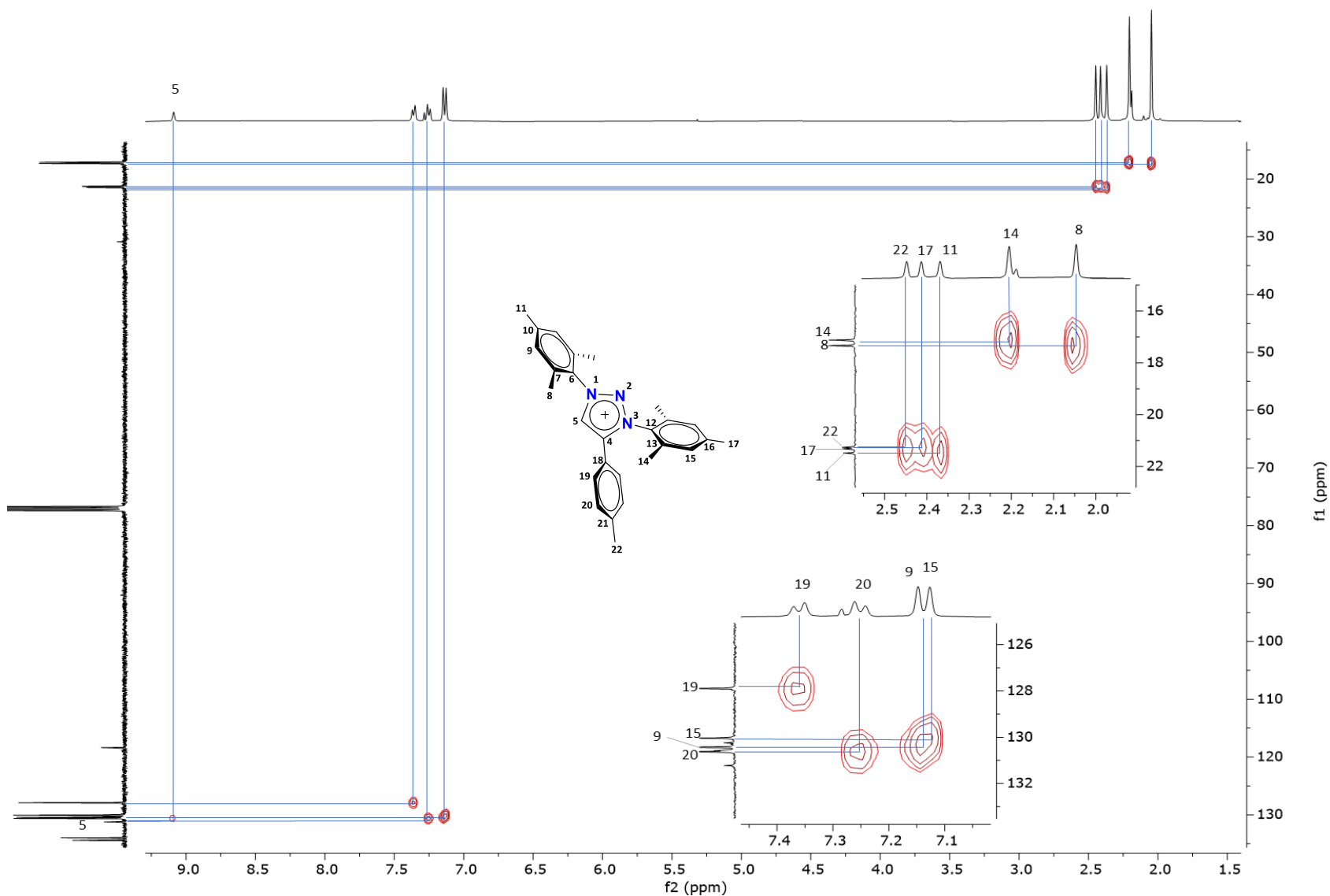
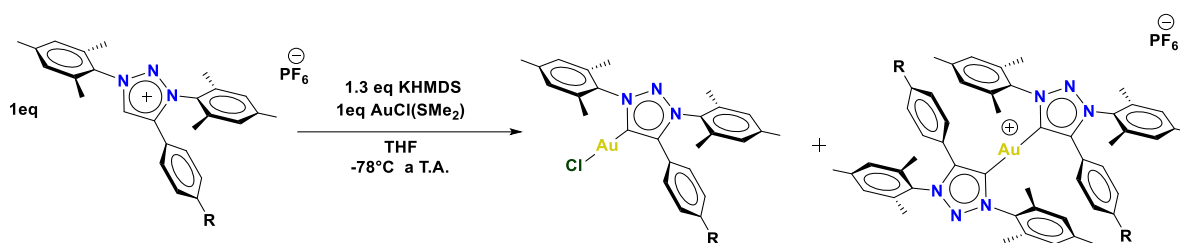


Figura 14. Diagrama de correlación HSQC ^1H - ^{13}C del compuesto **1c** en CDCl_3 .

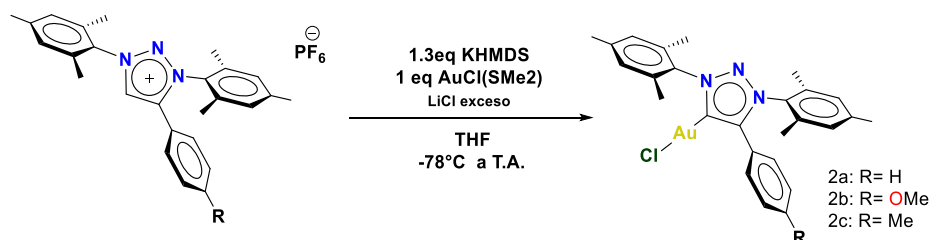
4.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE ORO TIPO MIC-Au-Cl (2a-c).

Los carbenos mesoiónicos en comparación con los carbenos N-Heterocíclicos clásicos no dimerizan a través del equilibrio de Wanzlick. Aprovechando esta característica, se llevó a cabo la síntesis de los complejos de oro mediante la reacción de la correspondiente sal de triazolío, KHMDS y la fuente de oro AuCl(SMe₂) bajo atmósfera de nitrógeno en ausencia de luz. Inicialmente, el análisis del crudo de reacción permitió observar una mezcla de compuestos entre el mono-carbeno y el bi-carbeno, ya que los desplazamientos obtenidos en ¹³C para los carbenos corresponden con los reportados en la literatura, entre 162-170 ppm para los mono-carbenos³⁹ y entre 173-176 ppm para los bi-carbenos⁴⁰ (Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis inicial de los complejos de oro tipo **MIC-Au-Cl**.

La mezcla de productos obtenida (mono y bi-carbeno) se debe a la sal la presencia del PF₆⁻ ya que es un ligante no coordinante, favoreciendo la formación del complejo bi-carbénico del tipo [MIC-Au-MIC]PF₆⁻. Con la finalidad de solucionar esta problemática y aumentar la selectividad en la reacción, se decidió adicionar un exceso de LiCl (Esquema 9) para así desplazar el equilibrio en dirección al complejo mono-carbeno con una mayor concentración de iones cloruro en el seno de reacción.



Esquema 9. Síntesis general de los complejos de oro tipo **MIC-Au-Cl (2a-2c)**.

Los complejos **2a-c** se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C respectivamente (Figuras 15,17 y 19). En los espectros de protón no se observa la señal en 9 ppm del H5 del triazolio dando pauta a la posible generación del enlace MIC-Au. En 7.61 ppm se observa una señal doble perteneciente al H19, mientras que en 7.02 y 7.00 se observan dos señales simples correspondientes a H9 y H15 del fragmento CH de los mesitilo. Así mismo, a campo alto se pueden apreciar señales para los fragmentos CH_3 de los mesitilos en 2.36, 2.15 y 1.98 ppm. Para el complejo **2b** se observa una señal en 3.79 ppm perteneciente al CH_3 del fragmento O- CH_3 y para el complejo **3b** se observa una señal adicional perteneciente al H22 del CH_3 (2.23ppm). La formación exitosa de los complejos **2a-c** se pudo corroborar mediante RMN de ^{13}C donde se observa una nueva señal entre 159 ppm a 162 ppm la cual es característica para enlaces carbeno – metal (Tabla 3). La asignación inequívoca de las señales restantes de protón y carbono en los complejos de oro se llevó a cabo con la ayuda de espectros de dos dimensiones, HSQC y HMBC.

Tabla 3. Rendimientos y desplazamientos en RMN ^{13}C para los complejos, **2a-2c**.

	Compuesto	Rendimiento (%)	^1H δ (ppm) H5	^{13}C δ (ppm) C5
Sales de triazolio	1a	88	-	159.2
	1b	85	-	159.7
	1c	81	-	160.1

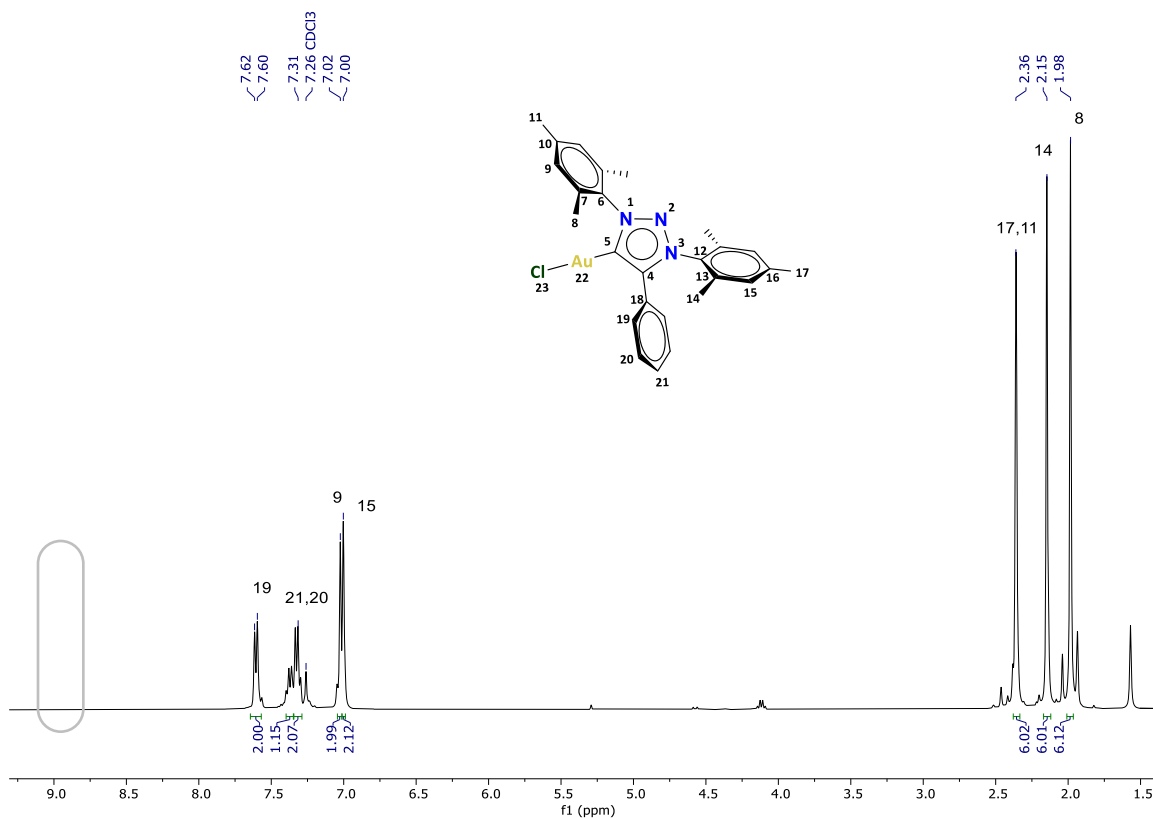


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **2a** en CDCl_3 .

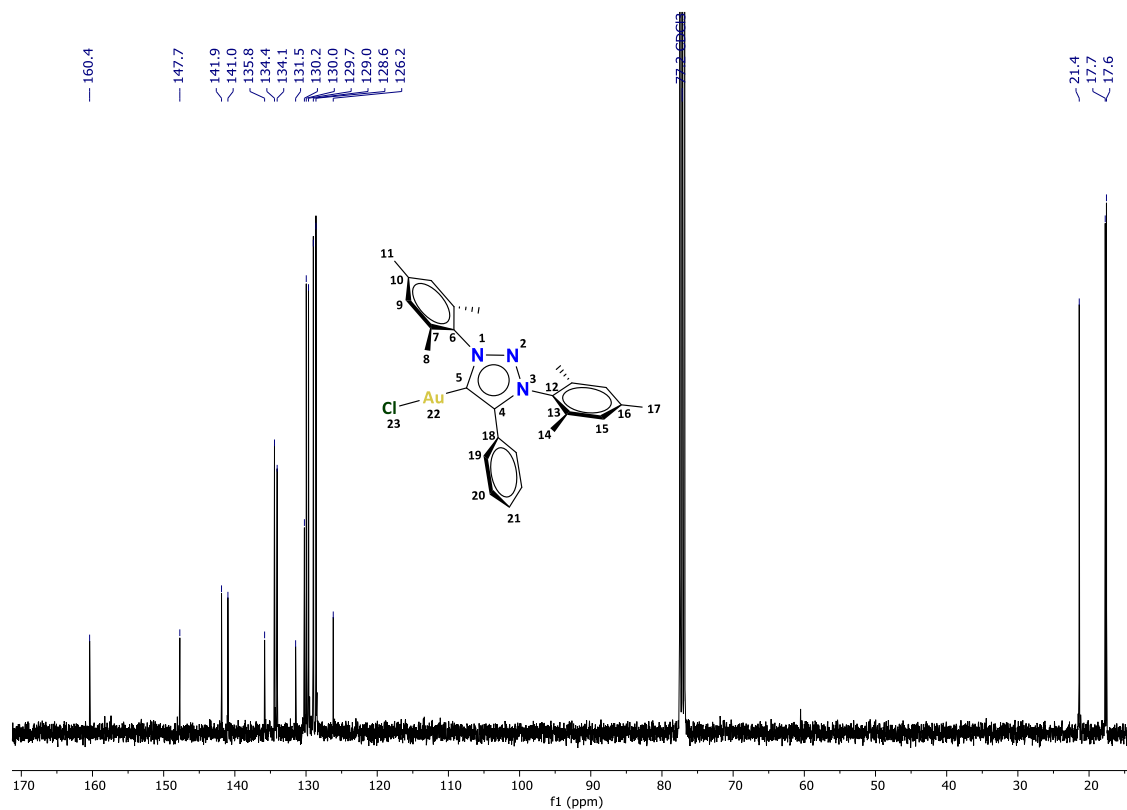


Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **1b** en CDCl_3 .

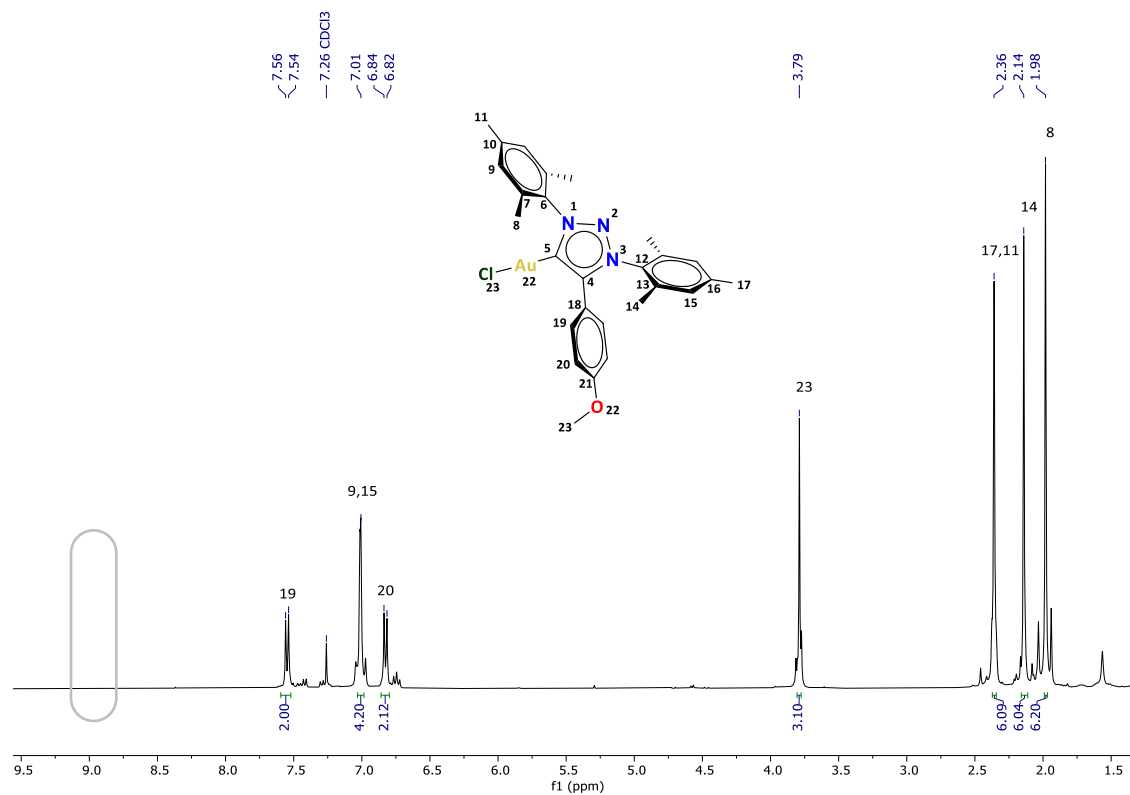


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **2b** en CDCl_3 .

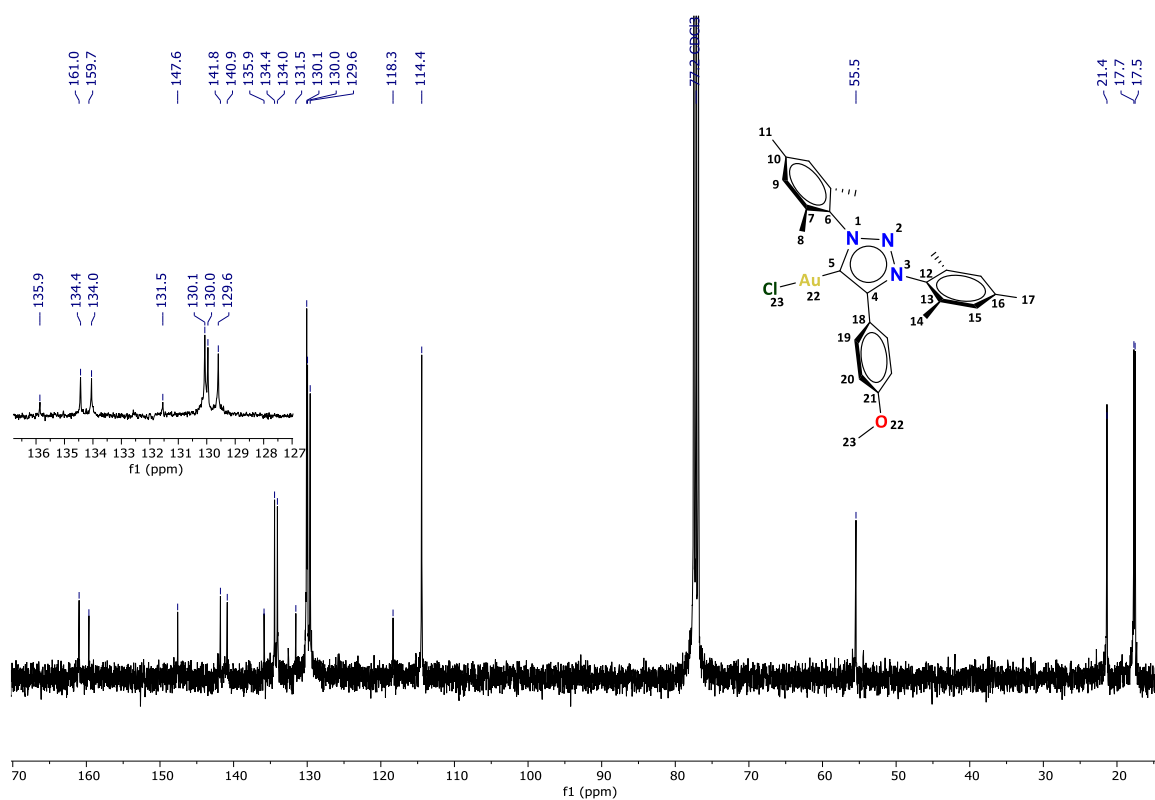


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **2b** en CDCl_3 .

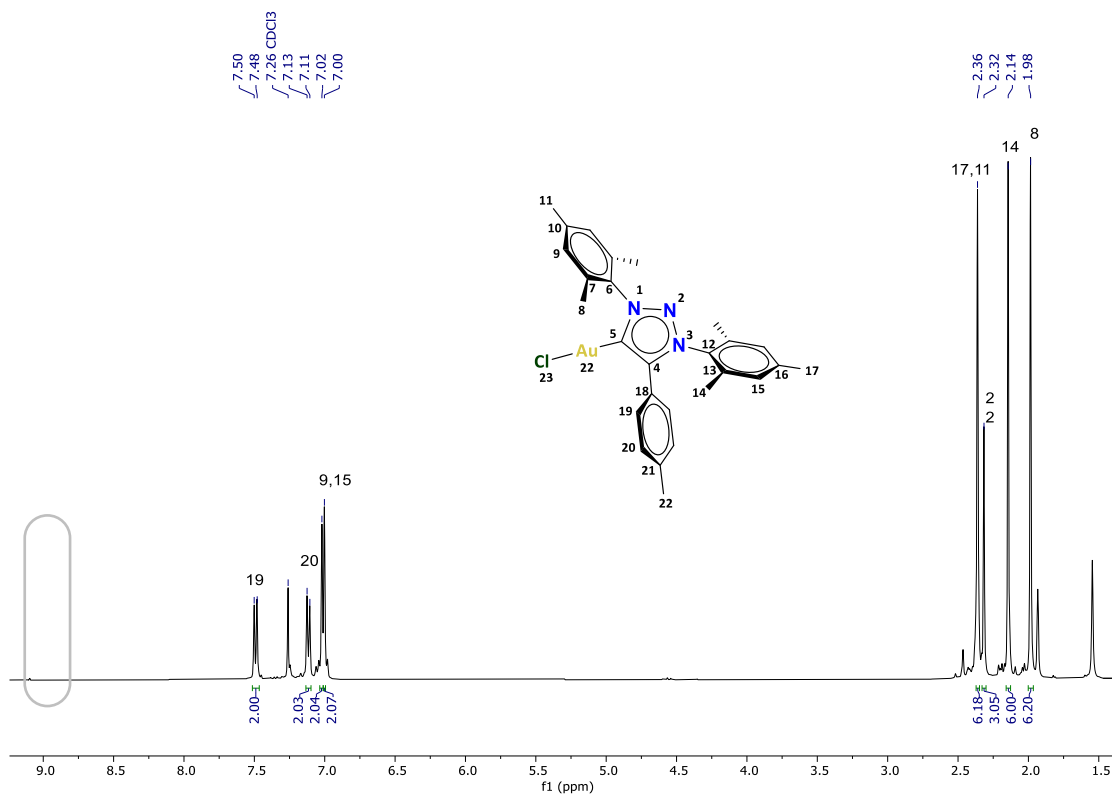


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **2c** en CDCl_3 .

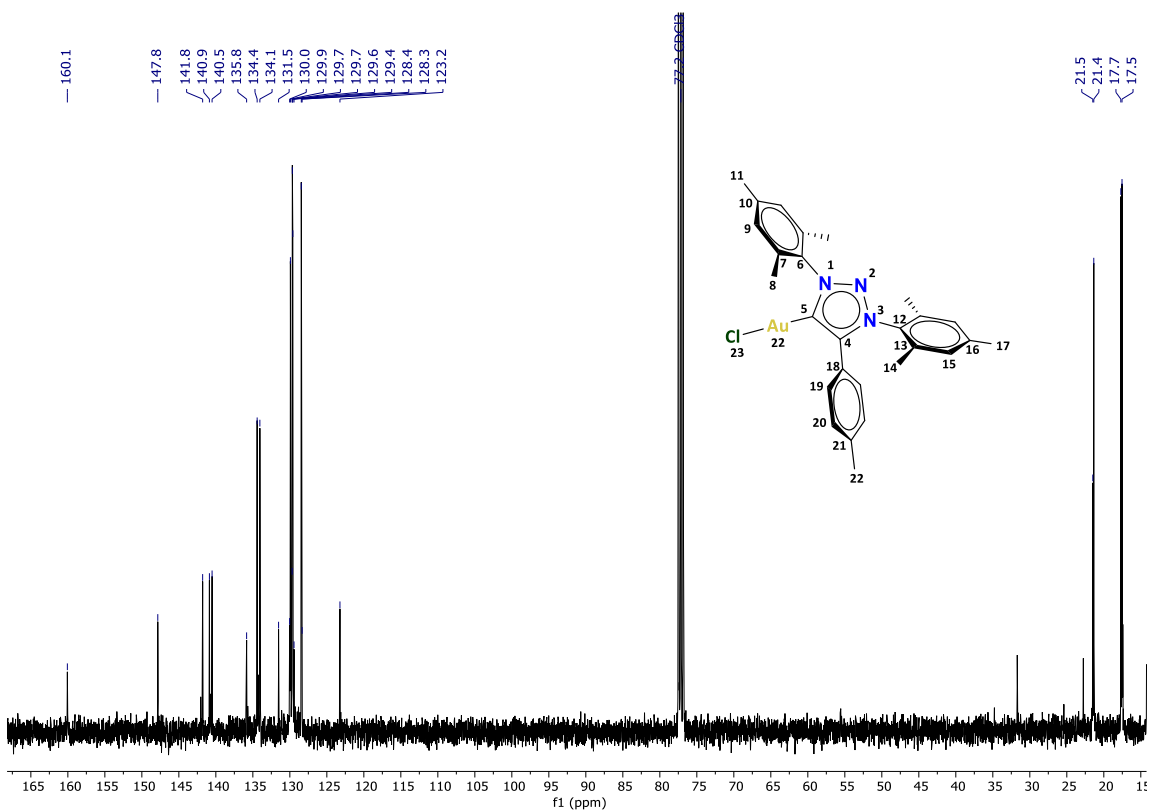


Figura 20. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **2c** en CDCl_3 .

El estudio por Difracción de Rayos X de monocristal del complejo **2a** confirma el tipo de coordinación. En la estructura ORTEP (Figura 21) se define un sistema ortorrómbico y un grupo espacial *Pbca*. La estructura cristalina confirmó la obtención selectiva del complejo monocarbénico y como es de esperarse en complejos de oro(I), el centro metálico presenta una geometría lineal ligeramente distorsionada con un ángulo C5-Au-Cl de 178.23° . Las distancias de enlace entre el Au-Cl y C5-Au son de 2.289 \AA , y 1.982 \AA , respectivamente, y ambas son similares a complejos tipo MIC-AuCl previamente reportados en la literatura.⁴¹

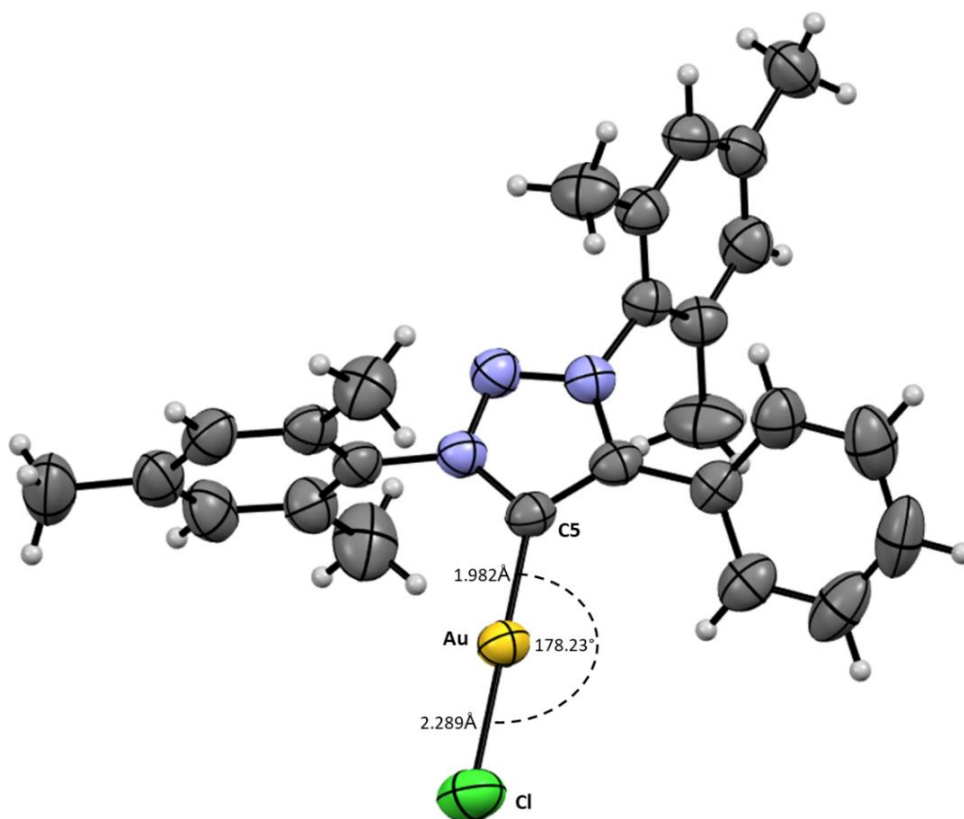


Figura 21. Estructura molecular del complejo de oro **2a**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.

En la tabla 4, se pueden observar los datos cristalográficos más importantes incluyendo dimensiones de ejes, $a \neq b \neq c$, y ángulos, $\alpha = \beta = \gamma$ donde se confirma el sistema cristalino ortorrómbico.

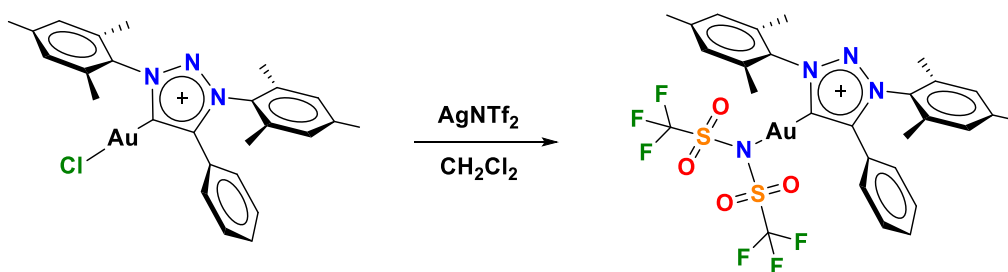
Tabla 4. Datos de recolección y parámetros de refinamientos del compuesto **2a**.

Formula empírica	$C_{26}H_{27}AuClN_3$
Peso molecular	613.943
Temperatura/K	293
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
a/Å	14.5570(4)
b/Å	15.9222(5)
c/Å	21.2111(6)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
Volumen/Å ³	4916.3(3)
Z	8
ρ_{calc}/cm^3	1.659
μ/mm^{-1}	6.111
F(000)	2391.4
Tamaño del cristal/mm ³	0.12 × 0.11 × 0.1
Radiación	Mo K α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	6.14 to 59.4
Rango de $\theta/^\circ$	$-20 \leq h \leq 20$, $-22 \leq k \leq 22$, $-29 \leq l \leq 29$
Reflexiones colectadas	161166
Reflexiones independientes	6811 [$R_{int} = 0.1008$, $R_{sigma} = 0.0351$]
Datos/ restricciones/parámetros	6811/0/286
GOF de F^2	1.081
Índices finales [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0347$, $wR_2 = 0.0710$
Índices finales [datos completos]	$R_1 = 0.0788$, $wR_2 = 0.0930$
Residuales / e Å ⁻³	1.69/-1.34

4.3 FUNCIONALIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE ORO TIPO MIC-Au-NTf₂

El desarrollo de complejos sustituidos por NTf₂ está justificado por el interés de aumentar la reactividad de los complejos de oro, teniendo así una mayor actividad catalítica, por ello, se decidió sustituir el fragmento Cl por una amina con sustituyentes altamente electro-atractores. Para poder lograr lo anterior, se hizo

reaccionar el complejo (MIC-Au-Cl) previamente sintetizado con cantidades equimolares de bis(trifluorometanosulfonil)imida de plata (AgNTf₂) en diclorometano a temperatura ambiente bajo oscuridad para evitar la descomposición debido a la luz, (Esquema 10).



Esquema 10. Síntesis de complejos de oro tipo **MIC-Au-NTf₂ (2a⁺)**.

Se logró llevar a cabo la funcionalización del complejo de oro **2a**, mediante la sustitución del anión cloruro por la NTf₂, sin embargo, se pudo notar que este tipo de complejos son muy reactivos por lo que tienden a descomponerse con el transcurso de tiempo cambiando visiblemente de coloración blanco a morado. La caracterización complejo **2a⁺** por RMN de ¹H y ¹³C (Figuras 22 y 23). En el espectro de ¹H se puede observar un cambio en los desplazamientos químicos y desdoblamiento de algunas señales (Figura 22) en comparación con el complejo de partida, **2a**. Así mismo en espectro de ¹³C se observa un aumento en el número de señales (grupos CF₃) confirmando así la sustitución de ligandos al centro metálico.

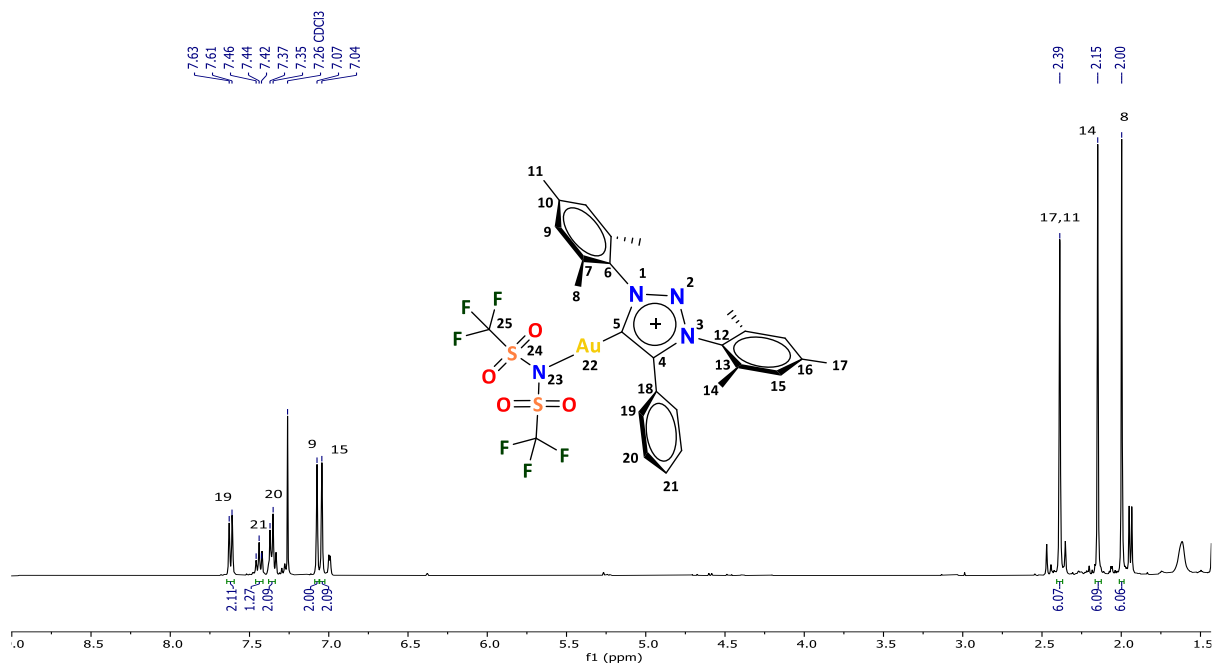


Figura 22. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **2a'** en CDCl₃.

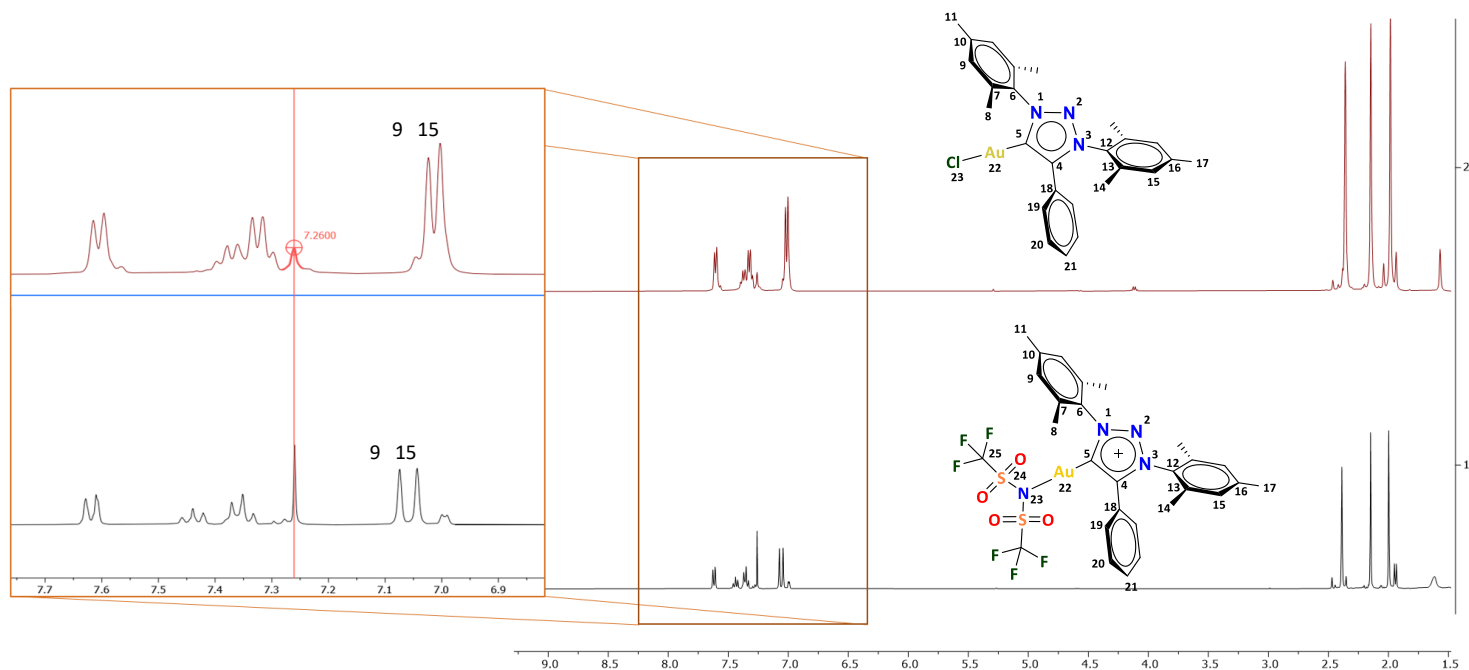


Figura 23. Comparación entre el espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **2a** y **2a'** en CDCl_3 .

Al comparar los espectros de ^1H (Figura 23) de los complejos **2a** y **2a'**, se pueden observar cambios significativos en los desplazamientos. Por ejemplo, la señal del H21 se desplaza a frecuencias altas en 7.44 ppm; lo mismo ocurre para las señales de los protones H9 y H15 que se desplazan a frecuencias mayores de 7.07 y 7.04 ppm respectivamente. Adicionalmente, existe un desdoblamiento importante en esas señales para lo cual se pueden distinguir mejor (mayor resolución). Obtener el espectro de ^1H no es suficiente para confirmar la obtención del complejo **2a'** por lo que fue indispensable asignarlo por RMN de ^{13}C . En el espectro de ^{13}C (Figura 24), se observa una nueva señal en 120.9 ppm que pertenece al C25 del fragmento CF_3 , cabe mencionar que esta señal tiene que ser cuádruple, sin embargo, se puede decir

que hizo falta tiempo de análisis para poder observarla, en las señales restantes se puede observar un cambio en los desplazamientos y en algunas señales hay desdoblamientos por ejemplo, en la zona alifática la señal para los CH₃ de los mesitilenos (C11 y C17) en el compuesto **2a** una señal corresponde para ambos carbonos, sin embargo en el **2a'** cada C posee diferente ambiente químico por lo que se observan dos señales (21.4 y 21.3 ppm), cabe mencionar que también se observa la señal perteneciente al carbono carbénico, C5, en 159.2 ppm para el complejo MIC-Au-Cl (**2a**), mientras que para el complejo MIC-Au-NTf₂ (**2a'**) aparece en 153.5 ppm.

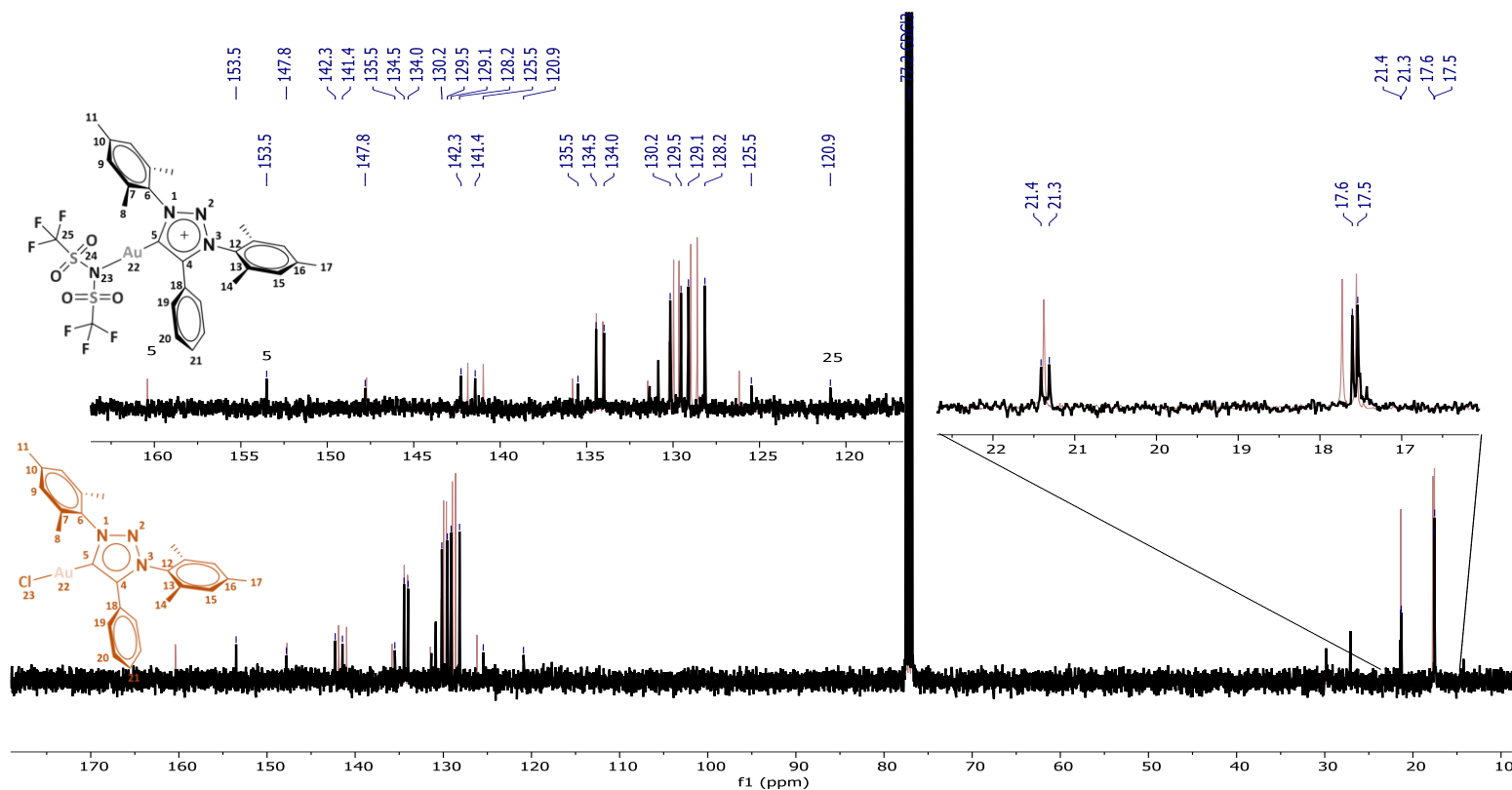


Figura 24. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz) del compuesto **2a** (color naranja) y **2a'** (color negro) en CDCl₃.

5. CONCLUSIONES

Se prepararon las sales de triazolio **1a-1c** mediante una cicloadición dipolar 1,3 entre un alquino terminal y un triazeno obteniendo buenos rendimientos, dichas sales se emplearon para la obtención de complejos de oro tipo NHC-Au-Cl con rendimientos de buenos a moderados.

Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía de resonancia nuclear de ^1H y ^{13}C . Para la asignación de forma inequívoca de las diferentes señales en la RMN, se empleó la espectroscopia en 2D, HSQC para un enlace C-H y HMBC para dos o tres enlaces C-H. Adicionalmente en el caso del compuesto **2a**, se llevó a cabo la caracterización por difracción de rayos X de monocristal.

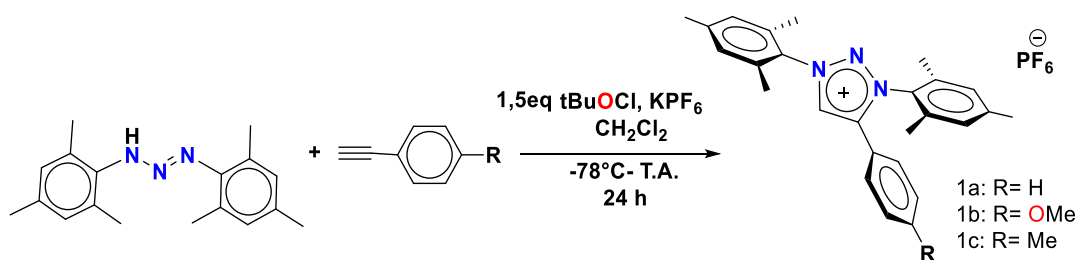
Con la finalidad de aumentar la reactividad de los complejos de oro, se hizo un intercambio de ligante Cl por la NTf_2 . A pesar de que el intercambio de ligante fue exitoso, los complejos MIC-Au(NTf_2) resultaron muy reactivos ya que después de cierto tiempo tienden a descomponerse inclusive en estado sólido. Una posible solución para poder emplear este tipo de complejos en catálisis es, una vez obtenido el complejo tipo MIC-Au- NTf_2 debería ser empleado inmediatamente en catálisis. Es relevante mencionar que este tipo de complejos podrían tener una alta actividad catalítica en procesos tales como la hidrohidrazinación de alquinos.⁴²

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Las síntesis de los diversos complejos se llevaron a cabo a través de las técnicas de Schlenk, el cual implica el uso de atmosfera de nitrógeno. Los disolventes empleados se secaron por métodos estandarizados (THF con Na/benzofenona, DCM con CaH_2). Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ se obtuvieron en el equipo Bruker de 400 MHz a temperatura ambiente, utilizando como disolvente CDCl_3 marca Sigma Aldrich (se usó tal y como se recibió). Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ están referenciados con respecto a la señal residual del solvente deuterado, CDCl_3 . Los espectros de IR fueron obtenidos en un Perkin-Elmer GX ATR-FT-IR, mientras que para las difracciones de rayos X obtenidos fueron con un difractómetro Agilent Gemini usando radiación Mo Ka ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Los datos se integraron, escalaron, ordenaron y promediaron utilizando el paquete de software CrysAlisPro. Las estructuras se resolvieron utilizando métodos directos, utilizando SHELXT, y se refinaron mediante mínimos cuadrados de matriz completa contra F^2 .

6.1 SÍNTESIS GENERAL DE LAS SALES DE TRIAZOLIO

Para la obtención de las sales se llevó a cabo mediante dos etapas: 1- La preparación del reactivo de Grignard adaptando el proceso de Knochel seguido de la adición de un azida para la formación del 1,3-triazeno. Como segunda etapa, fue una cicloadición 1,3 dipolar entre 1,3-triazeno y derivados de alquinos, la ventaja de este método es la generación de sales de triazolio sin la necesidad de hacer una metilación, cabe mencionar que de esta manera se puede lograr una mayor protección estérica en la posición 1,3,4 del heterociclo (Esquema 11).



Esquema 11. Síntesis general de las sales de triazolio precursoras de carbenos mesoiónicos.

6.1.1 HEXAFLUOROFOSFATO DE 1,3-BIS(2,4,6-TRIMETILFENIL)-4-FENIL-1H-1,2,3-TRIAZOLIO (1a)

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno y en un baño de acetona/N₂ líquido (-78°C), se suspendió triazeno (520 mg, 1.85 mmol), hexafluorofosfato de potasio, KPF₆ (508 mg, 2.76 mmol) y fenilacetileno (0.26 mL, 2.37 mmol) en 7 mL de DCM. Posteriormente se adicionó hipoclorito de *terc*-butilo (0.31 mL, 2.76mmol) y se dejó en agitación por 24 h bajo oscuridad a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción, el contenido se filtró mediante cánula y el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El sólido resultante se lavó con Et₂O hasta obtener un sólido blanquecino (1a) con un rendimiento de 88% (975 mg). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) = 9.06 (s, 1H, CH_{triazolium}), 7.49-7.51 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.48-7.39 (m, 4H, CH_{Ar}), 7.12 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.11 (s, 2H, CH_{Ar}), 2.42 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.39 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.18 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.03z (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ(ppm)= 145.0 (C_{Ar}), 143.5 (C_{Ar}), 143.1 (C_{Ar}), 134.5 (C_{tz}), 134.1 (C_{Ar}), 132.6 (CH_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 131.0 (C_{Ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 130.2 (CH_{tz}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 121.2 (C_{Ar}), 21.8 (ArCH₃), 21.4 (ArCH₃), 17.5 (ArCH₃), 17.3 (ArCH₃).

6.1.2 HEXAFLUOROFOSFATO DE 1,3-BIS(2,4,6-TRIMETILFENIL)-4-METOXIFENIL-1H-1,2,3-TRIAZOLIO (1b)

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno y en un baño de acetona/N₂ líquido (-78°C), se suspendió triazeno (350 mg, 1.24 mmol), hexafluorofosfato de potasio, KPF₆ (342 mg, 1.86 mmol) y 4-etinilanol (213 mg, 1.61 mmol) en 5 mL de DCM. Posteriormente se adicionó hipoclorito de *terc*-butilo (0.21 mL, 1.86mmol) y se dejó en agitación por 24 h bajo oscuridad a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción, el contenido se filtró mediante cánula y el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El sólido resultante se lavó con Et₂O hasta obtener un sólido amarillo (2a) con un rendimiento de 85% (587 mg). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ(ppm) = 8.93 (s, 1H, CH_{triazolio}), 7.38 (d, J = 8.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.13 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.09 (s, 2H, CH_{Ar}), 6.91 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.79 (s, 3H, O-CH₃), 2.40 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.40 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.17 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.02 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H}

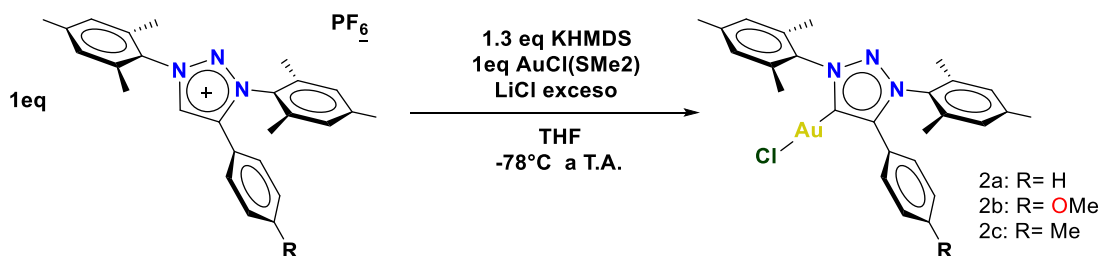
RMN (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 162.8$ (OC_{Ar}), 145.0 (C_{Ar}), 143.5 (C_{Ar}), 142.9 (C_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 130.3 (CH_{tz}), 130.1 (CH_{Ar}), 129.8 (CH_{Ar}), 115.5 (CH_{Ar}), 113.3 (C_{Ar}), 55.7 (OCH_3), 21.4 (ArCH_3), 21.4 (ArCH_3), 17.4 (ArCH_3), 17.2 (ArCH_3).

6.1.3 HEXAFLUOROFOSFATO DE 1,3-BIS(2,4,6-TRIMETILFENIL)-4-METILFENIL-1H-1,2,3-TRIAZOLIO (1c)

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y en un baño de acetona/ N_2 líquido (-78°C), se suspendió triazeno (400 mg, 1.42 mmol), hexafluorofosfato de potasio, KPF_6 (392 mg, 2.13 mmol) y 4-etinitolueno (214 mg, 2.13 mmol) en 5 mL de DCM. Posteriormente se adicionó hipoclorito de terc-butilo (0.24 mL, 2.13 mmol) y se dejó en agitación por 24 h bajo oscuridad a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción, el contenido se filtró mediante cánula y el filtrado se evaporó bajo presión reducida. El sólido resultante se lavó con Et_2O hasta obtener un sólido amarillo con un rendimiento de 87%. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm}) = 9.05$ (s, 1H, $\text{CH}_{\text{triazolio}}$), 7.34 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H CH_{Ar}), 7.12 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.10 (s, 2H, CH_{Ar}), 2.42 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.39 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.35 (s, 3H, Ar-CH_3), 2.18 (s, 6H, Ar-CH_3), 2.02 (s, 6H, Ar-CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN(CDCl_3 , 101 MHz): $\delta(\text{ppm}) = 145.2$ (C_{Ar}), 143.5 (C_{Ar}), 143.4 (C_{Ar}), 143.0 (C_{Ar}), 134.6 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 131.4 (C_{Ar}), 130.8 (CH_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 130.6 (CH_{Ar}), 130.4 (CH_{tz}), 130.2 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 118.5 (C_{Ar}), 21.6 (ArCH_3), 21.5 (ArCH_3), 21.4 (ArCH_3), 17.5 (ArCH_3), 17.3 (ArCH_3).

6.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE ORO TIPO MIC-Au-Cl

La síntesis de los complejos de oro se hizo mediante la mezcla de la sal de triazolio correspondiente, una base (KHMDs) y la fuente de oro $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ con exceso de LiCl para desplazar el equilibrio y obtener el complejo mono-carbeno en mayor cantidad. La generación del carbeno in-situ se lleva a cabo a -78°C , posterior a esto se hace la metalación, obteniendo los complejos MIC-Au-Cl (Esquema 12).



Esquema 12. Síntesis general de los complejos de oro tipo **MIC-Au-Cl**.

6.2.1 COMPLEJO MIC-Au-Cl (2a)

El compuesto **1a** (40mg, 0.076 mmol), KHMDS (19.7 mg, 0.099 mmol) y AuCl(SMe₂) (22.4 mg, 0.076mmol) fueron cargados en un matraz Schlenk a -78°C. Posteriormente se adicionaron 7 mL de THF y la mezcla de reacción se dejó en agitación constante bajo oscuridad. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió en DCM (3mL) y se filtró por celita, se redujo el volumen a 1 mL aproximadamente y se precipitó con la adición de un exceso de hexano. El precipitado se filtró y se secó dando como producto un sólido ligeramente amarillo con un rendimiento de 81% (37.8 mg). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm)= 7.61 (d, J = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.37 (m, 1H, CH_{Ar}), 7.31 (d, J = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.02 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.00 (s, 2H, CH_{Ar}), 2.36 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.15 (s, 6H, Ar-CH₃), 1.98 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ(ppm)= 160.4 (C_{carbenico}), 147.7 (C_{Ar}), 141.9 (C_{Ar}), 141.0 (C_{Ar}), 135.8 (C_{Ar}), 134.4 (C_{tz}), 134.1 (C_{Ar}), 131.5 (C_{Ar}), 130.2 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.6 (CH_{Ar}), 126.2 (C_{Ar}), 21.4 (ArCH₃), 17.7 (ArCH₃), 17.6 (ArCH₃).

6.2.2 COMPLEJO MIC-Au-Cl (2b)

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno, se colocó el compuesto **1b** (40 mg, 0.072 mmol), KHMDS (18.7 mg, 0.094 mmol) y AuCl(SMe₂) (21.2 mg, 0.72 mmol) en 7mL de THF a -78°C bajo oscuridad. La mezcla de reacción se dejó por 24 con agitación constante, una vez transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió en DCM (5mL) y se

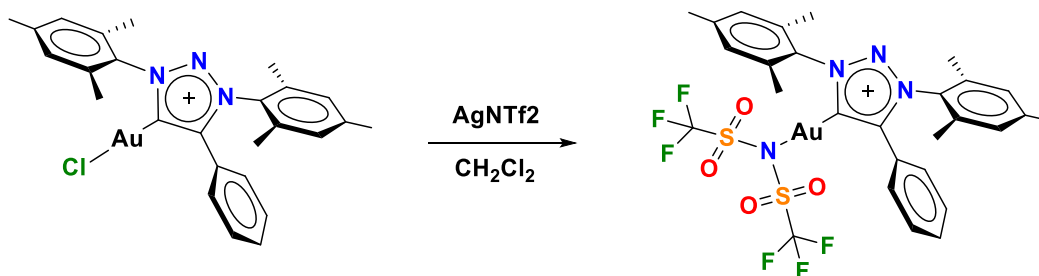
filtró por celita, se redujo el volumen de DCM a 1 mL y se precipitó con la adición de 7 mL de hexano. El sólido se filtró y se secó al vacío dando como producto un sólido ligeramente amarillo con un rendimiento de 78%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})= 7.55$ (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.01 (s, 4H, CH_{Ar}), 6.83 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 3.79 (s, 3H, O- CH_3), 2.36 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.14 (s, 6H, Ar- CH_3), 1.98 (s, 6H Ar- CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta(\text{ppm})= 161.0$ (O_{Car}), 159.7 ($\text{C}_{\text{carbenico}}$), 147.6 (C_{Ar}), 141.8 (C_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 134.4 (C_{Ar}), 134.1 (C_{tz}), 131.5 (C_{Ar}), 130.1 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 118.3 (CH_{Ar}), 114.4 (C_{Ar}), 55.5 (OCH_3), 21.4 (Ar CH_3), 17.7 (Ar CH_3), 17.5 (Ar CH_3).

6.2.3 COMPLEJO MIC-Au-Cl (2c)

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó el compuesto **1c** (50 mg, 0.092 mmol), KHMDs (22.3 mg, 0.112 mmol) y $\text{AuCl}(\text{SMe}_2)$ (27.1 mg, 0.092 mmol) en 7 mL de THF a -78°C bajo oscuridad. La mezcla de reacción se dejó por 24 con agitación constante, una vez transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió con DCM (5 mL) y se filtró por celita, se redujo el volumen de DCM a 1 mL y se precipitó con la adición de 7 mL de hexano. El sólido se filtró y se secó al vacío dando como producto un sólido amarillo con un rendimiento de 75%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta(\text{ppm})= 7.49$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.02 (s, 2H, CH_{Ar}), 7.00 (s, 2H, CH_{Ar}), 2.36 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.32 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.14 (s, 6H, Ar- CH_3), 1.98 (s, 6H, Ar- CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 101 MHz): $\delta(\text{ppm})= 160.1$ ($\text{C}_{\text{carbenico}}$), 147.9 (C_{Ar}), 141.8 (C_{Ar}), 140.9 (C_{Ar}), 140.5 (C_{Ar}), 135.8 (C_{Ar}), 134.4 (C_{tz}), 134.1 (C_{Ar}), 131.5 (CH_{Ar}), 129.9 (CH_{Ar}), 129.7 (CH_{Ar}), 129.6 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 123.2 (C_{Ar}), 21.5 (Ar CH_3), 21.4 (Ar CH_3), 17.7 (Ar CH_3), 17.5 (Ar CH_3).

6.3 PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE ORO TIPO MIC-Au-NTf₂

Con la finalidad de generar catalizadores y aumentar la reactividad de estos, se decidió realizar la funcionalización de los complejos de MIC-Au-Cl sustituyendo el Cl por una amina, NTf₂, utilizando el complejo de AgNTf₂ como precursor.

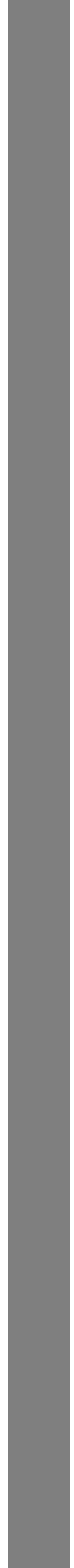


Esquema 13. Síntesis de complejos de oro tipo MIC-Au-NTf₂.

6.3.1 COMPLEJO MIC-Au-NTF₂ (2a')

La funcionalización de los complejos de oro, se realizó mediante un intercambio de ligante entre los complejos de tipo MIC-AuCl y un complejo de plata (precursor de la NTf₂). En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se colocó el compuesto **2a** (25 mg, 0.092 mmol) y AgNTf₂ (mg, mmol) en diclorometano seco. La mezcla de reacción se dejó por 1 hora en agitación constante a temperatura ambiente, observando la aparición de un precipitado blanco (AgCl). Una vez terminado el tiempo de reacción, el crudo se filtró mediante cánula y se secó al vacío resultando un producto sólido de coloración blanco con un rendimiento de 86%. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ(ppm)= 7.62 (d, J = 7.1 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.44 (t, J = 6.8 Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.36 (d, J = 7.8 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.07 (s, 2H), 7.04 (s, 2H, CH_{Ar}), 2.39 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.15 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.00 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 101 MHz): δ(ppm)= 153.4 (C_{carbenico}), 147.7 (C_{Ar}), 142.1 (C_{Ar}), 141.3 (C_{Ar}), 134.3 (C_{Ar}), 133.9 (C_{tz}), 130.7 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 129.4 (CH_{Ar}), 129.0 (CH_{Ar}), 128.0 (CH_{Ar}), 125.3 (C_{Ar}), 120.8 (CF₃), 26.9 (ArCH₃), 21.3 (ArCH₃), 21.2 (ArCH₃), 17.5 (ArCH₃), 17.4 (ArCH₃).

Capítulo 2



1. INTRODUCCIÓN

1.1 ZWITTERIÓN

Un compuesto llamado zwitterión también es conocido como ión dipolar; este tipo de moléculas contienen un número igual de grupos funcionales cargados positiva y negativamente. Los zwitteriones son principalmente eléctricamente neutros, lo que significa que su carga formal es cero. En soluciones acuosas, los zwitteriones pueden existir en un estado de equilibrio con sus moléculas originales, donde se intercambian entre las dos formas.⁴³

Ejemplos de los zwitteriones se pueden encontrar en los aminoácidos ya que, al disolverse en una solución, pueden sufrir una reacción de equilibrio que producen los zwitteriones. Si bien este tipo de moléculas están en equilibrio, existen excepciones. Las betaínas son un tipo de zwitterión que no puede ionizarse a una forma totalmente neutra, particularmente cuando la carga positiva se encuentra en un grupo de amonio cuaternario, las moléculas que contienen un grupo fosfonio y carboxilato no pueden sufrir isomerización. Los zwitteriones tienen propiedades diferentes debido a la estructura y la combinación de iones cargados positiva y negativamente.

Según la IUPAC para la nomenclatura, la distinción entre zwitteriones y la molécula cargada llamada betaína es sutil. La betaína es una clase particular de zwitterión que posee un ión *onium* que no contiene hidrógeno. Estos dos términos suelen considerarse equivalentes, lo que genera confusión a la hora de buscar documentos¹⁴.

En el capítulo anterior se habló sobre las aplicaciones de los carbenos como ligantes **(A)** ya que se han convertido en ligantes ubicuos desde el descubrimiento realizado por Arduengo⁸ y Bertrand⁴⁴, Debido a su capacidad de donación σ , actualmente los NHC se emplean comúnmente como ligantes auxiliares no solo para metales de transición, sino también como nucleófilos eficientes **(B)**.⁴⁵

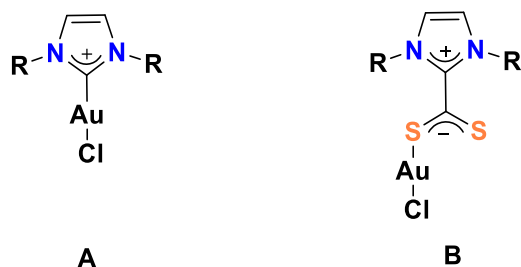


Figura 25. Representación de las diferentes aplicaciones de los NHC.⁴⁵

Se ha demostrado que los carbenos N-Heterocíclicos forman betaínas estables, una variedad de heteroalenos y alenos. Delaude sintetizó una serie de betaínas basadas en NHC donde los heteroalenos contienen disulfuro de carbono (**C**), dióxido de carbono (**D**), isotiocianatos (**E**) y carboxilatos (**F**) (Figura 26).⁴⁶

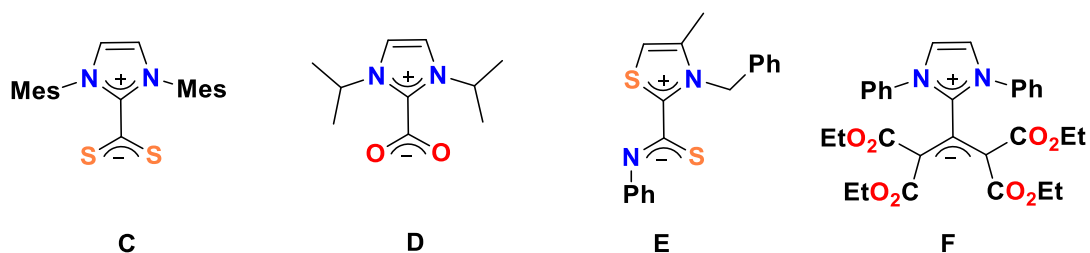
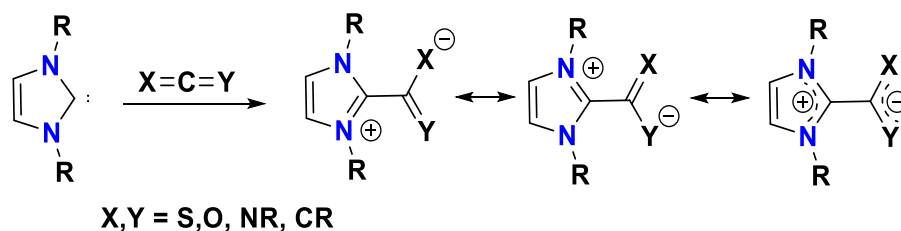


Figura 26. Betaínas NHC con diferentes heteroalenos.⁴⁶

2. ANTECEDENTES

2.1 LIGANTES ZWITTERIÓNICOS TIPO NHC-CS₂

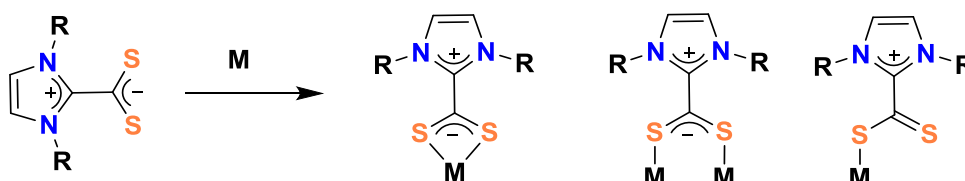
Durante los últimos 25 años, los NHCs han surgido como potentes organocatalizadores nucleofílicos en síntesis orgánica y polímeros.^{47,48} Estos también pueden actuar como donadores fuertes y también tienen aceptación π del metal al ligante, independientemente de si estos elementos pertenecen al grupo principal, a la familia de transición⁴⁹ o a los lantánidos y actínidos⁵⁰. Aunque la mayoría de los complejos estudiados hasta la fecha son compuestos monometálicos, en la literatura se han informado varios ejemplos de grupos de metales con ligandos NHC. En particular, los grupos carbonilo con metales de transición han despertado un gran interés.^{51,52} Debido a su alta nucleofilicidad, el NHC reacciona fácilmente con una variedad de compuestos para la preparación de iluros o productos zwitteriónicos. Entre los diversos alenos y heteroalenos que se han utilizado como sustratos en estas reacciones, el disulfuro de carbono es quizás el candidato más prometedor para generar nuevos sistemas de ligandos (Esquema 14). En estos aductos la carga positiva del zwitterión se encuentra en resonancia entre el fragmento N-C-N mientras que la carga negativa se encuentra localizada entre los átomos S-C-S.⁵³



Esquema 14. Aductos zwitteriónicos de betaína elaborados a partir de carbenos N-heterocíclicos con alenos, cetenos o heteroalenos.⁵³

En la literatura se ha reportado que las betaínas de azolio-2-ditiocarboxilato son aductos cristalinos no lábiles que forman enlaces fuertes entre M-S y que pueden exhibir una variedad diversa de modos de coordinación (Esquema 15). Además del azolio-2-ditiocarboxilato, existen otros ligandos similares incluyendo por ejemplo al

1,1-ditioolato, el ditiocarbamato ($R_2NCS_2^-$)⁵⁴ y el anión xantano ($ROCS_2^-$), o zwitteriones dialquilfosfonio-ditiocarboxilato ($R_3PCS_2^-$)⁵⁵



Esquema 15. Formación de zwitteriones NHC-CS₂ y modos de coordinación.

Si bien las propiedades químicas de los derivados tipo zwitteriónicos se han estudiado exhaustivamente a lo largo de los años, la información correspondiente a los aductos NHC-CS₂ han recibido menos atención hasta la fecha. Los primeros trabajos enfocados en esta área se remontan a la década de 1980, cuando Bohrer⁵⁶ y colaboradores mostraron que el 1,3-dimetilimidazolio-2-ditiocarboxilato (IMe-CS₂) se formó de manera estable, sin embargo, los complejos no estaban bien caracterizados. No fue hasta 2009 que la estructura molecular del complejo monometálico de rutenio-areno presentado por Delaude y sus colaboradores reveló la estructura del quelato NHC-CS₂ mediante análisis de difracción de rayos X.⁵⁷

2.2 COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DEL TIPO M-ZWITTERIÓN

En los últimos años, la química de coordinación de ligandos de ditiocarboxilato derivados de NHC se ha extendido en la preparación de diversos compuestos metálicos.

En 2009, Delaude y colaboradores informaron sobre la síntesis de complejos de Ru (II) con betaínas NHC (**G**).⁵⁸ Posteriormente, se evidenció la síntesis de otros derivados de Ru(II), Os(II) y Pd(II), en los que se confirmó el modo de coordinación κ^2 -S,S' del fragmento ditiocarboxilato.⁹ Cabe mencionar que, la preparación de complejos de Au(I) generó derivados monometálicos con un modo de coordinación κ^1 -S (**H**)⁵⁹ o compuestos bimetálicos con coordinación μ_2 - κ^1 -S, κ^1 -S' (**I**).⁵⁹ Por otro lado, la reacción con cloruro de cobre(I) da como resultado polímeros de coordinación lineal (**J**).⁶⁰

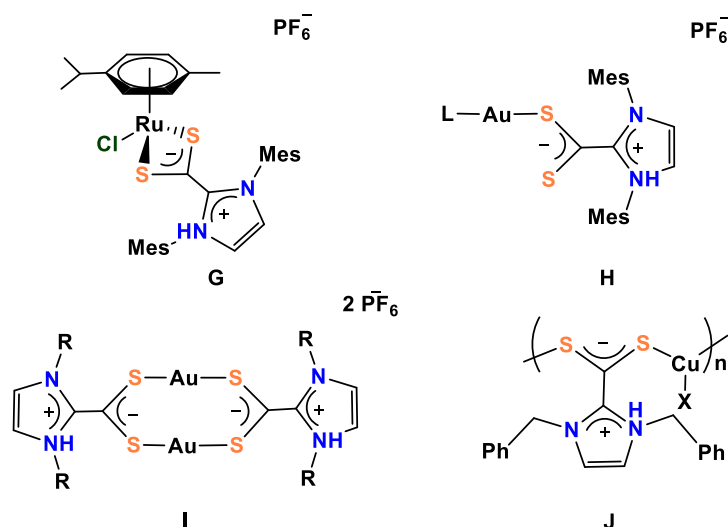


Figura 27. Ejemplos de complejos de metales de transición tardía que muestran varios modos de coordinación con ligandos del tipo NHC·CS₂.

2.3 APLICACIONES DE LOS COMPLEJOS DE Ru (II)

La hidrogenación es una de las transformaciones más importantes en la síntesis orgánica, siendo muy relevante para la producción de productos químicos y productos farmacéuticos utilizados en la academia y la industria. Aunque la hidrogenación selectiva todavía está dominada por procesos clásicos que implican la hidrogenación directa con hidrógeno molecular a altas temperaturas y presión, la hidrogenación por transferencia catalizada por metales, con donantes de hidrógeno *in situ* ha atraído mucha atención debido a su alta eficiencia, economía atómica y bajo impacto ambiental. La hidrogenación por transferencia catalítica permite la reducción de cetonas o aldehídos utilizando hidruros metálicos como intermediarios reductores. A menudo se utilizan como catalizadores varios complejos de metales de transición, como rutenio, iridio, rodio y paladio, aunque también se han publicado informes prometedores sobre hierro, cobalto y níquel.⁶¹ En 2011, Keitz y colaboradores describieron la síntesis de complejos de Ru-MIC y su aplicación en metátesis de olefinas e hidrogenación (Figura 28).⁶²

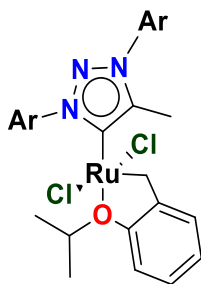


Figura 28. Complejo de carbeno mesoiónico utilizado en metátesis de olefinas.⁶²

En años recientes, Mendoza⁶³ y colaboradores reportaron la síntesis de complejos de Ir (III) soportados por heteroescorpionatos y su aplicación en reacciones de transferencia de H. Este trabajo representó una ruta alterna para reducir cetonas y aldehídos, utilizando como fuente de hidrógeno al 2-propanol y con mayor eficiencia al adicionar una base como KOH o t-BuOK.

Los complejos de Ru tienen aplicación en hidrogenaciones y metátesis de olefinas. Las metátesis de olefinas han ganado un uso generalizado como un método robusto para la formación de dobles enlaces C=C donde la clave para la eficiencia de un catalizador es su actividad y estabilidad, que se puede ajustar mediante una buena elección de los ligantes de auxiliares.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener complejos de Ru (II) conteniendo ligantes zwitteriónicos del tipo MIC-CS₂ y MIC-CSN y evaluar su utilidad como catalizadores en reacciones de transferencia de hidrógeno de aldehídos a alcoholes.

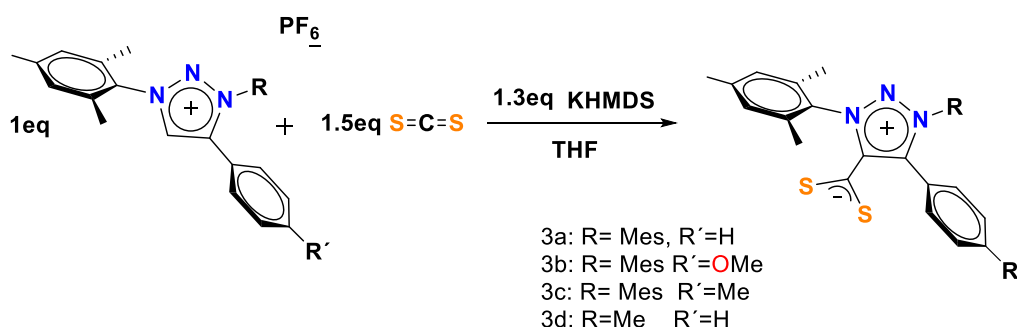
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener sales de 1,2,3-triazolio en un solo paso mediante cicloadición 1,3 dipolar utilizando triazenos y alquinos como materiales de partida.
- Realizar desprotonación in situ de las sales de triazolio en presencia de KHMDS y electrófilos adecuados (CS₂ y CSN) para obtener ligantes zwitteriónicos.
- Obtener los complejos catiónicos de Ru (II) mediante la mezcla del dímero de rutenio y las betaínas correspondientes.
- Caracterizar las sales de triazolio y los respectivos complejos de oro mediante técnicas de RMN, IR y en caso de ser posible mediante difracción de RX.
- Evaluar los complejos catiónicos de Ru (II) en reacciones de transferencia de hidrógeno de aldehídos a alcoholes.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1 ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS TIPO MIC-CS₂

Explorando la reactividad de los carbenos mesoiónicos, más allá de las aplicaciones tradicionales como ligantes, los MICs al igual que los NHCs pueden insertarse en una gran variedad de moléculas orgánicas para formar aductos estables. Debido a la alta nucleofilia que los carbenos presentan, es posible llevar a cabo su reacción con electrófilos adecuados, tales como el CS₂, obteniendo aductos zwitteriónicos como se muestra en el esquema 16.



Esquema 16. Reacción general para la síntesis de zwitteriones tipo MIC-CS₂.

La obtención de estos zwitteriones se llevó a cabo mediante la generación *in-situ* del carbeno libre el cual posteriormente fue sometido a adición del electrófilo, obteniendo los productos **3a-d** con rendimientos que oscilan desde 75 hasta un 95%. Cabe mencionar que el producto **3d** que contiene un sustituyente metilo en el N3, genera un carbeno menos estable por lo que tiende a descomponerse fácilmente, y por ende el rendimiento más bajo de la serie.

La obtención de las betaínas se confirmó mediante su análisis espectroscópico por RMN de ¹H y ¹³C. En los espectros de ¹H (Figuras 29, 31, 33, 35) se observa la desaparición de la señal simple correspondiente al H5 de la agrupación NCHC de heterociclo el cual anteriormente aparecía en 9 ppm para las cuatro sales precursoras. Las señales restantes de los productos **3a-d** presentan diferentes desplazamientos con respecto a los materiales de partida debido a que los protones experimentan diferente ambiente químico. En la figura 29 se puede observar como las señales de los protones H19, H20 y H21 se tienen un mayor desdoblamiento de

las señales (separación entre ellas) en comparación con las de la sal de partida. Adicionalmente los protones **H19**, **H20** y **H21** se desplazan a frecuencias mayores, siendo la posición *orto* y *para* las más afectadas debido a que al estar unido el CS₂ al **C5**, la densidad electrónica del **C5** se desplaza hacia los azufres dejando al **C5** con menor densidad electrónica (desprotegido). Estos factores traen consigo que los sustituyentes que están cercanos al CS₂ este se vea afectados, mientras que aquellos más lejanos al **C5** se van a frecuencias más bajas. Por ejemplo, observamos la figura 29, el **H19** (posición orto) se van a frecuencias mayores, de 7.38 a 7.49 ppm, mientras que, el **H20** se va a frecuencias menores aproximadamente de 6.95 a 6.72 ppm (posición meta). Este es el mismo caso para los **H23** y **H22** que teniendo el mismo comportamiento, se desplazan a frecuencias menores (Tabla 5).

Tabla 5. Comparación de desplazamientos de espectroscopia de RMN para ¹H entre la sal 1b (capitulo 1) y el ligante 3b.

	Señales	1a	2a
Zwitteriones tipo MIC-CS₂	¹ H δ(ppm) H19	7.38	7.49
	¹ H δ(ppm) H20	6.91	6.79
	¹ H δ(ppm) H23	3.79	3.75
	¹ H δ(ppm) H22	2.42	2.37

Con respecto a la espectroscopía de RMN de ¹³C, se observa una nueva señal aproximadamente en 225.4 ppm perteneciente al C del fragmento CS₂ confirmando así la formación de los aductos correspondientes. Para las cuatro betaínas sintetizadas (**3a-d**), las señales de carbono restantes experimentan un desplazamiento químico ligeramente diferente con respecto a los materiales de partida debido al carácter zwitteriónico de las nuevas especies.

Tabla 6. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ¹H y ¹³C para del 1b – 4b.

Compuesto	Rendimiento (%)	¹ H δ(ppm)	¹³ C δ(ppm)
2a	87	-	225.5
2b	82	-	226.1
2c	90	-	225.8
2d	75	-	224.9

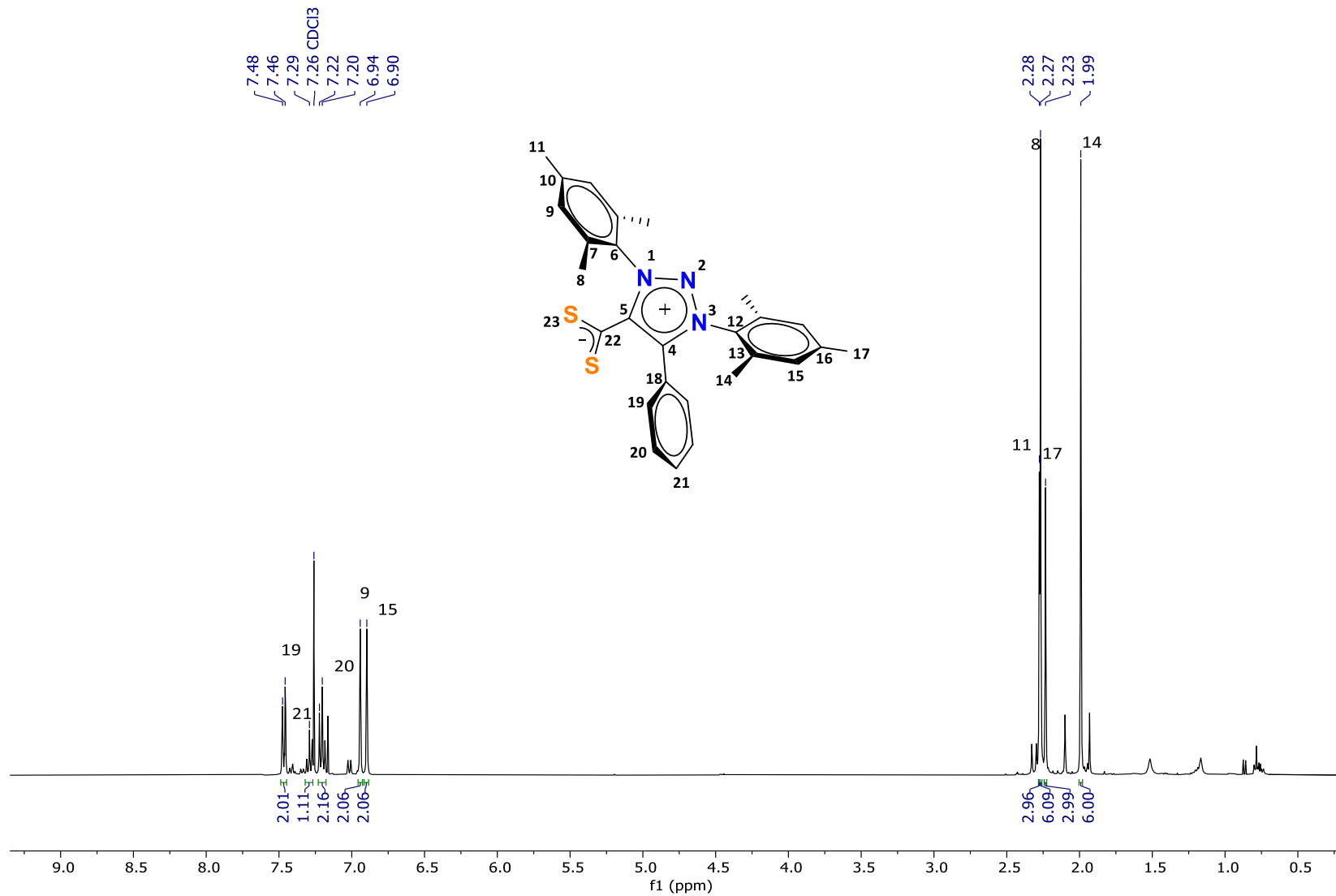


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **3a** en CDCl_3 .

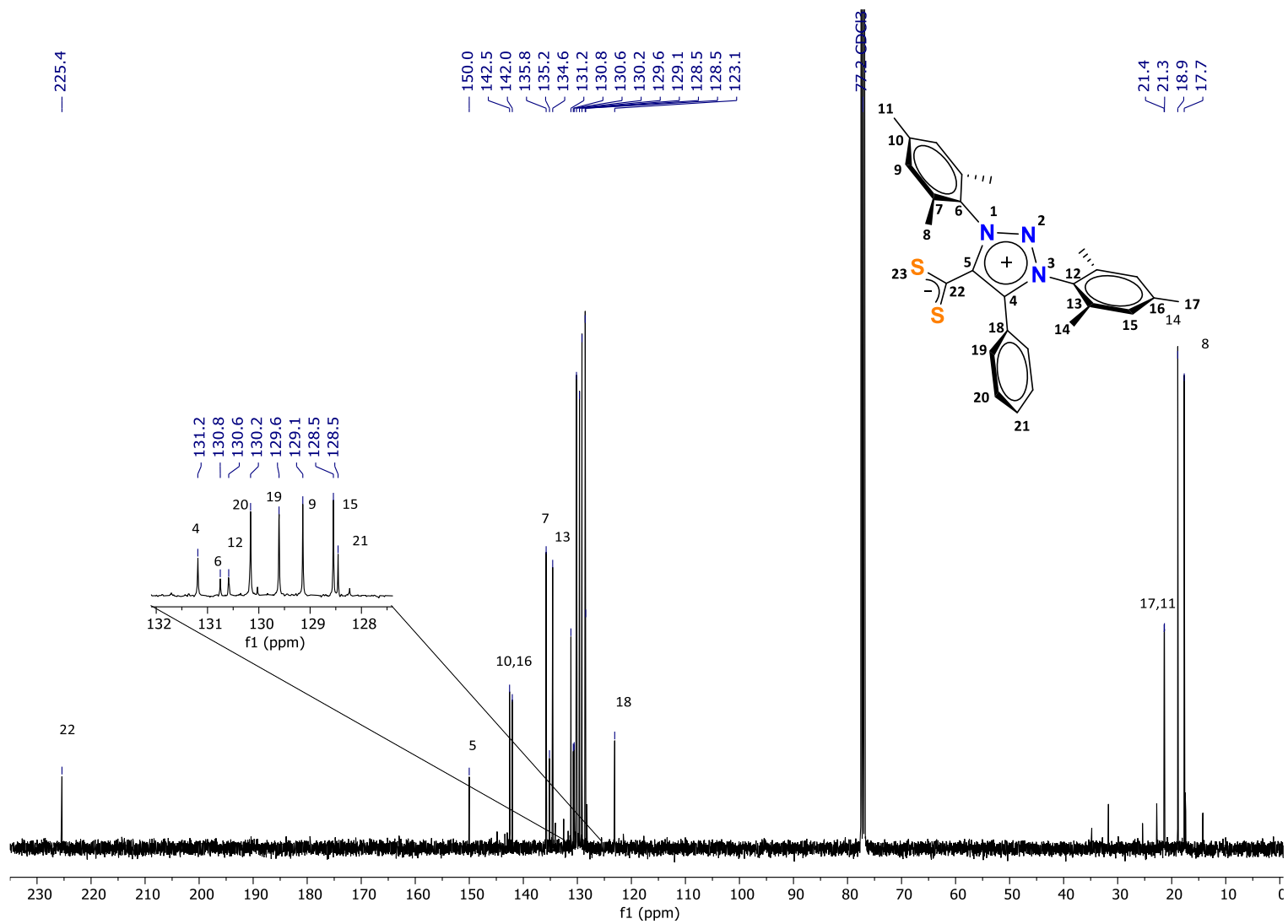


Figura 30. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **3a** en CDCl_3 .

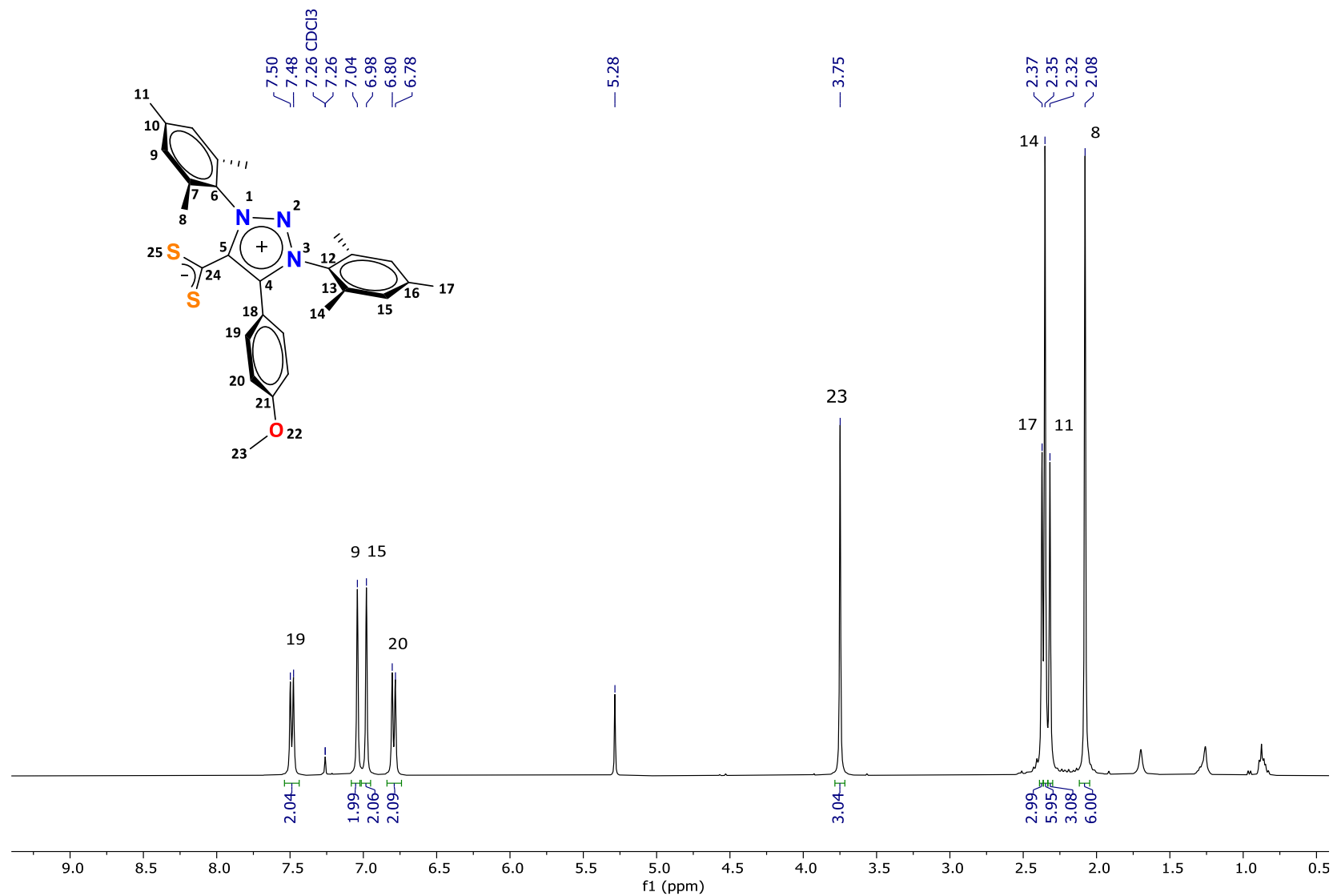


Figura 31. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **3b** en CDCl_3 .

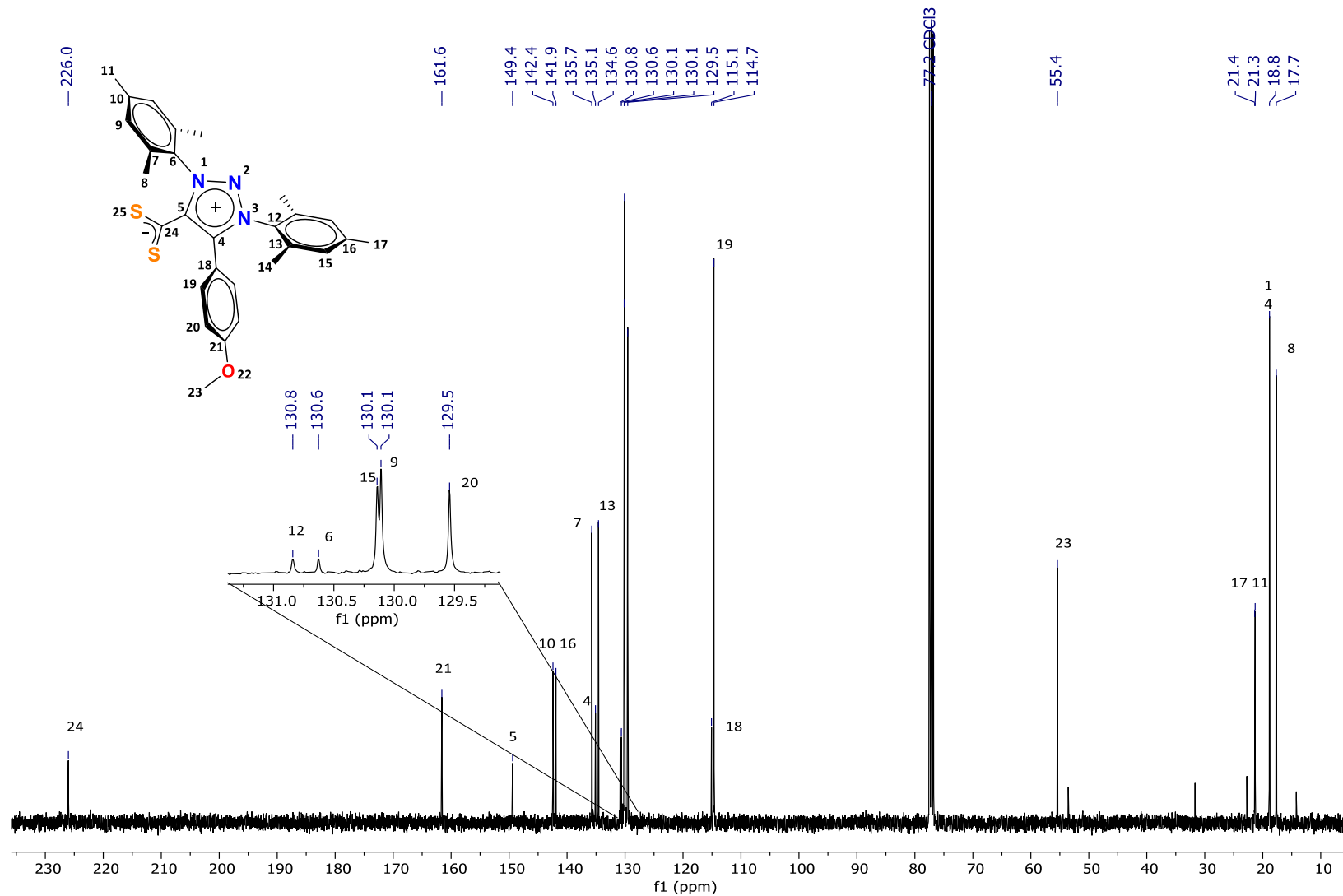


Figura 32. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **3b** en CDCl_3 .

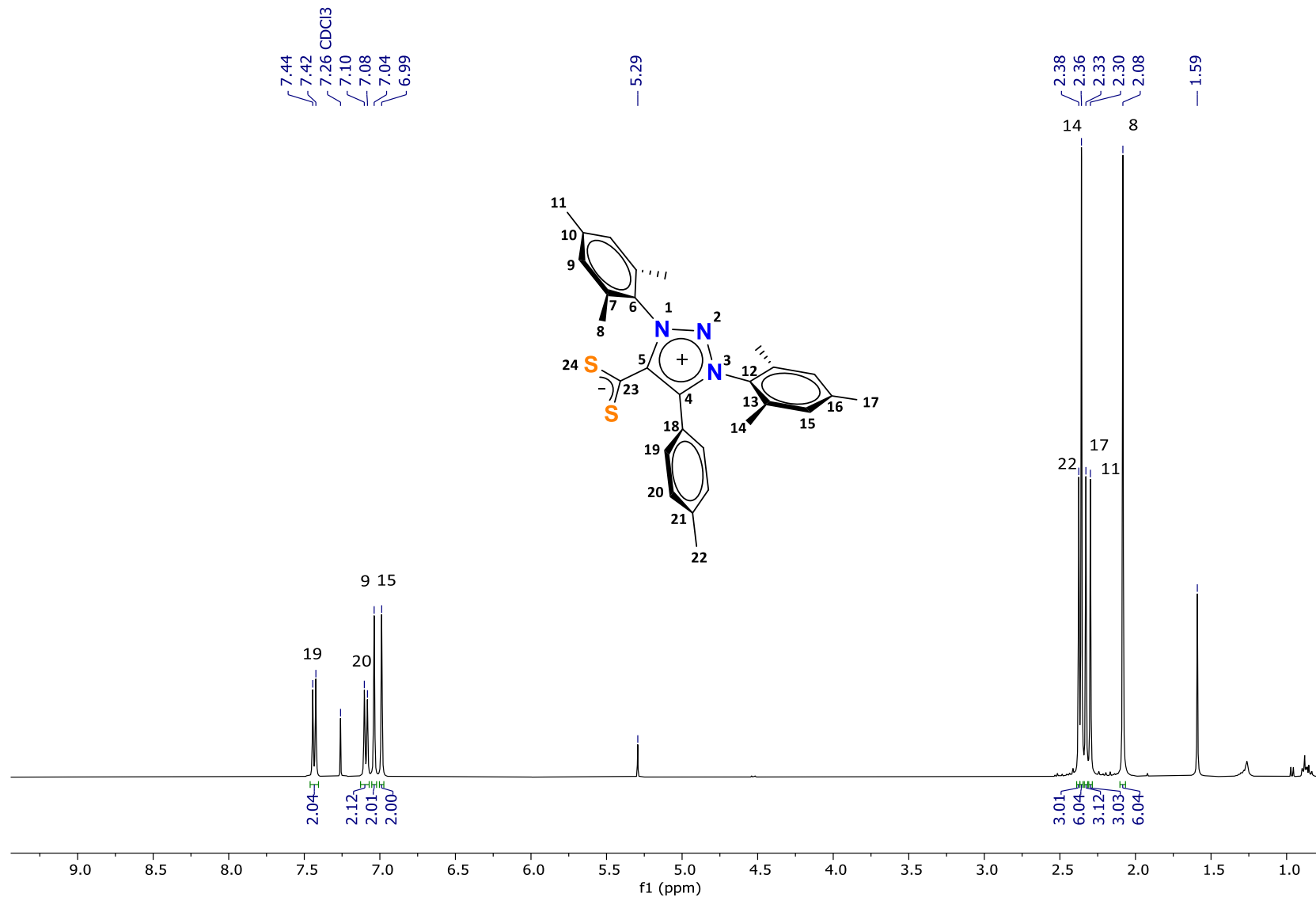


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **3c** en CDCl_3 .

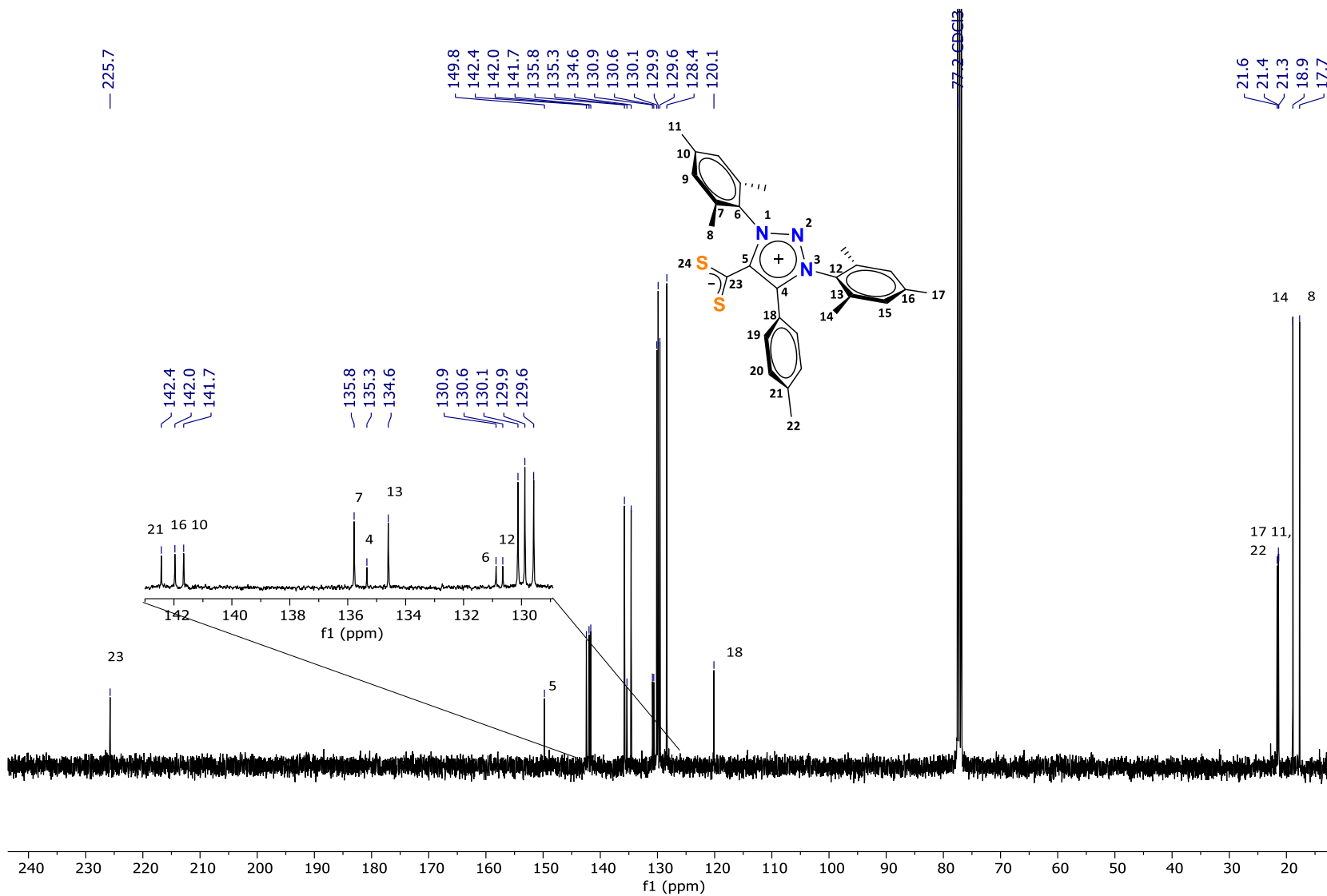


Figura 34. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **3c** en CDCl_3 .

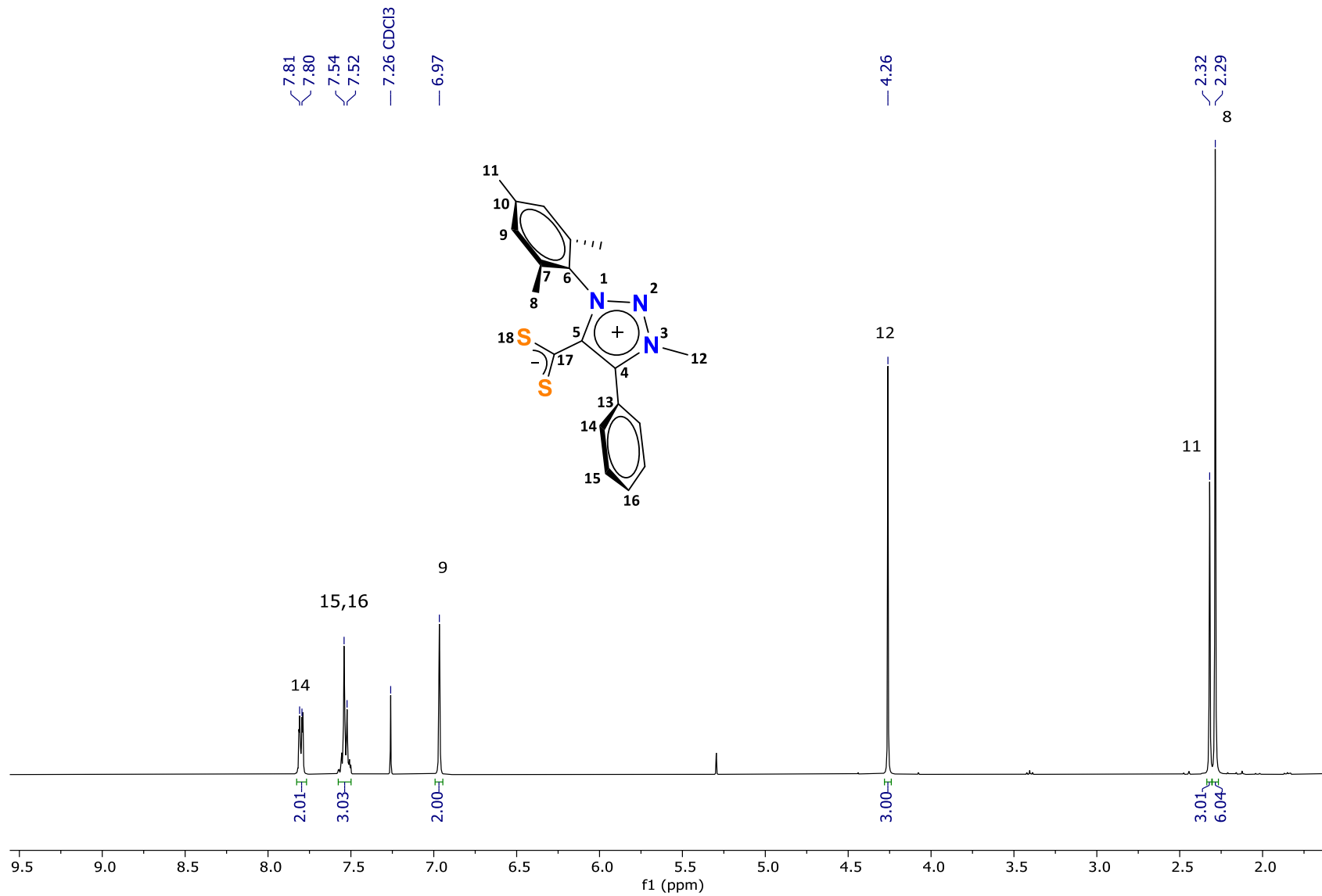


Figura 35. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **3d** en CDCl₃.

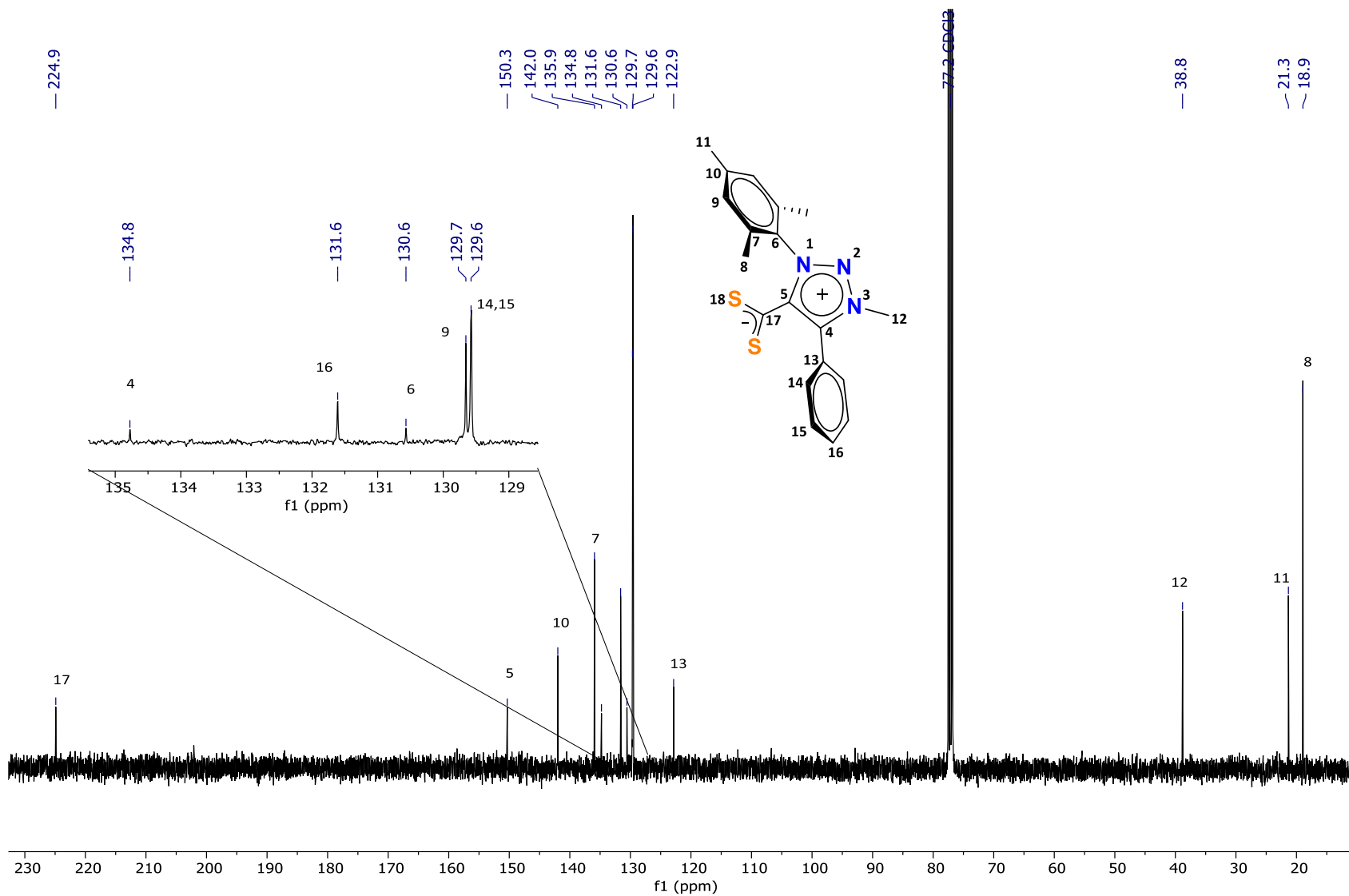


Figura 36. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **3d** en CDCl_3

El estudio por Difracción de rayos X de monocristal de los complejos **3b** y **3d** confirma el tipo de coordinación. El compuesto **3b** cristalizó en un sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $P2_1/c$. Las distancias de enlace entre C_{24} y S_{25a} es de 1.651 \AA (6) mientras que entre C_{24} y S_{25b} es de 1.659 \AA (6) (Figura 37). Debido a la mínima diferencia entre estas distancias de enlace, se puede inferir que el doble enlace se encuentra deslocalizado entre los tres átomos, $S_{25a}-C_{24}-S_{25b}$. El ángulo entre S-C-S es de 129.46° , mientras que el ángulo de torsión entre S_{25a} , C_{24} , C_5 y C_4 es de 88.38° indicando que no es coplanar, lo que era de esperarse debido a los grupos voluminosos que contiene el heterociclo (mesitilos). Otro dato a destacar es la distancia del enlace $C_{24}-C_5$ (1.489 \AA) la cual indica que este enlace no es totalmente de carácter sencillo ya que tiene una distancia menor que los enlaces C-C comunes (1.54 \AA).

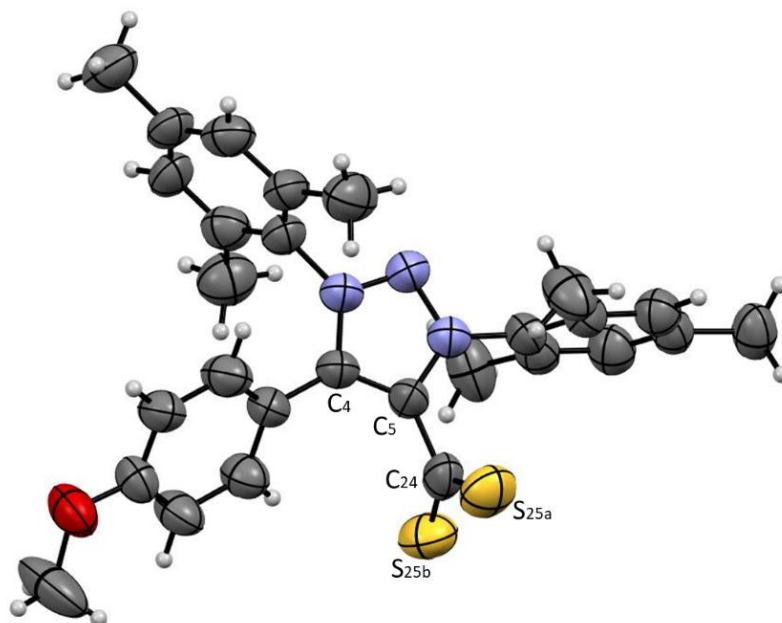


Figura 37. Estructura molecular de la betaína **3b**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.

El compuesto **3d** cristalizó en un sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $P2_1$, Figura 38. Las distancias de enlace entre C_{17} y S_{18a} es de $1.659(3) \text{ \AA}$ mientras que entre C_{17} y S_{18b} es de $1.661(3) \text{ \AA}$. De igual forma existe una mínima diferencia por lo tanto el doble enlace no se encuentra localizado, sino deslocalizado entre los

tres átomos, S-C-S. El ángulo entre S_{18a}-C₁₇-S_{18b} es de 127.61°, mientras que el ángulo de torsión entre S_{18a}, C₁₇, C₅ y C₄ es de 70.09° esto nos indica que no es coplanar, sin embargo, el ángulo es menor comparado con el derivado **3c** ya que en el N3 se tiene un metilo en lugar de un mesitilo.

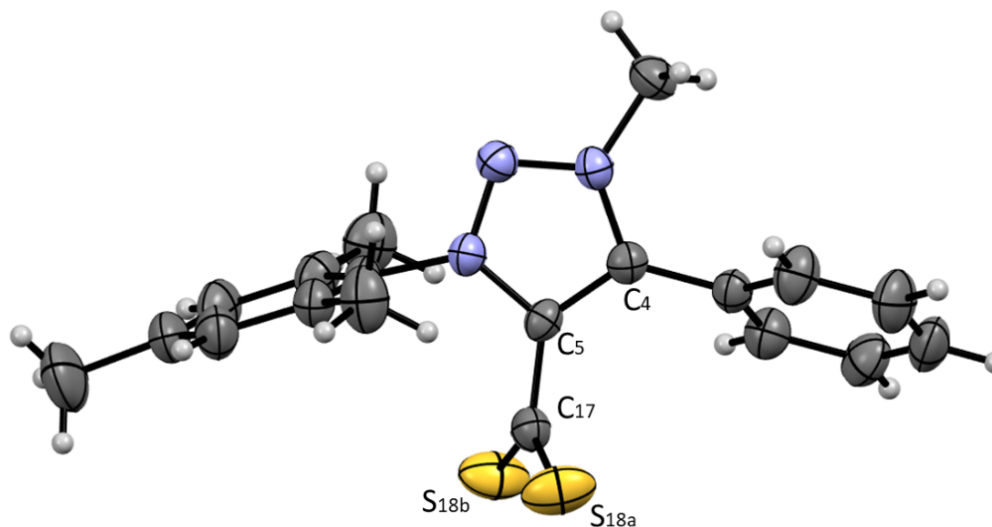
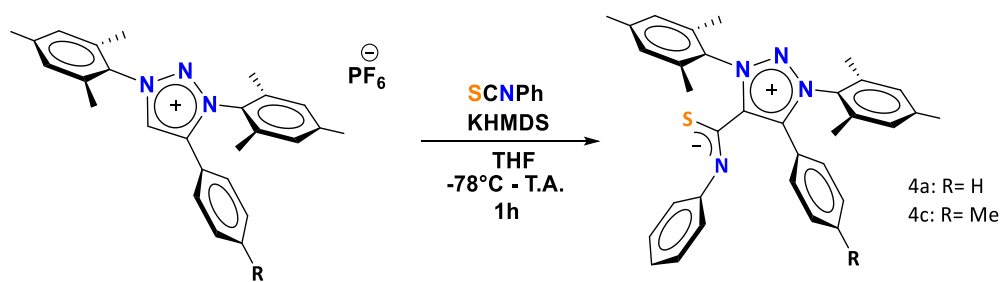


Figura 38. Estructura molecular de la betaína **3d**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.

4.2 ADUCTOS ZWITTERIÓNICOS TIPO MIC-CSN (4a y 4c)

Teniendo resultados positivos cuando se empleó el disulfuro de carbono (CS_2) como electrófilo, se decidió ver el alcance de los MIC's empleando esta vez el fenilisotiocianato como electrófilo. Con base en lo anterior se obtuvieron dos betaínas tipo MIC-CSN, mediante la generación *in-situ* del carbeno y posteriormente la adición del electrófilo SCN-Ph (Esquema 17). La betaína **4a** se obtuvo con un rendimiento de 90% mientras que la betaína **4c** con 92%. Es importante de mencionar que no se pudo obtener el aducto zwitteriónico con la sal que metilada en la posición N3, debido a la inestabilidad y rápida descomposición del carbeno libre.



Esquema 17. Síntesis general de las betaínas tipo MIC-CSNPh

La obtención de los aductos zwitteriónicos **4a** y **4c** se confirmó inicialmente mediante RMN de ^1H debido a la desaparición de la señal simple correspondiente al H5 de la agrupación NCHC de heterociclo el cual anteriormente aparecía en 9 ppm para las 2 sales sintetizadas. Esta característica es consistente con la unión del SCN al carbeno libre previamente generado. Como era de esperarse hay un aumento en el número de señales en la zona aromática debido a los protones correspondientes al grupo fenilo. Es importante señalar que si se hace un análisis entre las señales del *fenilo-NCS* y las señales del *fenilo-C4*, las señales del *fenilo-C4* aparecen a frecuencias mayores (7.3 – 7.8 ppm). Esto se debe a que se encuentran desprotegidas ya que la densidad electrónica es donada del C5 al fragmento C-NS, y por ende al tener mayor densidad entre el N-C-S, los protones del *fenilo-NCS* se encuentran protegidos y por esta razón se van a frecuencias entre 6.8 – 7.2 ppm respectivamente.

Por otra parte, en RMN ^{13}C se observa la aparición de una nueva señal aproximadamente en 168 ppm perteneciente al C del fragmento NCS (Tabla 7).

Tabla 7. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ^1H y ^{13}C para del 1b – 4b.

Compuesto	Rendimiento (%)	^1H $\delta(\text{ppm})$	^{13}C $\delta(\text{ppm})$
4a	92	-	167.8
4c	87	-	167.8

La confirmación inequívoca de la betaína MIC-SCN se logró mediante difracción de rayos X de monocristal para el compuesto **4a**. El compuesto **4a** cristalizó como un sistema cristalino triclinico y grupo espacial P-1 y su estructura molecular se muestra en la figura 39. La distancia de enlace entre C_{22} y S_{28} es de 1.694 Å (3) mientras que entre C_{22} y N es de 1.287 Å (4). El ángulo entre los átomos S-C-N es de 133.96°, mientras que el ángulo de torsión entre S_{28} , C_{22} , C_5 y C_4 es de 94.82° indicando que no es coplanar. Otro dato importante es la distancia del enlace C_{24} - C_5 siendo de 1.489 Å (3) (Figura 39).

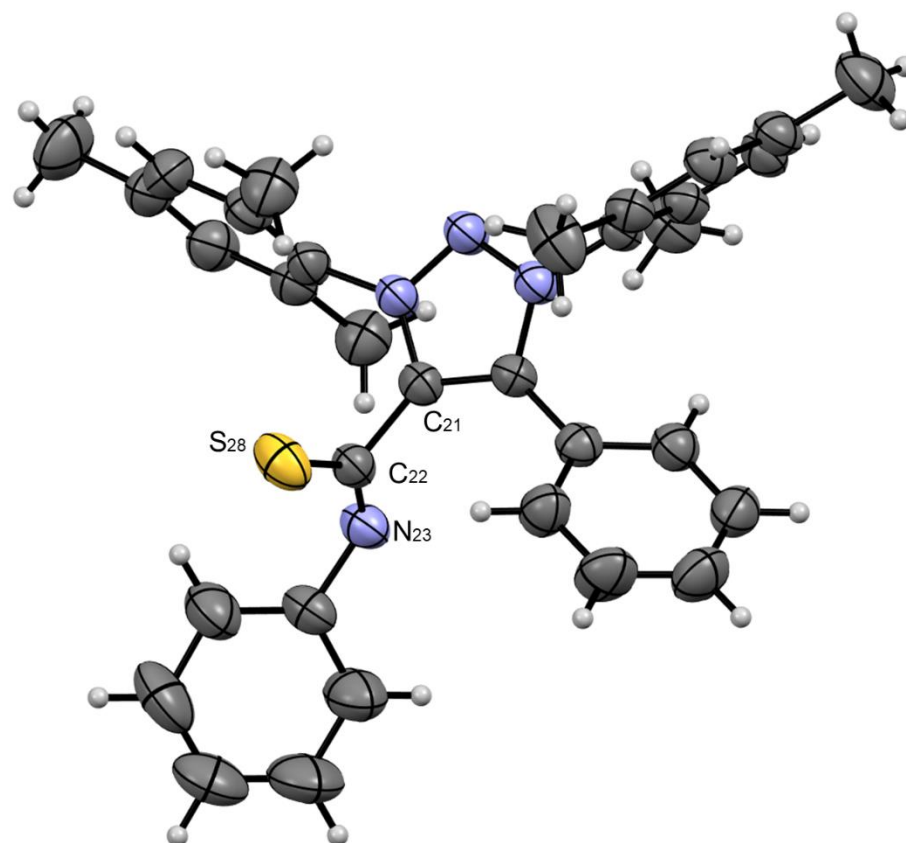


Figura 39. Estructura molecular de la betaína **4a**. Los elipsoides se muestran con una probabilidad del 50%.

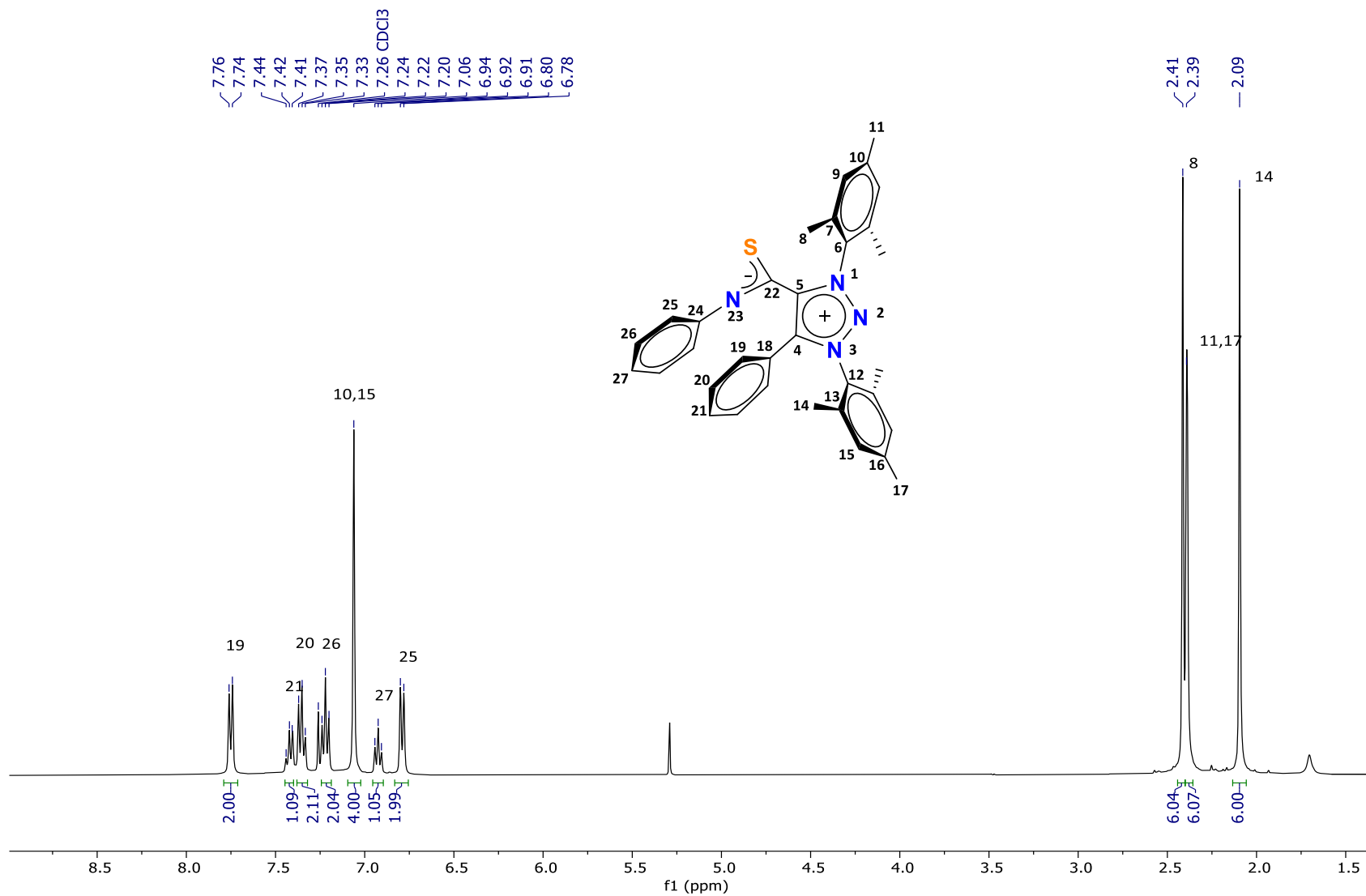


Figura 40. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **4a** en CDCl₃.

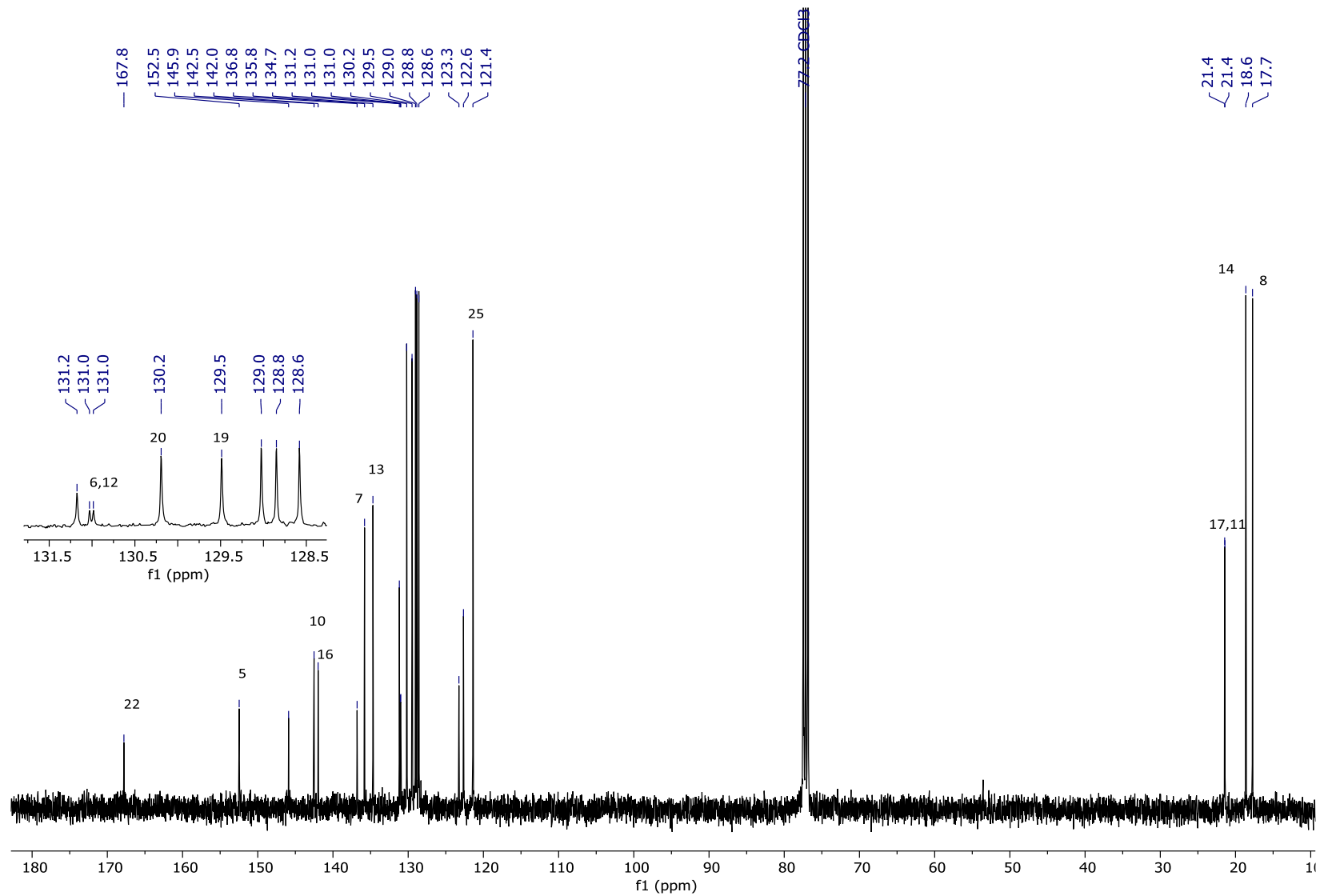


Figura 41. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **4a** en CDCl_3

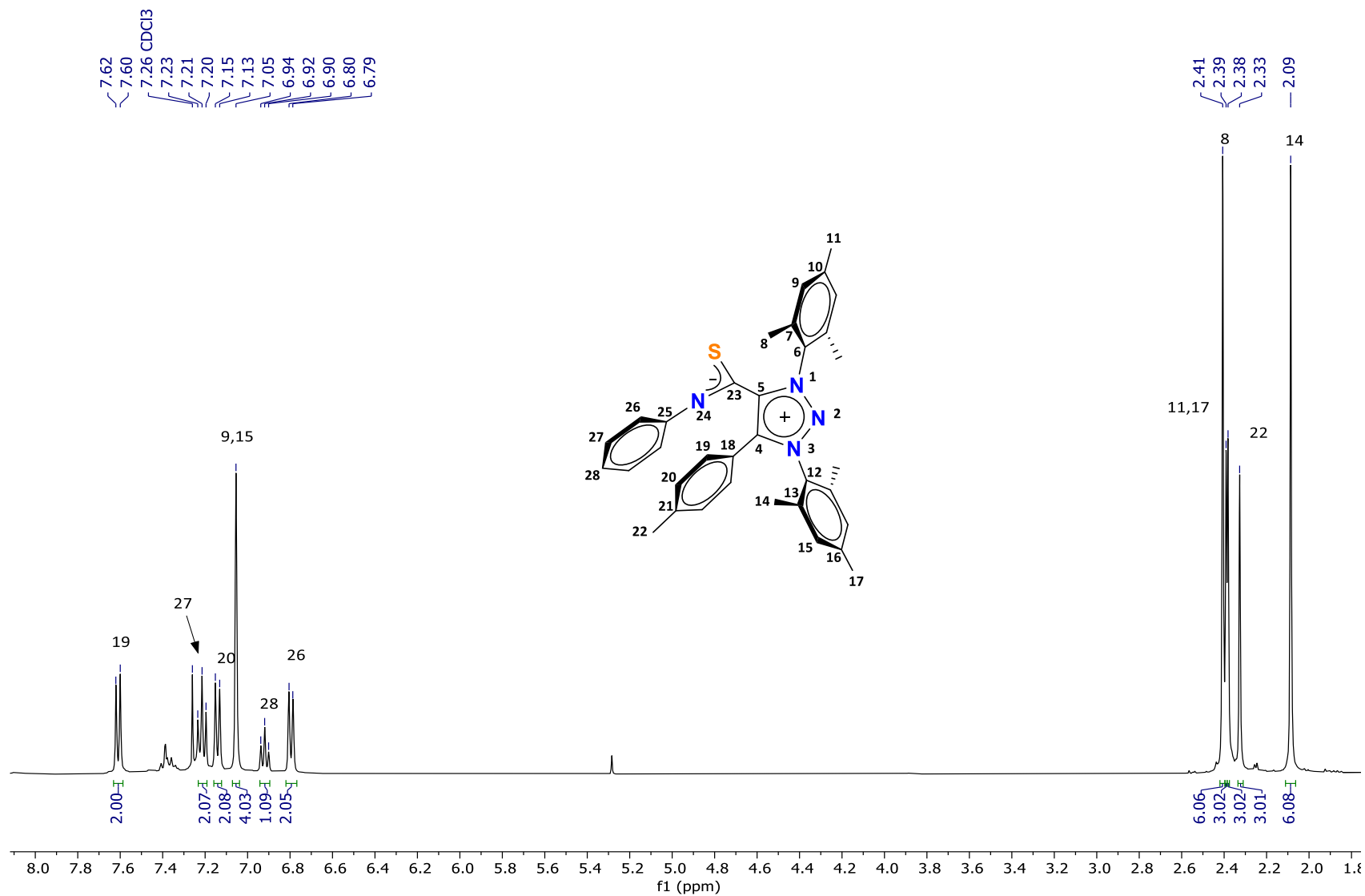


Figura 42. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **4c** en CDCl₃

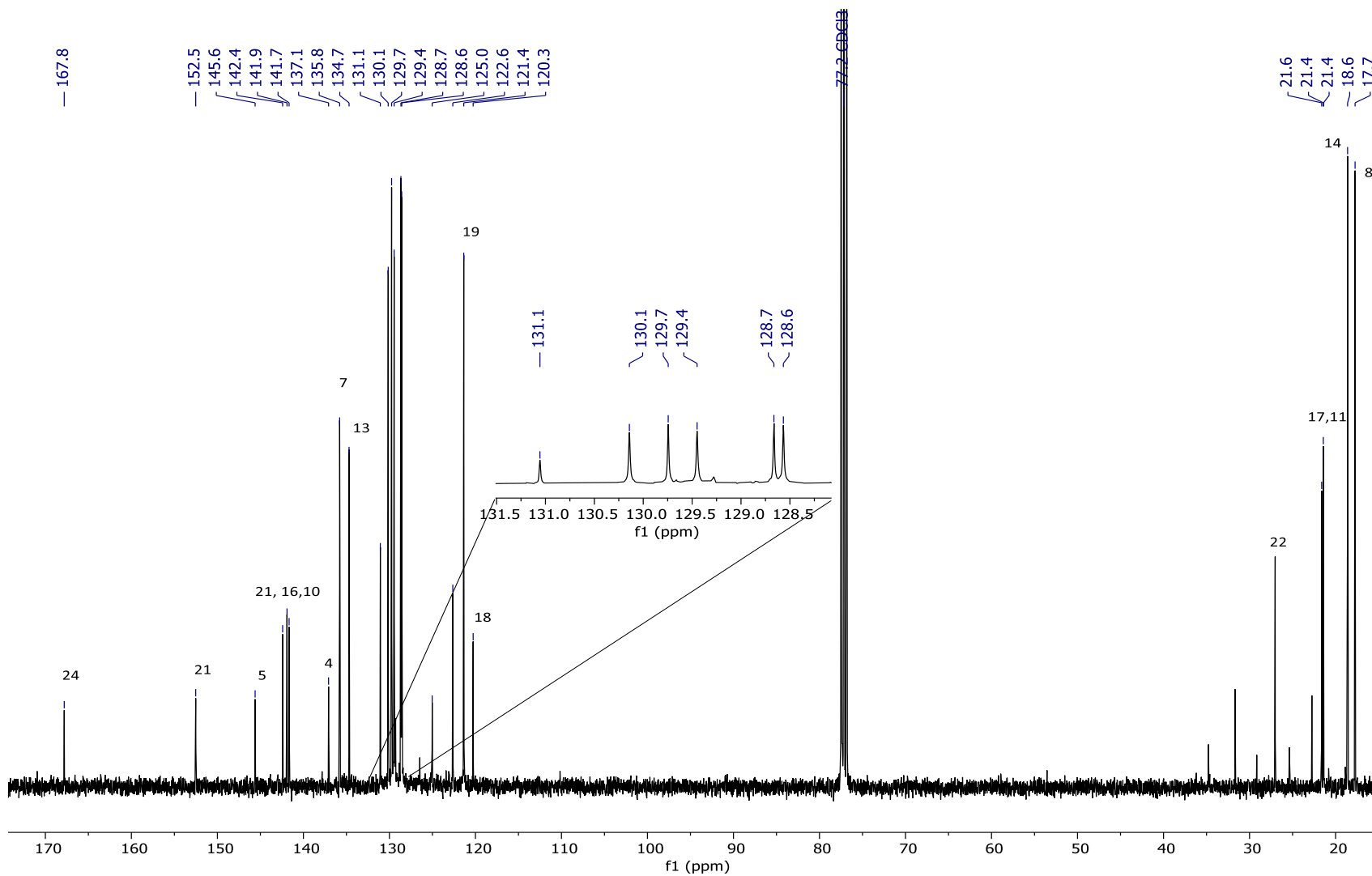
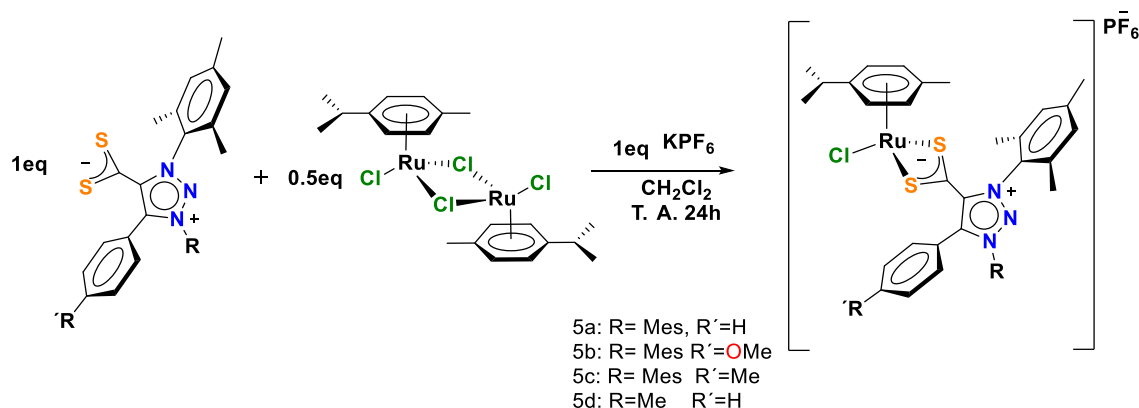


Figura 43. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **4c** en CDCl_3

4.3 COMPLEJOS RUTENIO-ARENO SOPORTADOS POR LIGANTES ZWITTERIÓNICOS (MIC-CS₂).

La obtención de los complejos quelatados de rutenio **5a-d** se realizó mediante la reacción de medio equivalente del dímero de dicloro (*p*-cimeno) rutenio (II) con la betaína correspondiente en presencia de hexafluorofosfato de potasio (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis general de complejos catiónicos de Ru(II) con ligantes zwitteriónicos.

Después del proceso de purificación mediante una filtración por celita, los complejos **5a-d** fueron obtenidos como sólidos rojizos-café con buenos rendimientos oscilando entre 87-95%. El éxito en el proceso de metalación se confirmó ya que se observan nuevas señales en el espectro de RMN de ¹H. Por ejemplo, entre 5.73 y 5.54 ppm se observan dos señales dobles correspondientes a los hidrógenos aromáticos del fragmento cimeno mientras que, en 2.72 ppm se muestra una señal septuple correspondiente al grupo CH del fragmento isopropilo. Adicionalmente, una nueva señal del cimeno-CH₃, y una señal doble en 1.18 ppm que pertenece a los CH₃CHCH₃, del fragmento isopropilo también son apreciables.

Como era de esperarse debido a la presencia del grupo cimeno unido al centro metálico en el espectro de RMN de ¹³C se observan nuevas entre 107.7 – 103.8 ppm pertenecientes a los átomos C29 y C26, y señales entre 86.81 – 85.65 ppm correspondientes a C28 y C27 respectivamente. Finalmente, la señal ubicada en 32.02 ppm es atribuida al C30 para el compuesto **5a**. Uno de los carbonos que sufrió un cambio significativo en el desplazamiento químico es el C22 del fragmento S-C-

S, observándose en 217 ppm. Este desplazamiento se relaciona con la coordinación del Ru a los átomos de azufre donde se experimenta una mayor protección y por tanto un cambio de 225.4 ppm a 216.9 ppm aproximadamente para todos los complejos (Tabla 8).

Tabla 8. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ^1H y ^{13}C para del **5a – 5d**.

Compuesto	Rendimiento (%)	^1H δ (ppm)	^{13}C δ (ppm)
5a	95	-	216.9
5b	93	-	216.9
5c	90	-	216.7
5d	87	-	218.3

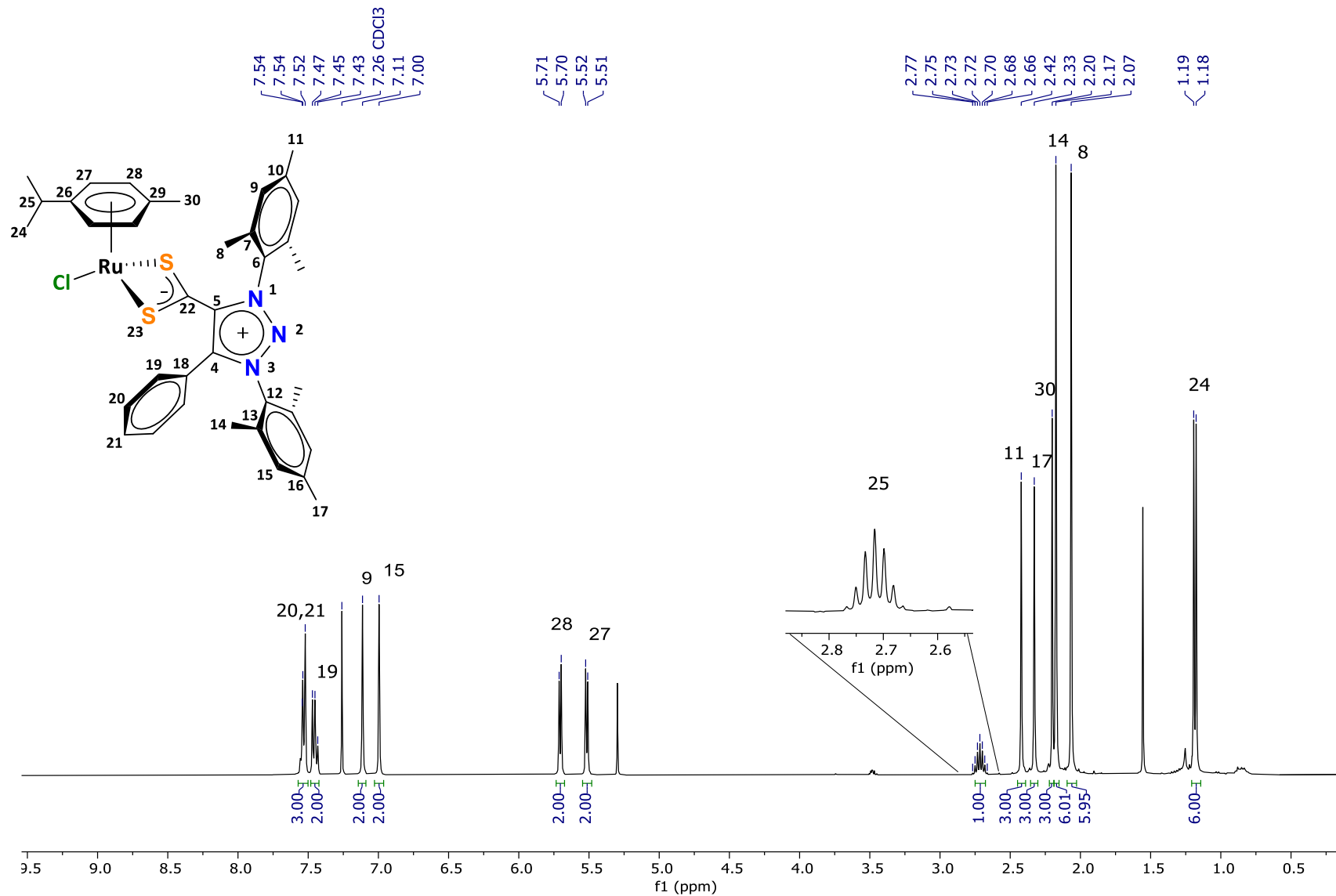


Figura 44. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **5a** en CDCl₃.

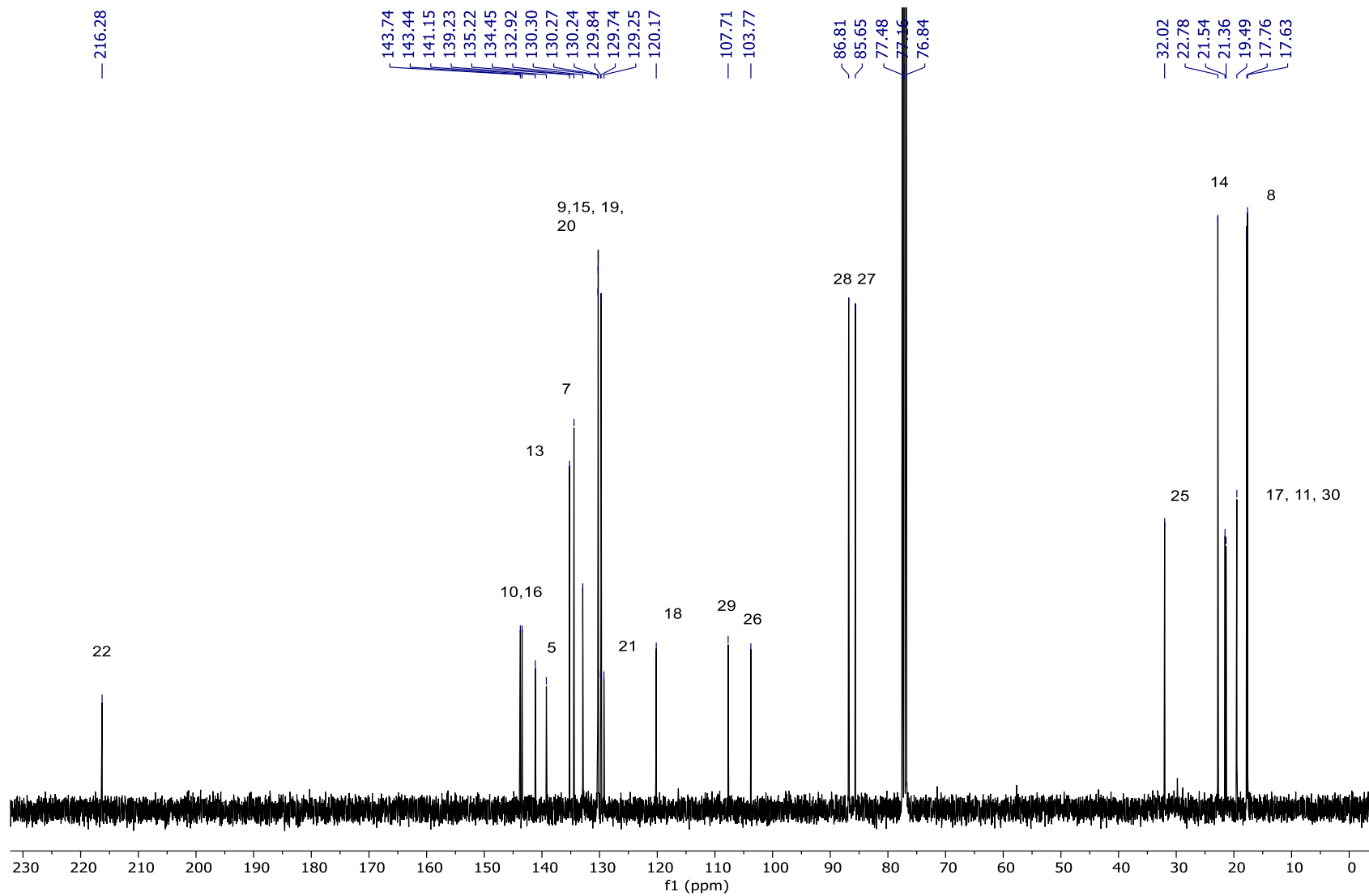


Figura 45. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **5a** en CDCl_3 .

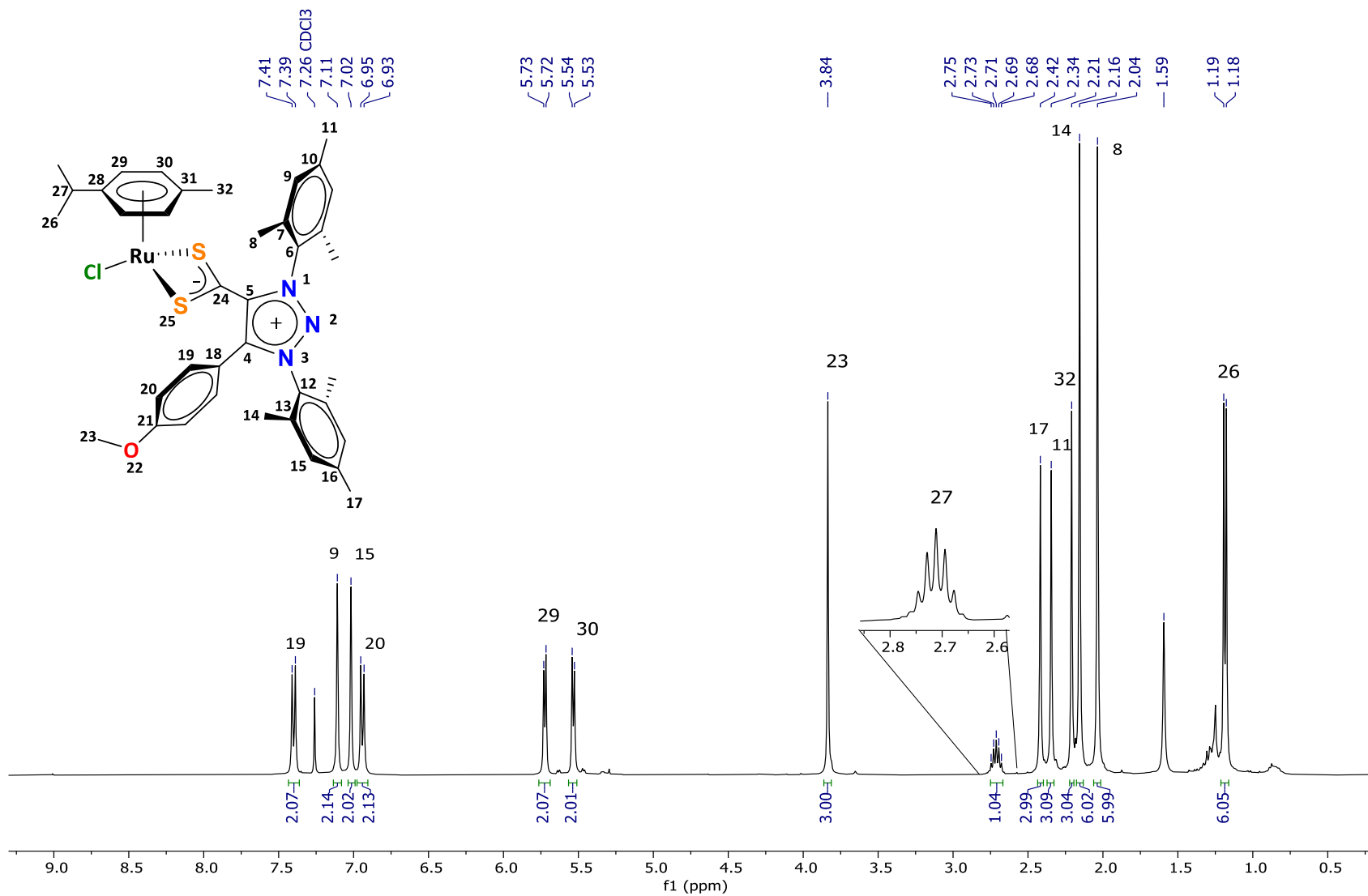


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **5b** en CDCl_3 .

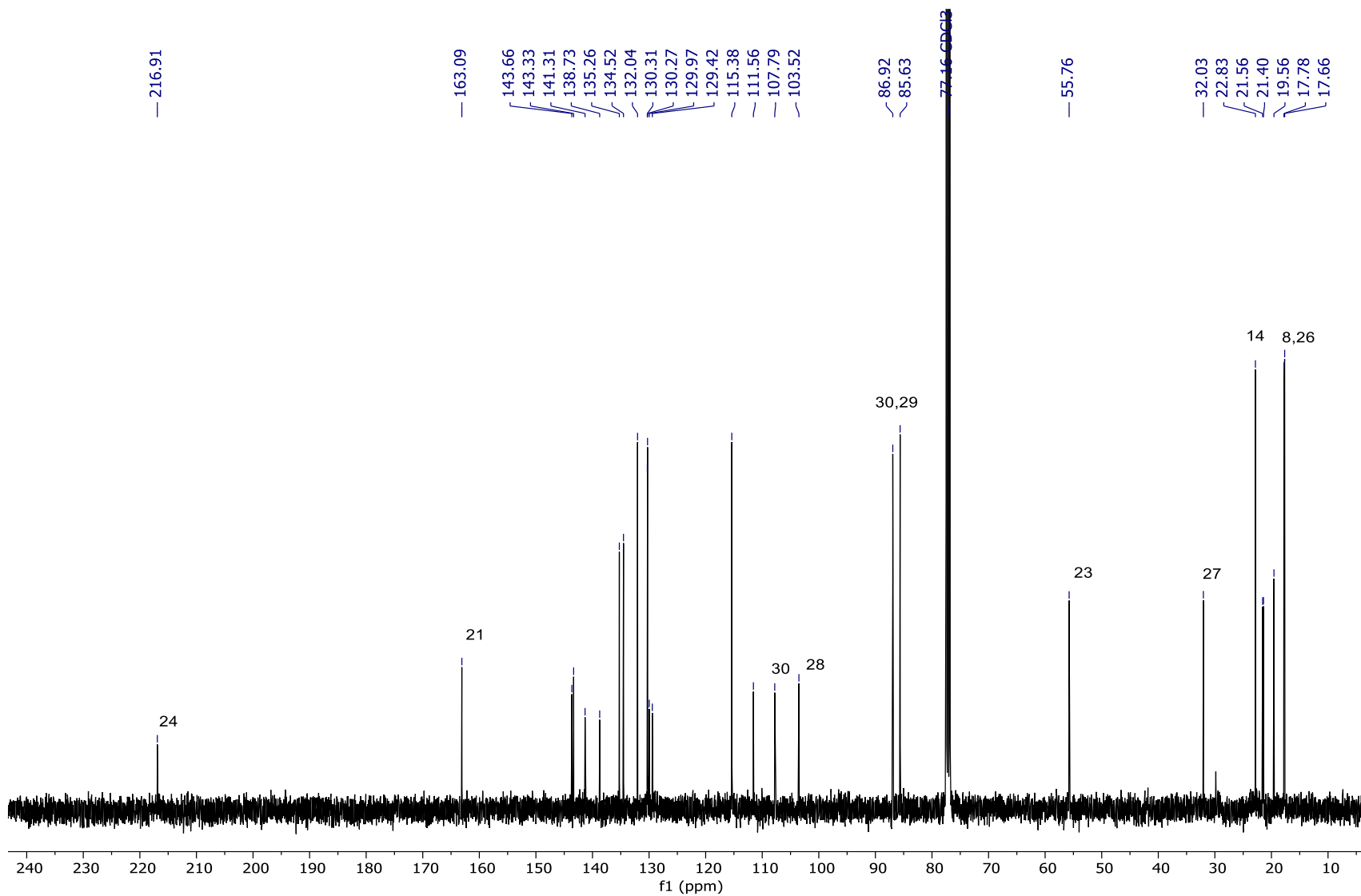


Figura 47. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz) del compuesto **5b** en CDCl₃.

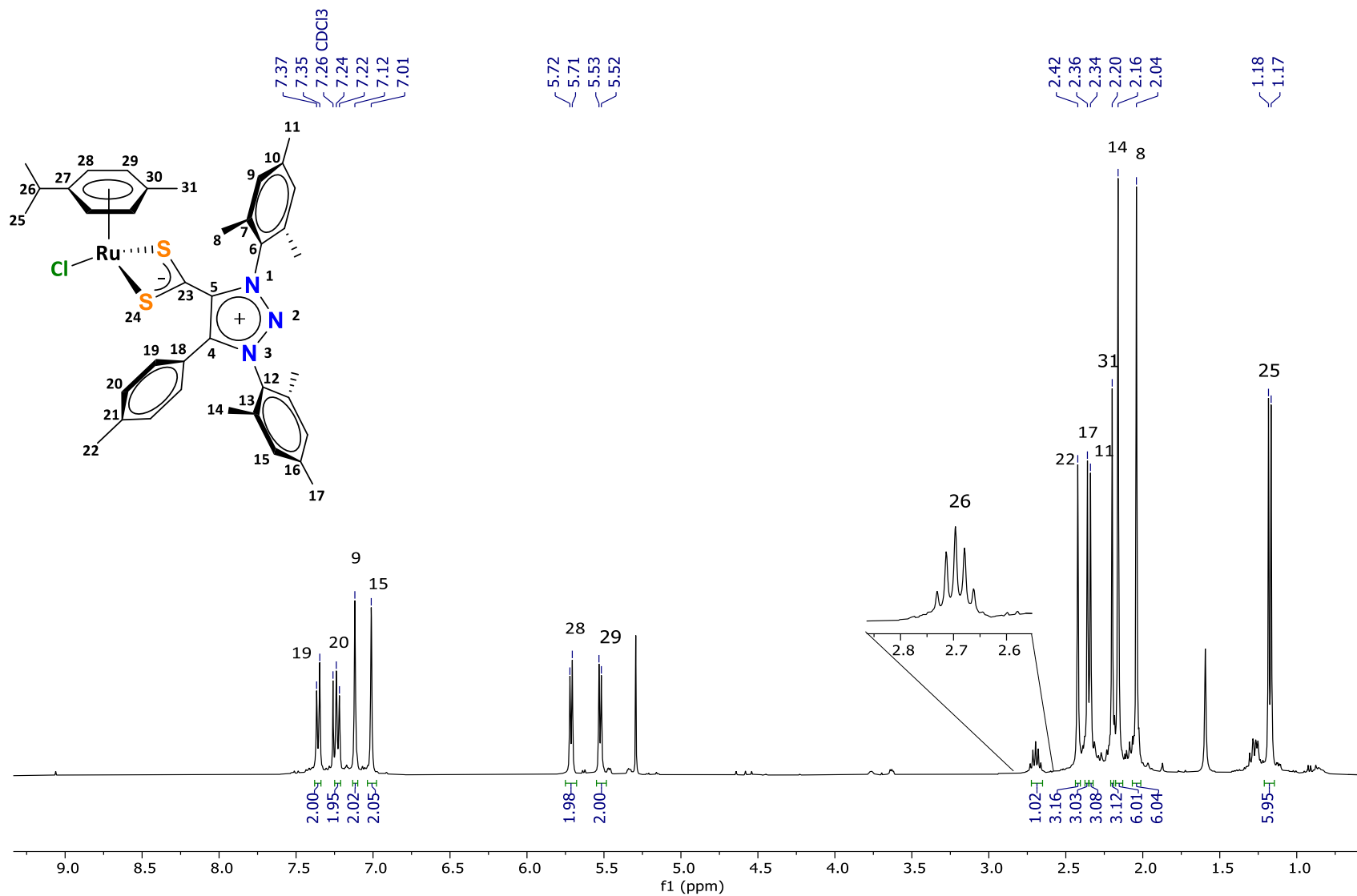


Figura 48. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **5c** en CDCl₃.

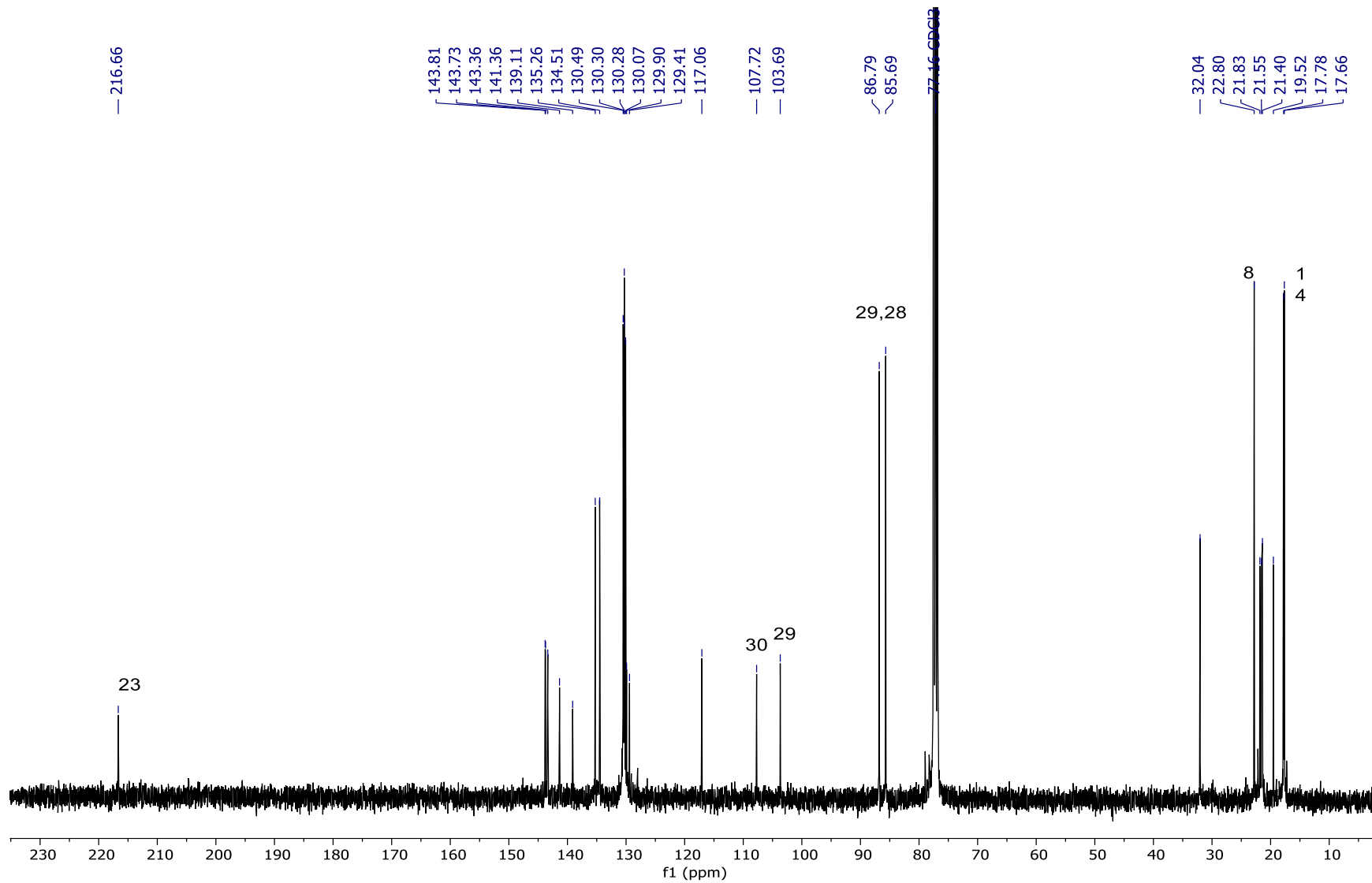


Figura 49. Espectro de RMN de ¹³C (100 MHz) del compuesto **5c** en CDCl₃.

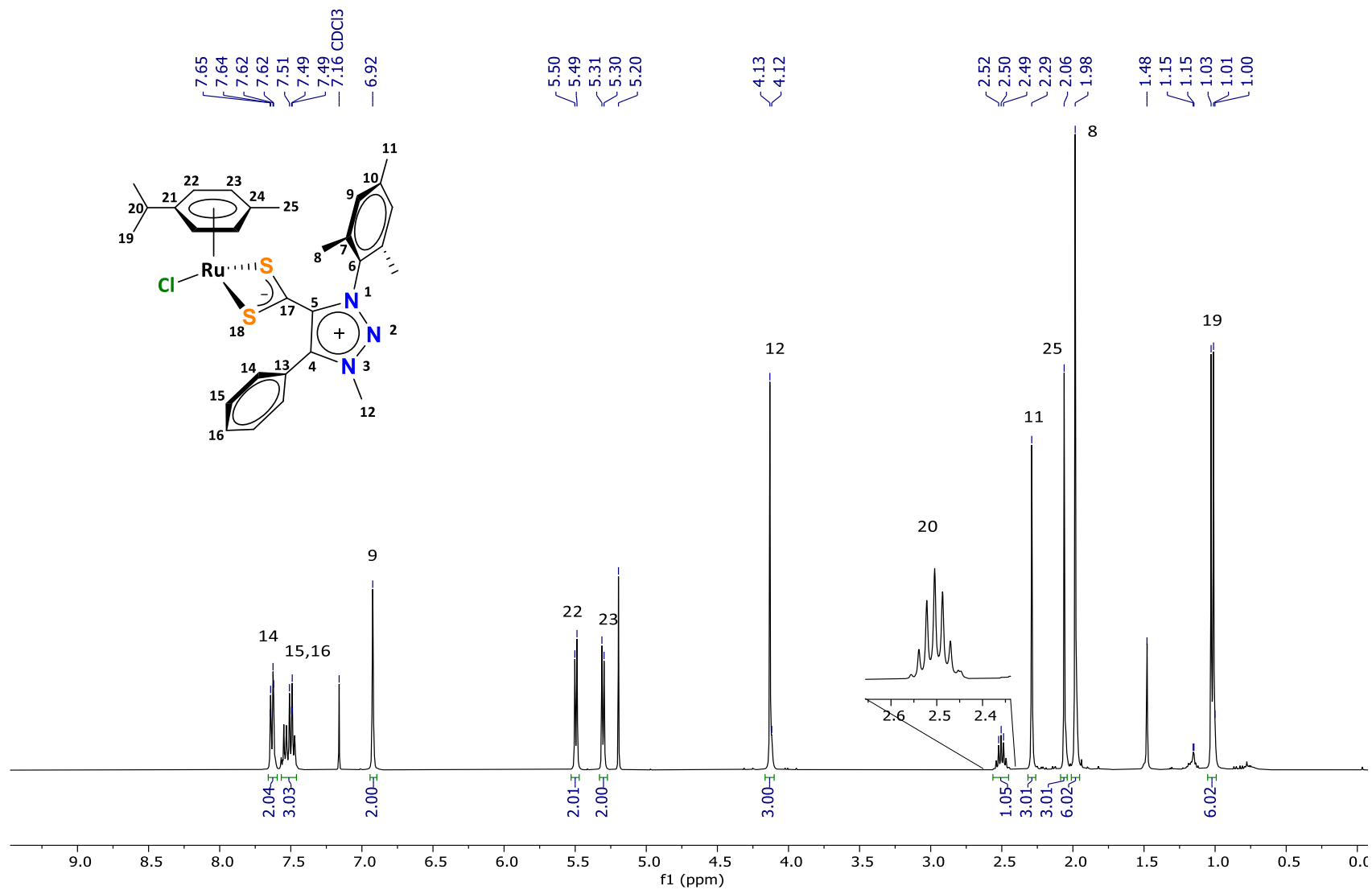


Figura 50. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **5d** en CDCl_3 .

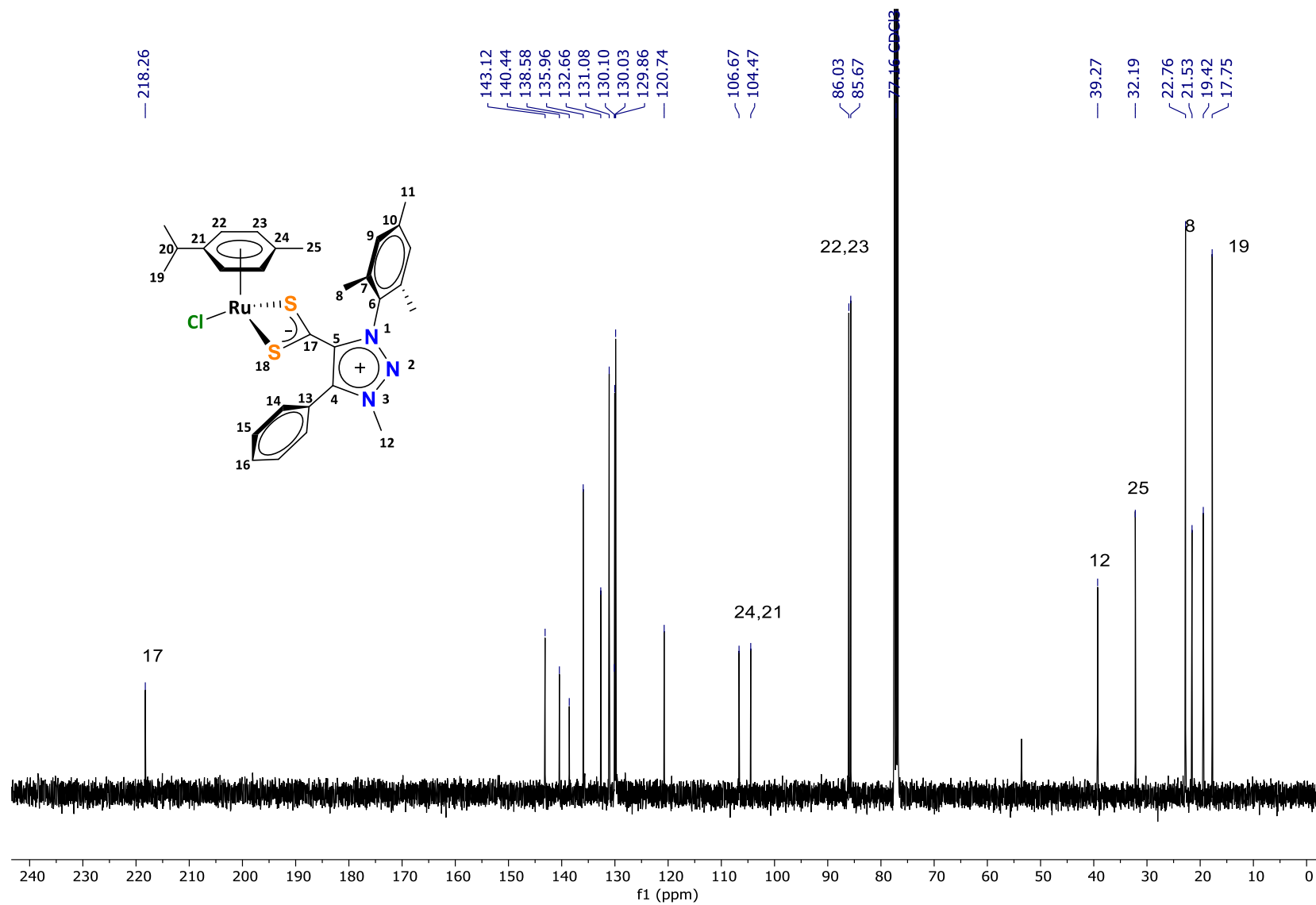


Figura 51. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **5d** en CDCl_3

Con el objetivo de tener una caracterización completa de los complejos de rutenio-areno que contienen ligantes zwitteriónicos tipo MIC-CS₂, se obtuvieron mediante los espectros de infrarrojo, en ellos se observan entre 810 – 840 cm⁻¹ una banda fuerte correspondiente al PF₆⁻. La banda de 1029 cm⁻¹ pertenece al fragmento CS₂⁻, mientras que el pico entre 1437 – 1490 cm⁻¹ pertenece al fragmento CCN⁺. Finalmente, las bandas entre 2895-3050 corresponden a vibraciones por tensión de enlaces C-H (Figura 52).

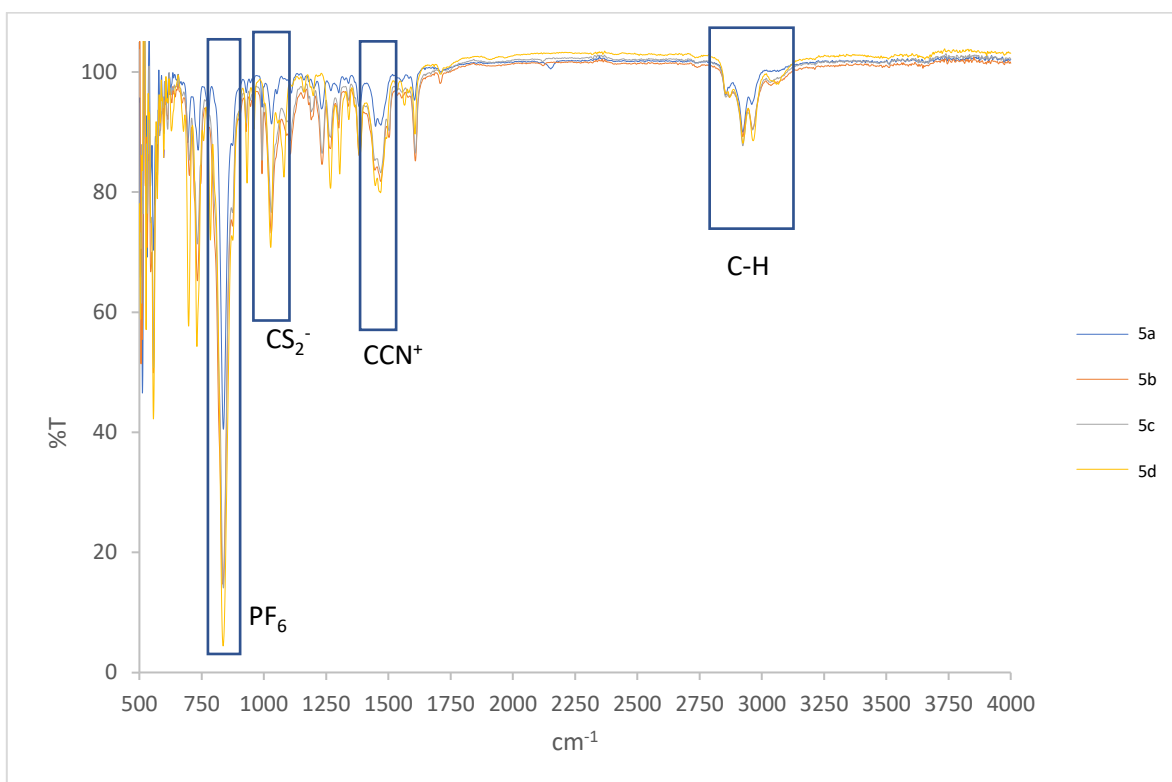
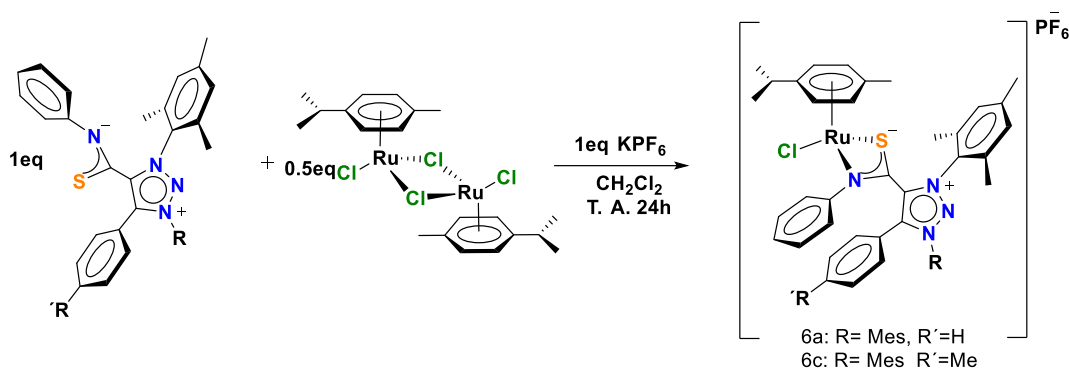


Figura 52. Espectros de FT-IR para todos los compuestos.

4.4 COMPLEJOS RUTENIO-ARENO SOPORTADOS POR LIGANTES ZWITTERIÓNICOS (MIC-CSN)

Con la finalidad de estudiar el potencial de las betaínas tipo MIC-CSN como ligandos bidentados y compararlos con análogos del tipo MIC-CS₂, se llevó a cabo la reacción entre la betaína apropiada con el dímero de rutenio y KPF₆ (esquema 19). Cabe resaltar que la adición de la sal de potasio es necesaria para la formación selectiva de los productos **6a** y **6c** ya que, en su ausencia, se obtienen mezclas de reacción intratables.



Esquema 19. Reacción general para la obtención de los complejos catiónicos de Ru.

Los complejos se obtuvieron con buenos rendimientos registrando para el complejo **6a** 88%, mientras que para el complejo **6c** fue del 92%. De manera similar como en los complejos **5a-d**. La formación de los complejos de rutenio soportados por MIC-SCN se confirmó mediante la aparición de nuevas señales en RMN ¹H pertenecientes a los protones del fragmento *p*-cimeno (Figuras 52 y 54). Los complejos **6a** y **6c** tienen menor libertad de movimiento por lo que cada protón experimenta diferente ambiente químico (cada protón es diferente). Realizando una comparación entre los complejos con MIC-CS₂ y los sintetizados con MIC-CSN, se puede observar entre 5.45 ppm – 5.14 ppm las señales correspondiente a los H del fragmento cimeno como dos dobles para los compuestos **5a-5d**., Sin embargo, para los compuestos **6a** y **6c** se observan dos señales dobles y otra señal extra. La confirmación de que el ligando cimeno en los compuestos **6a** y **6c** no contiene grupos equivalentes se puede apreciar en el espectro de RMN de ¹³C (Figura 53 y 55) a través de la presencia de 6 señales independientes. El C28 del fragmento S-

C-N localizado en 169.0 ppm no presenta un cambio significativo en comparación con los ligantes libres. Esto puede deberse a que ya había protección por parte del grupo fenilo y al coordinarse el Ru no genera un gran impacto en este (Tabla 9).

Tabla 9. Recopilación de los desplazamientos de espectroscopia de RMN para ^1H y ^{13}C para del **6a** y **6c**.

Compuesto	Rendimiento (%)	^1H δ (ppm)	^{13}C δ (ppm)
6a	88	-	169.0
6c	92	-	169.2

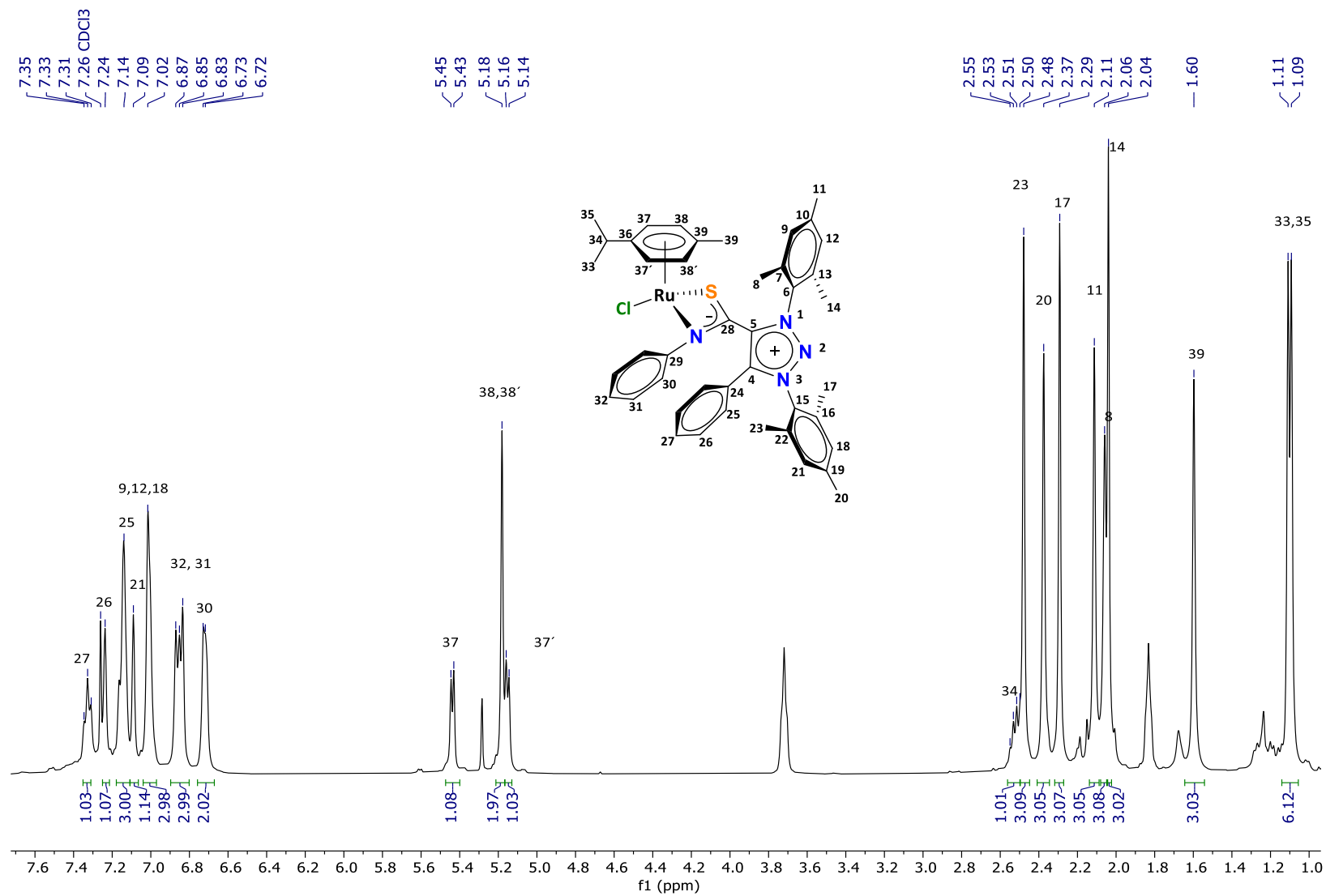


Figura 53. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **6a** en CDCl₃.

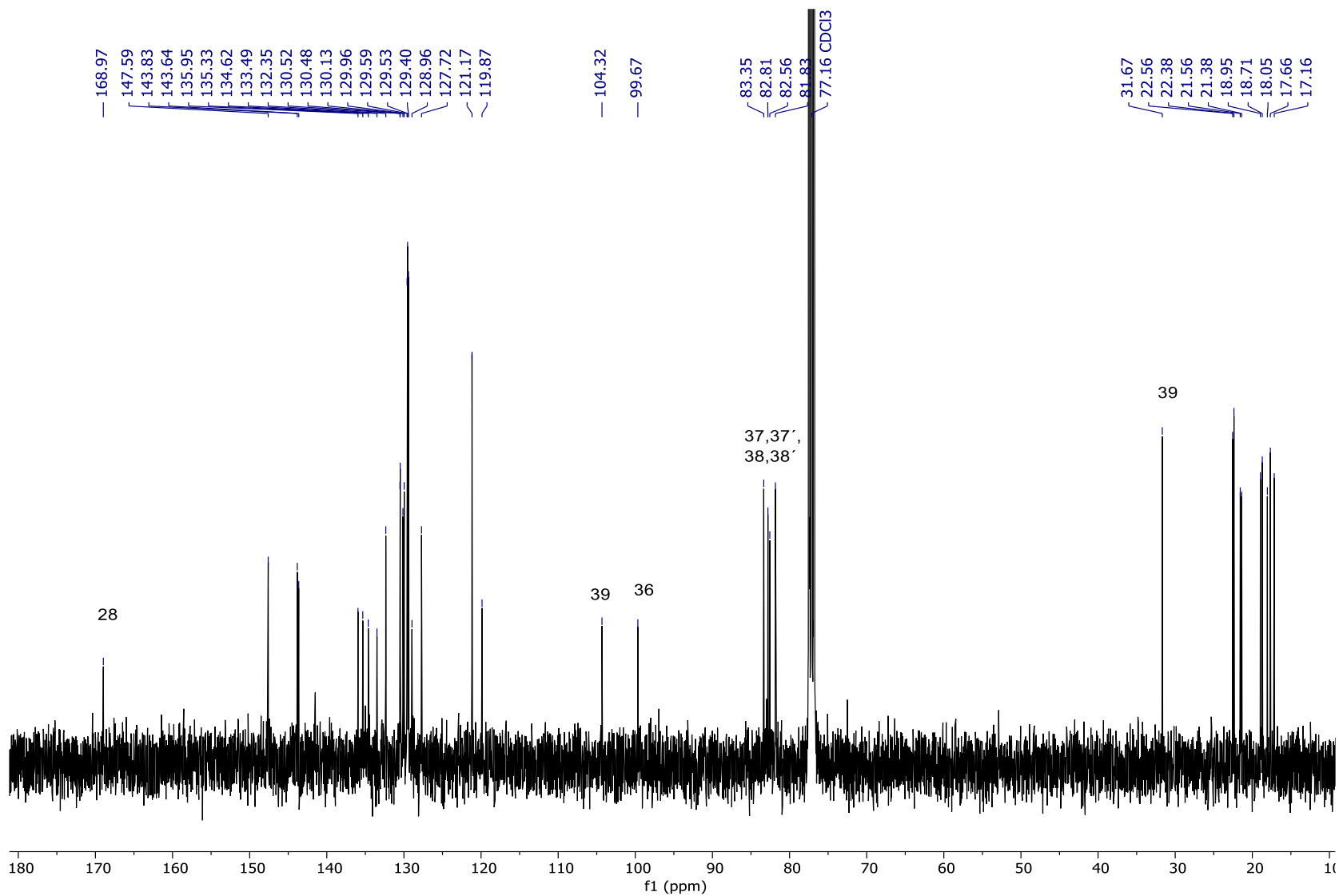


Figura 54. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del compuesto **6a** en CDCl₃.

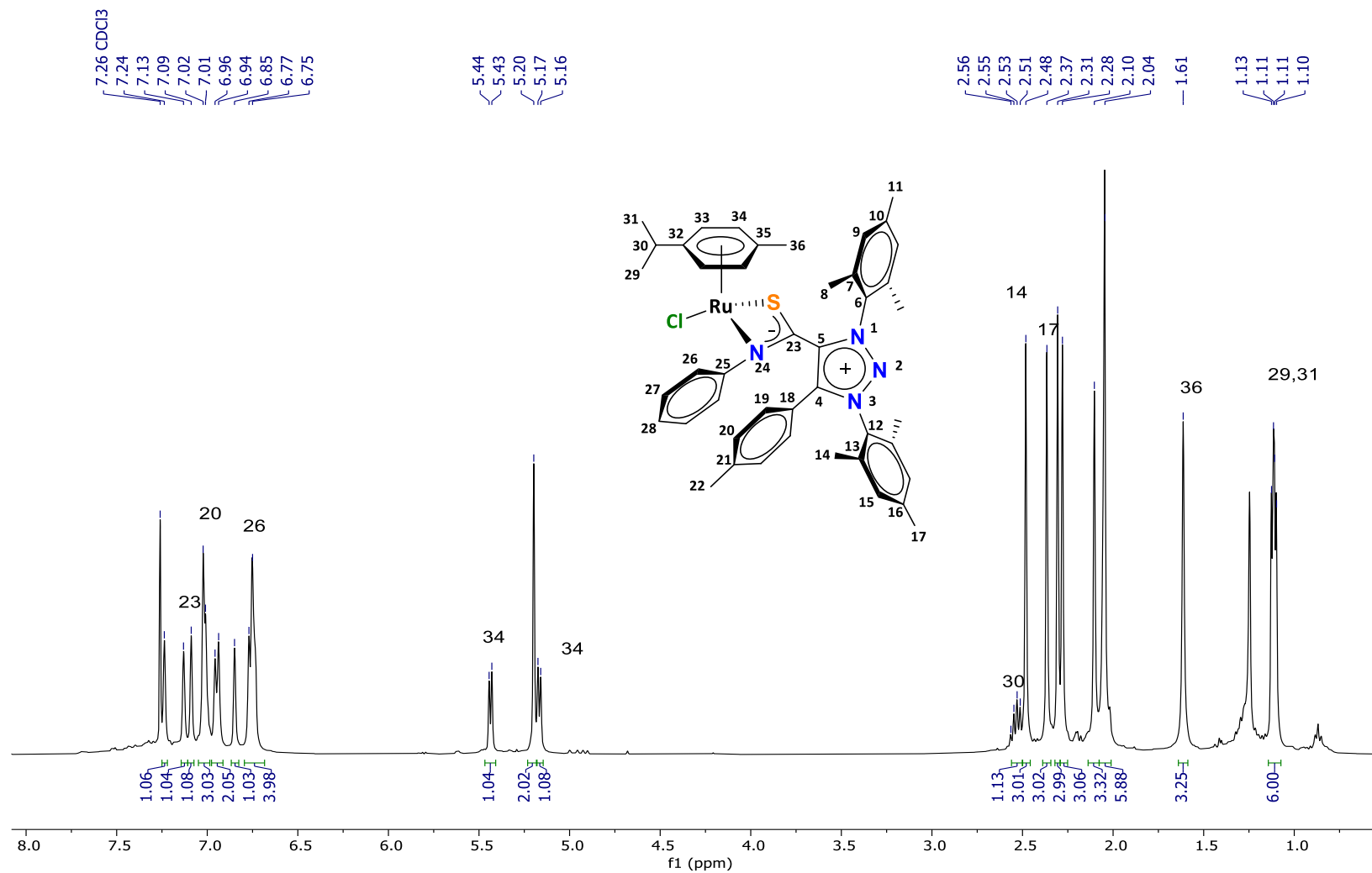


Figura 55. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del compuesto **6c** en CDCl_3 .

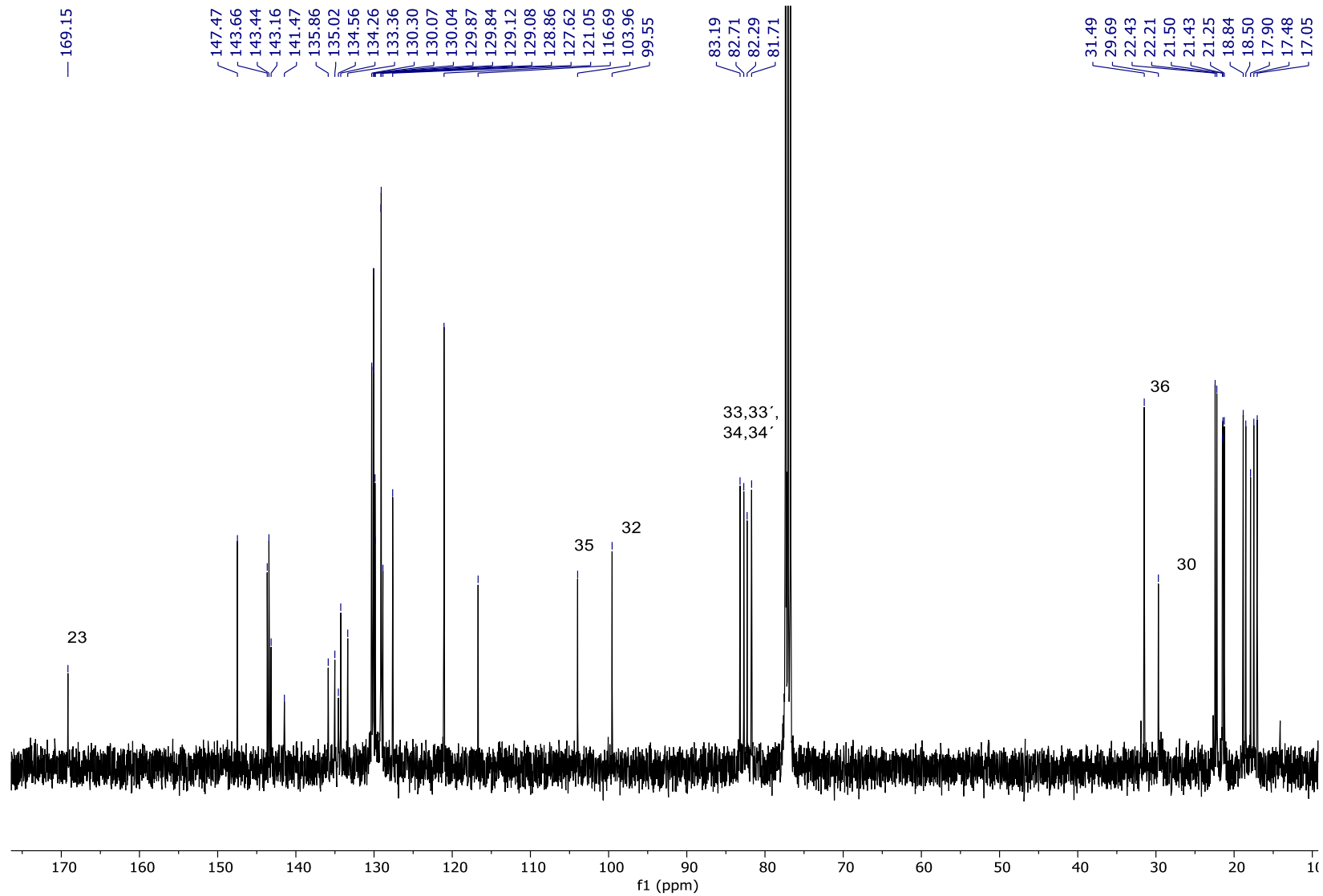


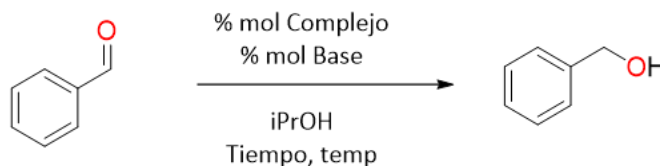
Figura 56. Espectro de RMN de ^{13}C (100 MHz) del compuesto **6c** en CDCl_3 .

4.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Con la finalidad de explorar preliminarmente el potencial de los complejos de rutenio previamente sintetizados, se llevó a cabo la evaluación catalítica sobre la transferencia de hidrógeno en aldehídos.

Para ello, se realizó la optimización catalítica de la transferencia de hidrógeno del benzaldehído utilizando **5a** y **5d** como catalizadores (Tabla 10). Las condiciones iniciales incluyeron el 1 % de carga de catalizador, 50% de base (KOH) e isopropanol como disolvente por 4 horas, obteniendo excelentes conversiones. Posteriormente se redujo la carga de catalizador al 0.5% y se evaluaron distintas condiciones en el proceso incluyendo el tipo y porcentaje molar de la base, así como tiempos de reacción. Los resultados obtenidos revelaron que la carga de 0.5 mol% del **5a** con 40 mol% de t-BuOK durante 6h a 80°C, provee la mejor conversión de la serie.

Tabla 10. Screening de condiciones de reacción para la transferencia de H en benzaldehído usando el complejo 5a y 5d.

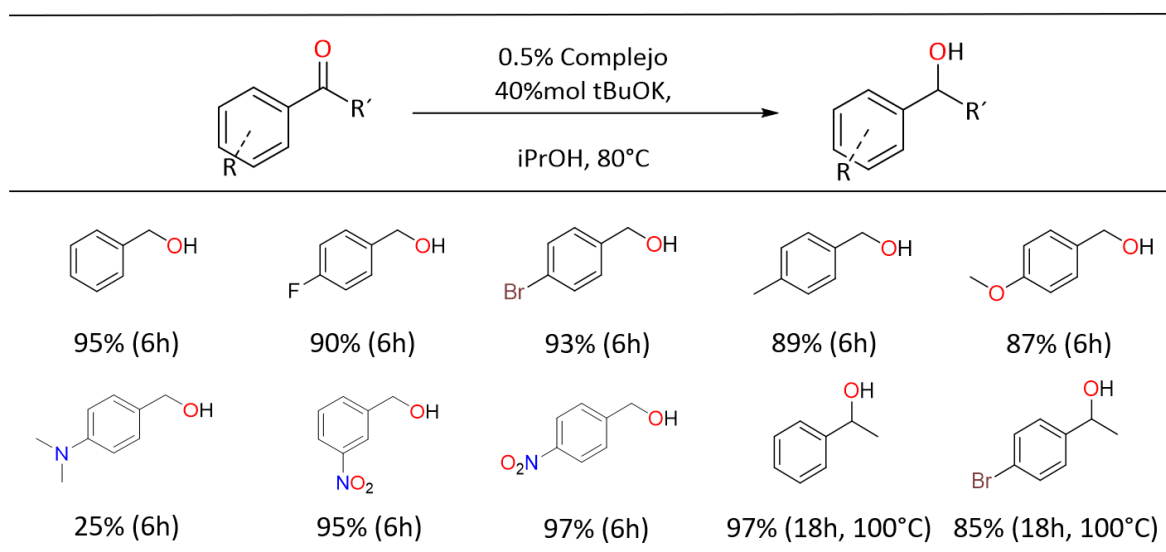


Entrada	Complejo (%mol)	Base (%mol)	T (°C)	Tiempo (h)	Donador de H	Conversión (%) ^a
1	5a (1%)	KOH(50%)	80	4	iPrOH	98
2	5a (1%)	t-BuOK (50%)	80	4	iPrOH	99
3	5a (0.5%)	KOH (50%)	80	6	iPrOH	94
4	5a (0.5%)	t-BuOK (50%)	80	6	iPrOH	99
5	5a (0.5%)	t-BuOK (40%)	80	6	iPrOH	97
6	5a (0.5%)	t-BuOK (20%)	80	6	iPrOH	40
7	5d (0.5%)	t-BuOK (40%)	80	6	iPrOH	94

Condiciones de reacción: benzaldehído (0.4 mmol), isopropanol (3 mL). ^aDeterminado por espectroscopia de RMN ¹H.

Una vez establecidas las condiciones óptimas para llevar a cabo la transferencia de hidrógeno (entrada 5) se decidió explorar el alcance del proceso de hidrogenación con una serie de aldehídos y cetonas empleando el complejo **5a** como la especie catalítica (Tabla 11).

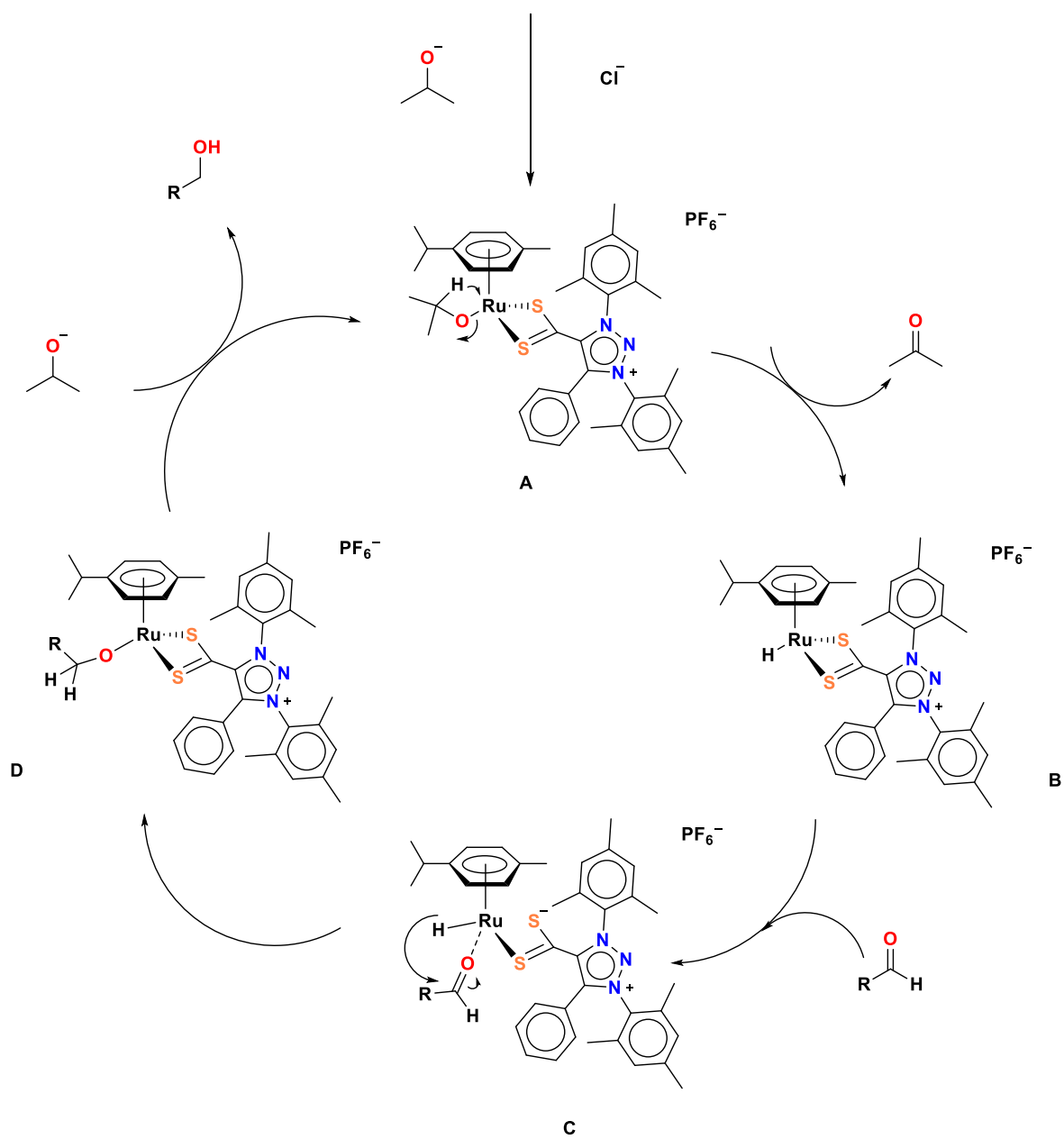
Tabla 11. Alcance del sustrato para la transferencia catalítica de hidrogeno de aldehído usando el complejo 5a.



Como se puede observar en la tabla 11, el proceso de reducción de los aldehídos y cetonas procede adecuadamente con rendimientos que oscilan entre el 85-97%. La única excepción a las conversiones efectivas se presenta con el aldehído sustituido con el grupo electro-donador (N(CH₃)₂), donde la máxima conversión no superó el 25%.

En el esquema 20 se propone el ciclo catalítico por el cual procedería la reacción de transferencia de hidrogeno a compuestos de carbonilo usando como pre-catalizador el complejo **5a**.

El ciclo catalítico se lleva de la siguiente forma, en presencia de la base, el correspondiente isopropóxido (generado por la reacción entre t-BuOK y 2-propanol) reemplaza el átomo de cloruro para generar la especie catalítica (**A**). Esta especie se somete a una β eliminación para generar el intermediario M-H (**B**) y libera una cetona como subproducto. La descoordinación de un azufre permite que el sustrato (aldehído o cetona) ingrese a la esfera de coordinación metálica (**C**) promoviendo la transferencia de hidruro que produce la especie **D**. Finalmente, una segunda molécula de isopropóxido reemplaza el producto alcohol y regenera la especie catalítica **A**.



Esquema 20. Mecanismo propuesto para la catálisis de transferencia de H .⁴⁰

5. CONCLUSIONES

En este del trabajo de investigación se realizó la síntesis de una serie de zwitteriones **3a-3d** mediante una reacción de adición entre un carbeno mesoiónico y un electrófilo (CS_2) con buenos rendimientos. Observando resultados positivos al emplear el CS_2 , se decidió utilizar otro heteroaleno (SCNPh), obteniendo los compuestos **5a** y **5c** con rendimientos de 90 y 92% respectivamente. Los zwitteriones se emplearon exitosamente para sintetizar una serie de complejos catiónicos de Ru (II) obtenidos con excelentes rendimientos y mostrando en todos los casos coordinación tipo quelato por parte de los ligandos.

Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de resonancia nuclear de ^1H y ^{13}C y para la asignación de forma inequívoca se empleó la espectroscopia en 2D, HSQC para un enlace C-H y HMBC para dos o tres enlaces C-H. En el caso del compuesto **4a**, se pudo realizar caracterización por difracción de rayos X de monocristal, confirmando así la obtención de los compuestos de interés.

Con la finalidad de realizar pruebas preliminares de una aplicación catalítica, se hicieron pruebas en la reacción de transferencia de hidrogeno utilizando como pre-catalizadores los complejos del tipo Ru-S₂C. Es grato mencionar que estos complejos presentaron actividad catalítica en este tipo de reacción y en comparación con complejos de Ir previamente reportados,⁴⁰ nuestros complejos presentan mayor actividad cuando se tiene grupos electro atractores como sustituyentes en los aldehídos.

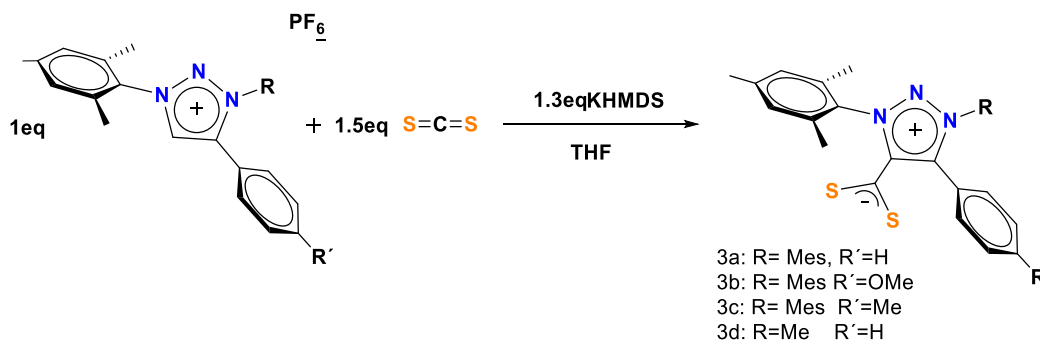
Como perspectivas del proyecto, se pretende continuar explorando la reactividad de los ligantes zwitteriónicos, generando una nueva serie de ligantes tipo MIC-N3, así como sus respectivos complejos, ampliando así este tipo de química relacionada con aductos tipo betaínas.

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se realizaron utilizando técnicas convencionales de Schlenk, el cual implica el uso de atmósfera de nitrógeno. Los disolventes empleados se secaron por métodos estandarizados (THF con Na/benzofenona, DCM con CaH₂). Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C{H} se obtuvieron en el equipo Bruker de 400 MHz a temperatura ambiente, utilizando como disolvente CDCl₃ marca Sigma Aldrich (se usó tal y como se recibió). Los espectros de ¹H y ¹³C{H} están referenciados con respecto a la señal residual del solvente deuterado, CDCl₃.

6.1 SÍNTESIS DE ZWITTERIONES TRIAZOL(IN)IO-5-DITIOCARBOXILATOS.

Explorando la reactividad de las especies precursoras de un MIC sintetizadas anteriormente, se realizó la síntesis de especies tipo MIC-CS₂, generando así un zwitterión, este tipo de ligantes tiene la capacidad de actuar como ligante quelato, esquema 21.



Esquema 21. Síntesis general de ligantes tipo MIC-CS₂.

6.1.1 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3a

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno se colocó en un baño de acetona/N₂ líquido (-78°C), se colocó el compuesto **1a** (100 mg, 0.189 mmol) y KHMDS (49 mg, 0.246 mmol) en THF (5mL) por 30 minutos. Posteriormente se

adicionó disulfuro de carbono, CS₂, (0.2 mL, 0.284 mmol) y se dejó en agitación 30 minutos a temperatura ambiente; a los 15 min la mezcla de reacción toma una coloración rojiza. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió con DCM (1mL) y se purificó por columna cromatográfica de silica gel usando como FM diclorometano: acetato de etilo (9:1) para obtener un sólido rosa-rojizo con rendimiento de 87% (75.3mg). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 7.47 (m, 2H, CH_{ar}), 7.29 (s, 1H, ArH), 7.21 (m, 2H, ArH), 6.94 (s, 2H, ArH), 6.90 (s, 2H, ArH), 2.28 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.27 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.23 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.99 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 101 MHz): δ 225.4 (CS₂), 150.0 (C_{ar}), 142.5 (C_{ar}), 142.0 (C_{ar}), 135.8 (C_{ar}), 135.2 (C_{ar}), 134.6 (C_{tz}), 131.2 (CH_{ar}), 130.8 (C_{ar}), 130.6 (C_{ar}), 130.2 (CH_{ar}), 129.6 (CH_{ar}), 129.1 (CH_{ar}), 128.6 (CH_{ar}), 128.5 (CH_{ar}), 123.1 (C_{ar}), 21.4 (ArCH₃), 21.4 (ArCH₃), 18.9 (ArCH₃), 17.7 (ArCH₃).

6.1.2 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3b

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno y en un baño de acetona/N₂ líquido (-78°C), se colocó el compuesto **1b** (250 mg, 0.606 mmol) y KHMDS (156 mg, 0.788 mmol) en THF (5mL) por 30 minutos. Posteriormente se adicionó disulfuro de carbono, CS₂, (0.65 mL, 0.909 mmol) y se dejó en agitación 30 minutos a temperatura ambiente, a los 15 min la mezcla de reacción toma una coloración rojiza. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió con DCM (1mL) y se purificó por columna cromatográfica de silica gel usando como FM diclorometano para obtener un sólido rojizo con rendimiento de % (mg). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 7.49 (d, J = 8.8 Hz, 2H, ArH), 7.04 (s, 2H, ArH), 6.98 (s, 2H, ArH), 6.79 (d, J = 8.8 Hz, 2H, ArH), 3.75 (s, 3H, O-CH₃), 2.37 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.35 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.32 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.08 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 101 MHz): δ 226.0 (CS₂), 161.6 (OC_{ar}), 149.4 (C_{ar}), 142.4 (C_{ar}), 141.9 (C_{ar}), 135.7 (C_{ar}), 135.1 (C_{ar}), 134.6 (C_{tz}), 130.8 (CH_{ar}), 130.6 (CH_{ar}), 130.1 (CH_{ar}), 130.1 (CH_{ar}), 129.5 (C_{ar}), 115.1 (CH_{ar}), 114.7 (CH_{ar}), 55.4 (OCH₃), 21.4 (ArCH₃), 21.3 (ArCH₃), 18.8 (ArCH₃), 17.7 (ArCH₃).

6.1.3 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3c

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno y en un baño de acetona/N₂ líquido (-78°C), se colocó el compuesto **1c** (mg, mmol) y KHMDS (300 mg, 0.748 mmol) en THF (5mL) por 30 minutos. Posteriormente se adicionó disulfuro de carbono, CS₂, (0.8 mL, 1.01 mmol) y se dejó en agitación 30 minutos a temperatura ambiente, a los 15 min la mezcla de reacción toma una coloración rojiza. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió con DCM (1mL) y se purifico por columna cromatográfica de silica gel usando como FM diclorometano para obtener un sólido rojizo con rendimiento de % (mg). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 7.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar*H*), 7.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ar*H*), 7.04 (s, 2H, Ar*H*), 6.99 (s, 2H, Ar*H*), 2.38 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.36 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.33 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.30 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.08 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 101 MHz): δ 225.7 (CS₂), 149.8 (C_{ar}), 142.4 (C_{ar}), 142.0 (C_{ar}), 141.7 (C_{ar}), 135.8 (C_{ar}), 135.3 (C_{ar}), 134.6 (C_{tz}), 130.9 (CH_{ar}), 130.7 (CH_{ar}), 130.1 (CH_{ar}), 129.9 (CH_{ar}), 129.6 (CH_{ar}), 128.4 (C_{ar}), 120.1 (C_{ar}), 21.6 (ArCH₃), 21.4 (ArCH₃), 21.3 (ArCH₃), 18.9 (ArCH₃), 17.7 (ArCH₃).

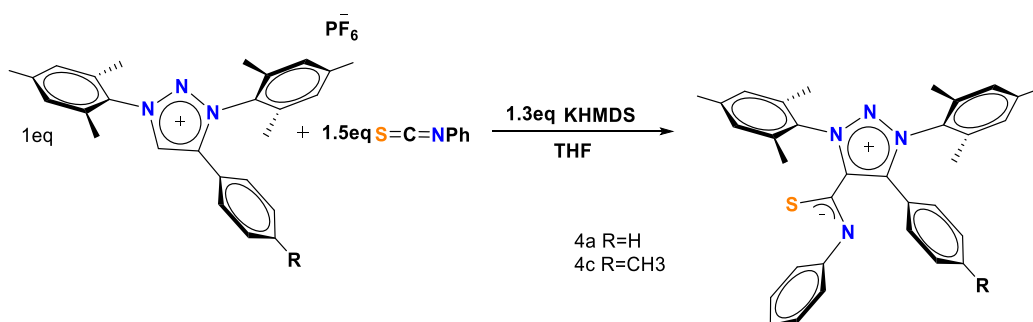
6.1.4 SÍNTESIS DEL COMPUESTO 3d

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno y en un baño de acetona/N₂ líquido (-78°C), se colocó el compuesto **1d** (250 mg, 0.606 mmol) y KHMDS (156 mg, 0.788 mmol) en THF (5mL) por 30 minutos. Posteriormente se adicionó disulfuro de carbono, CS₂, (0.65 mL, 0.909 mmol) y se dejó en agitación 30 minutos a temperatura ambiente, a los 15 min la mezcla de reacción toma una coloración rojiza. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió con DCM (0.5mL) y se purifico mediante lavados con hexano hasta precipitar un sólido rojizo con rendimiento de % (mg). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 7.80 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, Ar*H*), 7.53 (m, *J* = 5.8 Hz, 3H, Ar*H*), 6.97 (s, 2H, Ar*H*), 4.26 (s, 3H, NCH₃), 2.32 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.29 (s, 6H, Ar-CH₃). ¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 101 MHz): δ (ppm)= 224.9 (CS₂), 150.3 (C_{ar}), 142.0

(C_{ar}), 135.9 (C_{ar}), 134.8 (C_{tz}), 131.6 (CH_{ar}), 130.6 (C_{ar}), 129.7 (CH_{ar}), 129.6 (CH_{ar}), 122.9 (C_{ar}), 38.8 (NCH_3), 21.3 ($ArCH_3$), 18.9 ($ArCH_3$).

6.2 SÍNTESIS DE ZWITTERIONES TRIAZOL(IN)IO-5- FENILISOTIOCIANATO (4a y 4c)

Observando resultados positivos con los zwitteriones previamente sintetizados, se realizó la síntesis de especies tipo MIC-CSN, generando así un zwitterión, este tipo de ligantes tiene la capacidad de actuar como ligante quelato, esquema 22.



Esquema 22. Síntesis general de ligantes tipo MIC-CSN.

6.2.1 SÍNTESIS DE LA BETAÍNA 4a

En un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno y en un baño de acetona/ N_2 líquido (-78°C), se colocó el compuesto **1a** (100 mg, 0.189 mmol) y KHMDS (49 mg, 0.246 mmol) en THF (5 mL) por 30 minutos. Posteriormente se fenilisotiocianato, CSNPh, (0.2 mL, 0.284 mmol) y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, a los 45 min la mezcla de reacción toma una coloración amarilla. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió con DCM (1 mL) y se purificó por columna cromatográfica de sílica gel usando como FM diclorometano para obtener un sólido amarillo con rendimiento de 90%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 7.75 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.42 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.38 – 7.33 (m, 2H, CH_{Ar}), 7.22 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.06 (s, 4H, CH_{Ar}), 6.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 6.79 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 2.41 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.39 (s, 6H, Ar- CH_3), 2.09 (s, 6H, Ar- CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

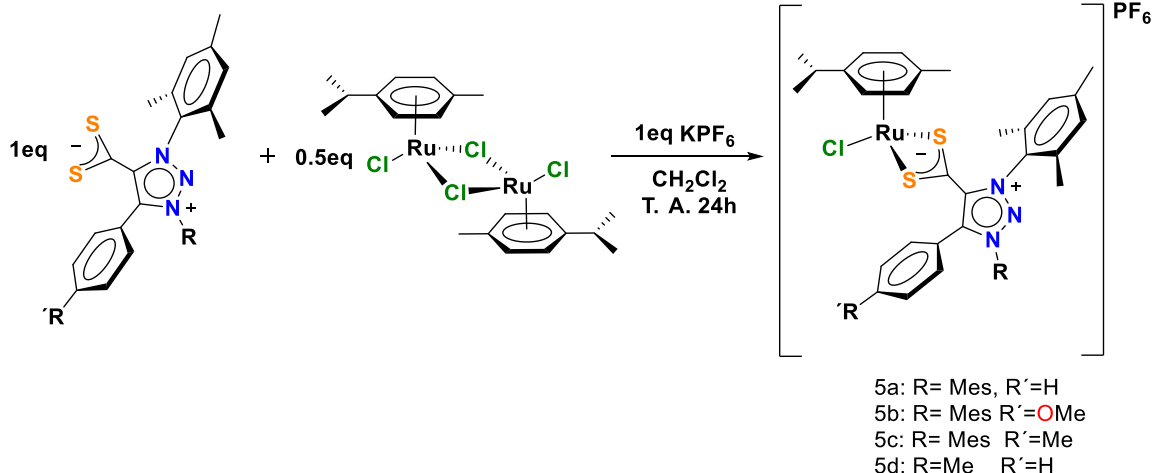
NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 167.8 (SCN), 152.5, 145.9, 142.5, 142.0, 136.8, 135.8, 134.7, 131.2, 131.0, 131.0, 130.2, 129.5, 129.0, 128.9, 128.6, 123.3, 122.7, 121.4, 21.4, 21.4, 18.6, 17.7.

6.2.2 SÍNTESIS DE LA BETAÍNA 4c

En un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno y en un baño de acetona/ N_2 líquido (-78°C), se colocó el compuesto **1c** (100 mg, 0.189 mmol) y KHMDs (49 mg, 0.246 mmol) en THF (5mL) por 30 minutos. Posteriormente se fenilisotiocianato, PhNCS, (0.2 mL, 0.284 mmol) y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, a los 45 min la mezcla de reacción toma una coloración amarilla. Una vez terminado el tiempo de reacción se evaporó el THF bajo presión reducida, el sólido resultante se disolvió con DCM (1mL) y se purificó por columna cromatográfica de sílica gel usando como FM diclorometano: acetato de etilo (9:1) para obtener un sólido amarillo con rendimiento de 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= δ 7.61 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CHAr), 7.21 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, CHAr), 7.14 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H, CHAr), 7.05 (s, 4H, CHAr), 6.92 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H, CHAr), 6.80 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H, CHAr), 2.41 (s, 6H, Ar-CH₃), 2.39 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.38 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.33 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.09 (s, 6H, Ar-CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 167.8 (SCN), 152.5, 145.6, 142.4, 141.9, 141.7, 137.1, 135.8, 134.7, 131.1, 130.1, 129.7, 129.5, 128.7, 128.6, 125.0, 122.6, 121.4, 120.3, 21.6, 21.4, 21.4, 18.6, 17.7.

6.3 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA PREPARACIÓN DE COMPLEJOS RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNAS.

Una vez obtenido el ligante de interés se procedió a realizar la metalación con rutenio (Esquema 23).



Esquema 23. Síntesis general de complejos de Ru.

La obtención del complejo de rutenio se llevó a cabo mediante la reacción de 0.5 eq del dímero de rutenio, 1 eq de ligante y 1 eq de KPF₆ en 3 mL de DCM en un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno, la reacción se dejó por 24 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se filtró mediante celita, el filtrado se secó al vacío obteniendo un sólido marrón.

6.3.1 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CS₂ (5a).

Siguiendo el procedimiento anterior, este complejo fue sintetizado obteniendo un rendimiento de 95%, sólido color marrón. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)= 7.53 (m, 3H, ArH), 7.46 (m, 2H, ArH), 7.12 (s, 2H, ArH), 7.00 (s, 2H, ArH), 5.71 (d, J = 6.1 Hz, 2H, ArH_{p-cimeno}), 5.52 (d, J = 6.0 Hz, 2H, ArH_{p-cimeno}), 2.70 (sept, J= 6.9 Hz, 1H, CH), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.20 (s, 3H, CH₃), 2.17 (s, 6H, CH₃), 2.06 (s, 6H, CH₃), 1.18 (d, J = 7.0 Hz, 6H, CH₃_{ipr}). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm)= 216.3 (CS₂), 143.8, 143.5, 141.2, 139.3, 135.2, 134.5, 132.9, 130.3, 130.3, 130.3, 130.2, 130.0, 129.8, 120.2, 107.7, 103.8, 86.8, 85.7, 32.0, 22.8, 21.5, 21.4, 19.5, 17.8, 17.6.

6.3.2 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CS₂ (5b).

Siguiendo el procedimiento anterior, este complejo fue sintetizado obteniendo un rendimiento de 93%, sólido color marrón. ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 7.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, ArH), 7.11 (s, 2H, ArH), 7.02 (s, 2H, ArH), 6.94 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, ArH), 5.72 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, $\text{ArH}_{p\text{-cimeno}}$), 5.53 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H, $\text{ArH}_{p\text{-cimeno}}$), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 2.71 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H, CH), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.16 (s, 6H, CH_3), 2.04 (s, 6H, CH_3), 1.19 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H). NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 216.9 (CS_2), 163.1, 143.7, 143.3, 141.3, 138.7, 135.3, 134.5, 132.0, 130.3, 130.3, 130.0, 129.4, 115.4, 111.6, 107.8, 103.5, 86.9, 85.6, 55.8, 32.0, 22.8, 21.6, 21.4, 19.6, 17.8, 17.7.

6.3.3 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC- CS_2 (5c).

De igual forma, se siguió el procedimiento anterior y se logró obtener el complejo 3c, con un rendimiento de 87%, sólido rojo oscuro. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 7.36 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.01 (s, 2H), 5.71 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 5.52 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.69 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.16 (s, 6H), 2.04 (s, 6H), 1.17 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H). NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 216.66 (CS_2), 143.81 (C_{ar}), 143.73 (C_{ar}), 143.36 (C_{ar}), 141.36 (C_{tz}), 139.11 ($C\text{-CS}_2$), 135.26 (C_{ar}), 134.51, 130.49, 130.30, 130.28, 130.07, 129.90, 129.41 (CH_{ar}), 117.06 (C_{ar}), 107.72 ($C_{p\text{-cym}}$), 103.69 ($C_{p\text{-cym}}$), 86.79 ($\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 85.69 ($\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 32.04 (CH), 22.80 (ArCH_3), 21.83 (ArCH_3), 21.55 (ArCH_3), 21.40 (ArCH_3), 19.52 (ArCH_3), 17.78 (ArCH_3), 17.66 (ArCH_3).

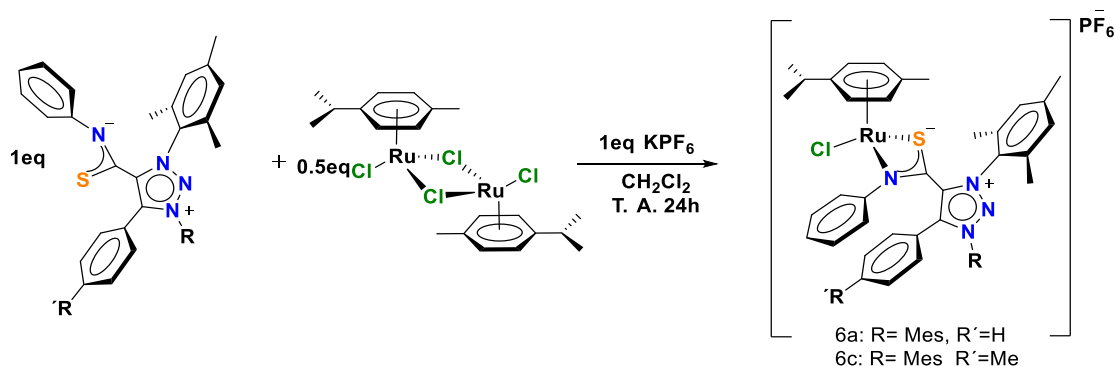
6.3.4 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC- CS_2 (5d).

Por último, se sintetizó el complejo 5d siguiendo el procedimiento anterior, obteniendo un sólido color marrón con un rendimiento de 87%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 7.74 – 7.59 (m, 2H), 7.58 – 7.44 (m, 3H), 6.92 (s, 2H), 5.49 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 5.30 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.13 (s, 3H), 2.57 – 2.44 (sept, $J = 7.0$ Hz 1H),

2.29 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.98 (s, 6H), 1.02 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 218.26 (CS_2), 143.12 (C_{ar}), 140.44 (C_{tz}), 138.58 ($C\text{-CS}_2$), 135.96 (C_{ar}), 132.7 (CH_{ar}), 131.1 (C_{ar}), 130.1 (C_{ar}), 130.0 (CH_{ar}), 129.9 (CH_{ar}), 120.7 (C_{ar}), 106.7 ($C_{p\text{-cym}}$), 104.5 ($C_{p\text{-cym}}$), 86.0 ($\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 85.7 ($\text{CH}_{p\text{-cym}}$), 39.3 (NCH_3), 32.2 (CH), 22.8 (ArCH_3), 21.5 (ArCH_3), 19.4 (ArCH_3), 17.8 (ArCH_3).

6.4. COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CSNPh (6a y 6c).

La obtención del complejo de rutenio se llevó a cabo mediante la reacción de 0.5 eq del dímero de rutenio, 1 eq de ligante (SCNPh) y 1 eq de KPF_6 en 3 mL de DCM en un matraz Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno, la reacción se dejó por 24 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se filtró mediante celita, el filtrado se secó al vacío obteniendo un sólido naranja (Esquema 24)



Esquema 24. Síntesis general de complejos de Ru con ligantes SCNPh.

6.4.1 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CSN (6a).

Por último, se sintetizó el complejo **6a** siguiendo el procedimiento anterior, obteniendo un sólido color naranja con un rendimiento de 90%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm)= 7.34 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, CH_{Ar}), 7.24 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.14 (s, 3H, CH_{Ar}), 7.09 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.02 (s, 3H, CH_{Ar}), 6.90 – 6.80 (m, 3H, CH_{Ar}), 6.72 (d, $J =$

4.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 5.44 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, $CH_{p-cimeno}$), 5.18 (s, 2H, $CH_{p-cimeno}$), 5.15 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, $CH_{p-cimeno}$), 2.52 (sept, $J = 13.6, 6.8$ Hz, 1H, CH), 2.48 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.37 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.29 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.11 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.06 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.04 (s, 3H, Ar- CH_3), 1.60 (s, 3H, Ar- CH_3), 1.10 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3_{ipr}). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 168.97 (SCN), 147.59, 143.83, 143.64, 135.95, 135.33, 134.62, 133.49, 132.35, 130.52, 130.48, 130.13, 130.0, 129.6, 129.5, 129.4, 129.0, 127.7, 121.2, 119.9, 104.3, 99.7, 83.4, 82.8, 82.6, 81.8, 31.7, 22.6, 22.4, 21.6, 21.4, 19.0, 18.7, 18.1, 17.7, 17.2. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -72.4 -73.8.

6.4.2 COMPLEJO RUTENIO-ARENO CONTENIENDO BETAÍNA TIPO MIC-CSN (6c).

De igual manera se sintetizó el siguiente compuesto siguiendo la metodología anterior, donde se obtuvo un rendimiento de 92% un sólido de color naranja-rojizo. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm)= 7.24 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.13 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.09 (s, 1H, CH_{Ar}), 7.02 (d, $J = 5.3$ Hz, 3H, CH_{Ar}), 6.95 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ar}), 6.85 (s, 1H, CH_{Ar}), 6.76 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H, CH_{Ar}), 5.44 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, $CH_{p-cimeno}$), 5.20 (s, 2H, $CH_{p-cimeno}$), 5.17 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, $CH_{p-cimeno}$), 2.56 – 2.50 (sept, 1H, CH), 2.48 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.37 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.31 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.28 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.10 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.04 (s, 6H, Ar- CH_3), 1.61 (s, 3H, Ar- CH_3), 1.11 (d, $J = 6.9, 4.2$ Hz, 6H, Ar- CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) 169.2 (SCN), 147.5, 143.7, 143.4, 143.2, 141.5, 135.9, 135.0, 134.6, 134.3, 133.4, 130.3, 130.1, 130.0, 129.8, 129.8, 129.1, 129.1, 128.9, 127.6, 121.1, 116.7, 103.7, 99.6, 83.2, 82.7, 82.3, 81.7, 31.5, 29.7, 22.4, 22.2, 21.5, 21.4, 21.3, 18.8, 18.5, 17.9, 17.5, 17.1. ^{19}F NMR (376 MHz, $CDCl_3$) δ -72.54, -74.43.

6.5 PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LA TRANSFERENCIA DE H DE ALDEHÍDOS A ALCOHOLES USANDO COMPLEJO 5a.

En un tubo de reacción (meticulosamente limpiado con agua regia para evitar la presencia de impurezas metálicas) fue equipado con una barra magnética y cargado con 0.4 mmol del aldehído, 40% de t-BuOK, 0.5% mol del complejo **5a** y 3 mL de de isopropanol. El tubo de reacción fue cerrado con teflón e introducido en un baño de aceite a 80°C durante 6 h. Una vez completada la reacción, el tubo de reacción fue enfriado a temperatura ambiente. La mezcla reacción fue filtrada a través de una cama de celita y el solvente fue evaporado. El crudo resultante fue purificado por columna cromatográfica en silica gel con una mezcla de hexano y acetato de etilo como fase móvil. Los productos fueron purificados e identificados por espectroscopia RMN ¹H.

Fenilmetanol. Siguiendo el procedimiento anterior se obtuvo el compuesto deseado como un líquido amarillo con un rendimiento aislado de 95%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 7.36-7.34 (m, 5H, CH_{ar}), 4.69 (s, 2H, CH₂), 2.39(1H, OH).

(4-metoxifenil)metanol. Se obtuvo el compuesto como un líquido amarillo con un rendimiento de 87%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.31 (d, J = 8.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 6.91 (d, J = 8.6 Hz, 2H, CH_{ar}), 4.64 (s, 2H, CH₂), 3.83 (s, 3H, CH₃).

(4-metilfenil)metanol. Líquido con una coloración amarilla con un rendimiento de 89%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.26 (d, J = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.17 (d, J = 8.2 Hz, 2H, CH_{ar}), 4.65 (s, 2H, CH₂), 2.35 (s, 3H, CH₃).

(4-bromofenil)metanol. El procedimiento general ofrece el compuesto deseado como un sólido amarillo con un rendimiento de 93%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 4.63 (s, 2H, CH₂), 2.09 (s, 1H, OH).

(4-fluorofenil)metanol. Siguiendo el procedimiento anterior se obtuvo el compuesto deseado como un sólido amarillo con un rendimiento aislado de 90%. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.33 (d, J = 8.7 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.05 (d, J = 8.8 Hz, 2H, CH_{ar}), 4.66 (s, 2H, CH₂).

(4-nitrofenil)metanol. Siguiendo el procedimiento anterior, se obtuvo el alcohol correspondiente, solido amarillo con un rendimiento de 97%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.25 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, CH_{ar}), 7.56 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, CH_{ar}), 4.86 (s, 2H, CH_2), 1.93 (s, 1H, OH).

(3-nitrofenil)metanol. Siguiendo el procedimiento anterior, se obtuvo el alcohol correspondiente, solido amarillo con un rendimiento de 95%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.24 (s, 1H, CH_{ar}), 8.14 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, CH_{ar}), 7.70 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, CH_{ar}), 7.57 – 7.50 (t, 1H, CH_{ar}), 4.82 (s, 2H, CH_2), 2.01 (s, 1H, OH).

Las condiciones para las cetonas fueron modificado debido a la baja reactividad, las condiciones para llevar a cabo dichas catálisis son 0.4 mmol de cetona, 40% mol de tBuOK, 0.5% mol del complejo **1c** en 3 mL de isopropanol a 100°C por 16 h. Los productos fueron identificados por RMN ^1H siendo consistentes con datos de la licenciatura.

Feniletan-1-ol. Siguiendo el procedimiento anterior se obtuvo el alcohol correspondiendo como un líquido ligeramente amarillo con un rendimiento de 98%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.37-7.35 (m, 4H, CH_{ar}), 7.29-7.28 (m, 1H, CH_{ar}), 4.87 (q, 1H, CH), 2.32 (s, 1H, OH), 1.49 (d, 3H, CH_3).

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Eckl, R. W. Industrial Aspects of Aqueous Catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, *116* (1–2), 27–33. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00073-8).
- (2) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chemical Reviews* **1999**, *100* (1), 39–91. <https://doi.org/10.1021/CR940472U>.
- (3) Dixon, D. A.; Arduengo, A. J. Electronic Structure of a Stable Nucleophilic Carbene. *Journal of Physical Chemistry* **2002**, *95* (11), 4180–4182. <https://doi.org/10.1021/J100164A003>.
- (4) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene [Erratum to Document Cited in CA114(7):62009r]. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *113* (7), 2801. <https://doi.org/10.1021/JA00007A092>.
- (5) Conejero, S. Carbenos Estables Con Estructura Electrónica de Tipo Singlete: Una Nueva y Excepcional Familia de Ligandos. *Anales de Química de la RSEQ, ISSN 1575-3417, ISSN-e 2792-5250, Nº. 1, 2009, págs. 25-32* **2009**, No. 1, 25–32.
- (6) Iwamoto, E.; Hirai, K.; Tomioka, H. A Triplet Carbene Surviving a Week in Solution at Room Temperature. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (48), 14664–14665. https://doi.org/10.1021/JA038423Z/SUPPL_FILE/JA038423ZSI20031010_125349.PDF.
- (7) Dixon, D. A.; Arduengo, A. J. Electronic Structure of a Stable Nucleophilic Carbene. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (11), 4180–4182. https://doi.org/10.1021/J100164A003/ASSET/J100164A003.FP.PNG_V03.
- (8) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. A Stable Crystalline Carbene. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (1), 361–363. https://doi.org/10.1021/JA00001A054/SUPPL_FILE/JA00001A054_SI_001.PDF.
- (9) Wanzlick, H. -W; Schikora, E. Ein Nucleophiles Carben. *Chemische Berichte* **1961**, *94* (9), 2389–2393. <https://doi.org/10.1002/CBER.19610940905>.
- (10) Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. -P; Ebel, K.; Brode, S. Preparation, Structure, and Reactivity of 1,3,4-Triphenyl-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ylidene, a New Stable Carbene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34* (9), 1021–1023. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199510211>.
- (11) Maier, G.; Endres, J.; Reisenauer, H. P. 2,3-Dihydrothiazol-2-Ylidene. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36* (16), 1709–1712. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199717091>.
- (12) Grundy, K. R.; Roper, W. R. Synthesis of Transition Metal—Heterocyclic Carbene Complexes. Oxazol-2-Ylidene and Oxazolidin-2-Ylidene Complexes of Osmium(II) Derived from Coordinated Tosylmethylisocyanide. *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *91* (3), C61–C64. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)89011-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)89011-7).

- (13) Wanzlick, H. -W; Schönherr, H. -J. Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, 7 (2), 141–142. <https://doi.org/10.1002/ANIE.196801412>.
- (14) The IUPAC Compendium of Chemical Terminology. *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* **2019**. <https://doi.org/10.1351/GOLDBOOK>.
- (15) Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadieu, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. Isolation of a C5-Deprotonated Imidazolium, a Crystalline “Abnormal” N-Heterocyclic Carbene. *Science* **2009**, 326 (5952), 556–559. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1178206>.
- (16) Mendoza-Espinosa, D.; Ung, G.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. Mesoionic Thiazol-5-Ylidenes as Ligands for Transition Metal Complexes. *Chemical Communications* **2011**, 47 (38), 10614–10616. <https://doi.org/10.1039/C1CC14165A>.
- (17) Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. 1,2,3-Triazolylidenes as Versatile Abnormal Carbene Ligands for Late Transition Metals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (41), 13534–13535. https://doi.org/10.1021/JA805781S/SUPPL_FILE/JA805781S_SI_002.CIF.
- (18) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W. R.; Crabtree, H. Abnormal Binding in a Carbene Complex Formed from an Imidazolium Salt and a Metal Hydride Complex. *Chemical Communications* **2001**, 1 (21), 2274–2275. <https://doi.org/10.1039/B107881J>.
- (19) Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. 1,2,3-Triazolylidenes as Versatile Abnormal Carbene Ligands for Late Transition Metals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (41), 13534–13535. <https://doi.org/10.1021/JA805781S>.
- (20) Han, Y.; Huynh, H. V.; Tan, G. K. Palladium(II) Pyrazolin-4-Ylidenes: Remote N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Catalytic Application in Aqueous Suzuki-Miyaura Coupling. *Organometallics* **2007**, 26 (26), 6581–6585. <https://doi.org/10.1021/OM7009107>.
- (21) Breugst, M.; Reissig, H. U. The Huisgen Reaction: Milestones of the 1,3-Dipolar Cycloaddition. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (30), 12293. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202003115>.
- (22) Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; Yus, M. Multicomponent Click Synthesis of 1,2,3-Triazoles from Epoxides in Water Catalyzed by Copper Nanoparticles on Activated Carbon. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, 76 (20), 8394–8405. https://doi.org/10.1021/JO2016339/SUPPL_FILE/JO2016339_SI_004.CIF.
- (23) Xu, H.; Ma, S.; Xu, Y.; Bian, L.; Ding, T.; Fang, X.; Zhang, W.; Ren, Y. Copper-Catalyzed One-Pot Synthesis of 1,2,4-Triazoles from Nitriles and Hydroxylamine. *Journal of Organic Chemistry* **2015**, 80 (3), 1789–1794. https://doi.org/10.1021/JO502709T/SUPPL_FILE/JO502709T_SI_002.PDF.
- (24) Wirschun, W.; Winkler, M.; Lutz, K.; Jochims, J. C. 1,3-Diaza-2-Azoniaallene Salts: Cycloadditions to Alkynes, Carbodiimides and Cyanamides. *Journal of the Chemical Society, Perkin 1* **1998**, No. 11, 1755–1762. <https://doi.org/10.1039/A801797B>.

- (25) Bouffard, J.; Keitz, B. K.; Tonner, R.; Guisado-Barrios, G.; Frenking, G.; Grubbs, R. H.; Bertrand, G. Synthesis of Highly Stable 1,3-Diaryl-1 H -1,2,3-Triazol-5-Ylidenes and Their Applications in Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis. *Organometallics* **2011**, *30* (9), 2617–2627. <https://doi.org/10.1021/om200272m>.
- (26) Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis* **2006**, 1–304. <https://doi.org/10.1002/9783527609451>.
- (27) Hettmanczyk, L.; Schulze, D.; Suntrup, L.; Sarkar, B. Mono- and Digold(I) Complexes with Mesoionic Carbenes: Structural Characterization and Use in Catalytic Silver-Free Oxazoline Formation. *Organometallics* **2016**, *35* (22), 3828–3836. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00675>.
- (28) Poulain, A.; Canseco-Gonzalez, D.; Hynes-Roche, R.; Müller-Bunz, H.; Schuster, O.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Albrecht, M. Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes. *Organometallics* **2011**, *30* (5), 1021–1029. https://doi.org/10.1021/OM101076U/SUPPL_FILE/OM101076U_SI_002.CIF.
- (29) Wei, Y.; Petronilho, A.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Mesoionic Triazolylidene Nickel Complexes: Synthesis, Ligand Lability, and catalytic C–C Bond Formation Activity. *Organometallics* **2014**, *33* (20), 5834–5844. <https://doi.org/10.1021/OM500593S>.
- (30) Keitz, B. K.; Bouffard, J.; Bertrand, G.; Grubbs, R. H. Protonolysis of a Ruthenium-Carbene Bond and Applications in Olefin Metathesis. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (22), 8498. <https://doi.org/10.1021/JA203070R>.
- (31) Sierra, M. A.; De La Torre, M. C. 1,2,3-Triazolium-Derived Mesoionic Carbene Ligands Chiral Sulfur-Based Moieties: Synthesis, Catalytic Properties, and Their Role in Chirality Transfer. *ACS Omega* **2019**, *4* (8), 12983. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.9B01285>.
- (32) Heath, R.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. Silver(I) NHC Mediated C–C Bond Activation of Alkyl Nitriles and Catalytic Efficiency in Oxazoline Synthesis. *Chemical Communications* **2015**, *51* (41), 8699–8701. <https://doi.org/10.1039/C5CC02558C>.
- (33) Pretorius, R.; Fructos, M. R.; Müller-Bunz, H.; Gossage, R. A.; Pérez, P. J.; Albrecht, M. Synthesis and Catalytic Applications of 1,2,3-Triazolylidene Gold(I) Complexes in Silver-Free Oxazoline Syntheses and C–H Bond Activation. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (37), 14591–14602. <https://doi.org/10.1039/C6DT02181F>.
- (34) Rigo, M.; Hettmanczyk, L.; Heutz, F. J. L.; Hohloch, S.; Lutz, M.; Sarkar, B.; Müller, C. Phosphinines versus Mesoionic Carbenes: A Comparison of Structurally Related Ligands in Au(I)-Catalysis. *Dalton Transactions* **2016**, *46* (1), 86–95. <https://doi.org/10.1039/C6DT03766F>.
- (35) Wright, J. R.; Young, P. C.; Lucas, N. T.; Lee, A. L.; Crowley, J. D. Gold(I) and Palladium (II) Complexes of 1,3,4-Trisubstituted 1,2,3-Triazol-5-Ylidene “Click” Carbenes: Systematic Study of the Electronic and Steric Influence on Catalytic Activity. *Organometallics* **2013**, *32* (23), 7065–7076. <https://doi.org/10.1021/OM400773N>.
- (36) Pretorius, R.; Fructos, M. R.; Müller-Bunz, H.; Gossage, R. A.; Pérez, P. J.; Albrecht, M. Synthesis and Catalytic Applications of 1,2,3-Triazolylidene Gold(I) Complexes in Silver-

Free Oxazoline Syntheses and C–H Bond Activation. **2016**, *45*, 14591. <https://doi.org/10.1039/c6dt02181f>.

(37) Kilpin, K. J.; Paul, U. S. D.; Lee, A. L.; Crowley, J. D. Gold(I) “Click” 1,2,3-Triazolylidenes: Synthesis, Self-Assembly and Catalysis. *Chemical Communications* **2010**, *47* (1), 328–330. <https://doi.org/10.1039/C0CC02185G>.

(38) Álvarez-Pérez, M.; Frutos, M.; Viso, A.; Fernández De La Pradilla, R.; De La Torre, M. C.; Sierra, M. A.; Gornitzka, H.; Hemmert, C. Gold(I)-Catalyzed Cycloisomerization-Dimerization Cascade of Benzene-Tethered 1,6-Enynes. *The Journal of Organic Chemistry* **2017**, *82* (14), 7546–7554. <https://doi.org/10.1021/ACS.JOC.7B01273>.

(39) Skoog, D. A.; Skoog, D. A. *Fundamentals of Analytical Chemistry*.

(40) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. Stable Carbenes. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (1), 39–91. https://doi.org/10.1021/CR940472U/ASSET/CR940472U.FP.PNG_V03.

(41) Delaude, L.; Demonceau, A.; Wouters, J. Assessing the Potential of Zwitterionic NHC-CS₂ Adducts for Probing the Stereoelectronic Parameters of N-Heterocyclic Carbenes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (13), 1882–1891. <https://doi.org/10.1002/EJIC.200801110>.

(42) Delaude, L. Betaine Adducts of N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Properties, and Reactivity. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009* (13), 1681–1699. <https://doi.org/10.1002/EJIC.200801227>.

(43) Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. Organocatalytic Reactions Enabled by N-Heterocyclic Carbene. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (17), 9307–9387. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00060/ASSET/ACS.CHEMREV.5B00060.FP.PNG_V03.

(44) Fèvre, M.; Pinaud, J.; Gnanou, Y.; Vignolle, J.; Taton, D. N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) as Organocatalysts and Structural Components in Metal-Free Polymer Synthesis. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (5), 2142–2172. <https://doi.org/10.1039/C2CS35383K>.

(45) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. Coinage Metal-N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (8), 3561–3598. <https://doi.org/10.1021/CR8005153>.

(46) Arnold, P. L.; Casely, I. J. F-Block N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Chemical Reviews* **2009**, *109* (8), 3599–3611. https://doi.org/10.1021/CR8005203/ASSET/CR8005203.FP.PNG_V03.

(47) Kiefer, C.; Bestgen, S.; Gamer, M. T.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Roesky, P. W. Alkynyl-Functionalized Gold NHC Complexes and Their Coinage Metal Clusters. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (30), 13662–13670. <https://doi.org/10.1039/C5DT02228B>.

(48) Schaper, L. A.; öfele, K.; Kadyrov, R.; Bechlars, B.; Drees, M.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. N-Heterocyclic Carbenes via Abstraction of Ammonia: “normal” Carbenes with “Abnormal” Character. *Chemical Communications (Camb)* **2012**, *48* (32), 3857–3859. <https://doi.org/10.1039/C2CC30611E>.

- (49) Lamb, J. R.; Brown, C. M.; Johnson, J. A. N-Heterocyclic Carbene–Carbodiimide (NHC–CDI) Betaine Adducts: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Science* **2021**, *12* (8), 2699–2715. <https://doi.org/10.1039/D0SC06465C>.
- (50) Karlin, K. D. Progress in Inorganic Chemistry. Vol. 54. **2005**, 535.
- (51) Shi, Y. C.; Cheng, H. R.; Yuan, L. M.; Li, Q. K. M4-Orthothiocarbonato-Tetrakis[Tricarbonyliron(I)](2 Fe - Fe). *Acta Crystallogr Sect E Struct Rep Online* **2011**, *67* (11). <https://doi.org/10.1107/S1600536811041936>.
- (52) L. L. Borer, J. V. K. P. A. K. and D. M. F. -. *Inorganica Chimica*. **1986**, *129*, 223–226.
- (53) Delaude, L.; Sauvage, X.; Demonceau, A.; Wouters, J. Synthesis and Catalytic Evaluation of Ruthenium-Arene Complexes Generated Using Imidazol(in)ium-2-Carboxylates and Dithiocarboxylates. *Organometallics* **2009**, *28* (14), 4056–4064. https://doi.org/10.1021/OM9002363/SUPPL_FILE/OM9002363_SI_001.CIF.
- (54) Naeem, S.; Thompson, A. L.; Delaude, L.; Wilton-Ely, J. D. E. T. Non-Innocent Behaviour of Dithiocarboxylate Ligands Based on N-Heterocyclic Carbenes. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (36), 10971–10974. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201001235>.
- (55) Saira Naeem; Lionel Delaude; Andrew, J. P. W.; Wilton-Ely, J. D. E. T. The Use of Imidazolium-2-Dithiocarboxylates in the Formation of Gold(I) Complexes and Gold Nanoparticles. *Inorg Chem* **2010**, *49* (4), 1784–1793. <https://doi.org/10.1021/IC9021504>.
- (56) Neuba, A.; Ortmeyer, J.; Konieczna, D. D.; Weigel, G.; Fi Orke, U.; Henkel, G.; Wilhelm, R. Synthesis of New Copper(I) Based Linear 1-D-Coordination Polymers with Neutral Imidazolium-Dithiocarboxylate Ligands †. **2015**. <https://doi.org/10.1039/c4ra09033k>.
- (57) Li, Y. Y.; Yu, S. L.; Shen, W. Y.; Gao, J. X. Iron-, Cobalt-, and Nickel-Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation and Asymmetric Hydrogenation of Ketones. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48* (9), 2587–2598. https://doi.org/10.1021/ACS.ACCOUNTS.5B00043/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2015-000437_0023.GIF.
- (58) Bouffard, J.; Keitz, B. K.; Tonner, R.; Guisado-Barrios, G.; Frenking, G.; Grubbs, R. H.; Bertrand, G. Synthesis of Highly Stable 1,3-Diaryl-1 H -1,2,3-Triazol-5-Ylidenes and Their Applications in Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis. *Organometallics* **2011**, *30* (9), 2617–2627. https://doi.org/10.1021/OM200272M/SUPPL_FILE/OM200272M_SI_002.CIF.
- (59) Cerón-Castelán, J. E.; Salazar-Pereda, V.; González-Montiel, S.; Mendoza-Espinosa, D.; Castro-Osma, J. A.; López-Santos, L.; Gómez-Bonilla, M. A.; Sandoval-Chavez, C. I. RhIII and IrIII Complexes Bearing NNO-Heteroscorpionates and Their Application in Catalytic Transfer Hydrogenation. *New Journal of Chemistry* **2022**, *46* (41), 19841–19847. <https://doi.org/10.1039/d2nj02704f>.

8. ANEXOS

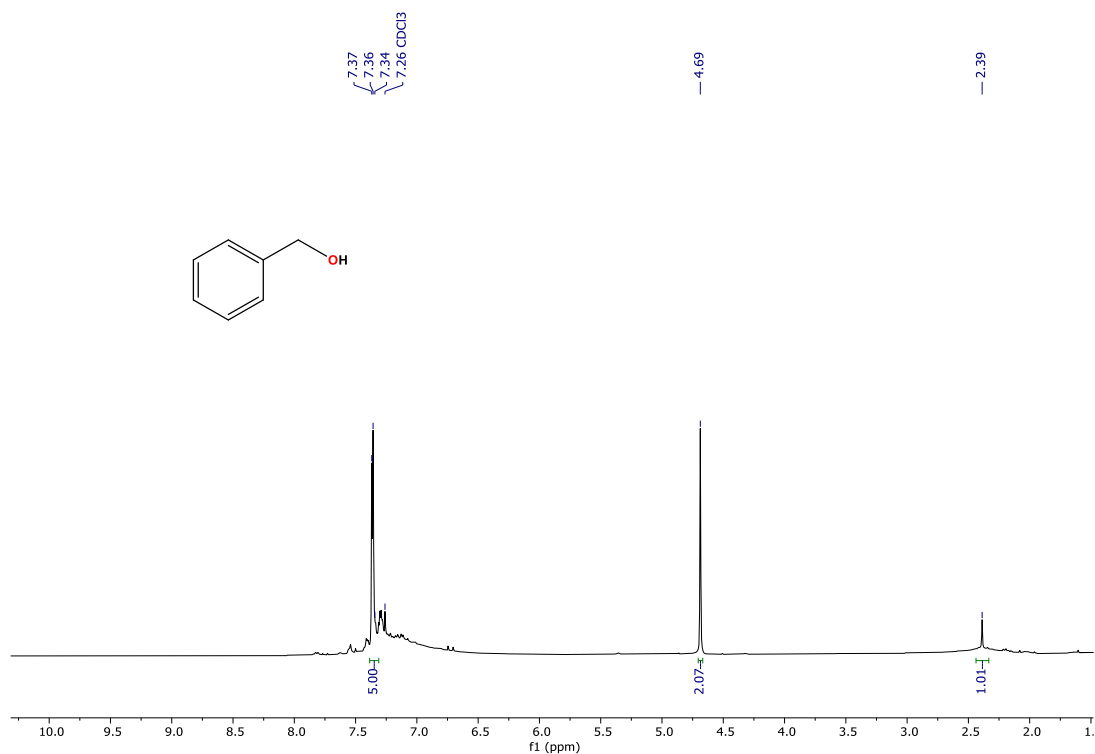


Figura 57. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del (4-metoxifenil)metanol en CDCl_3 .

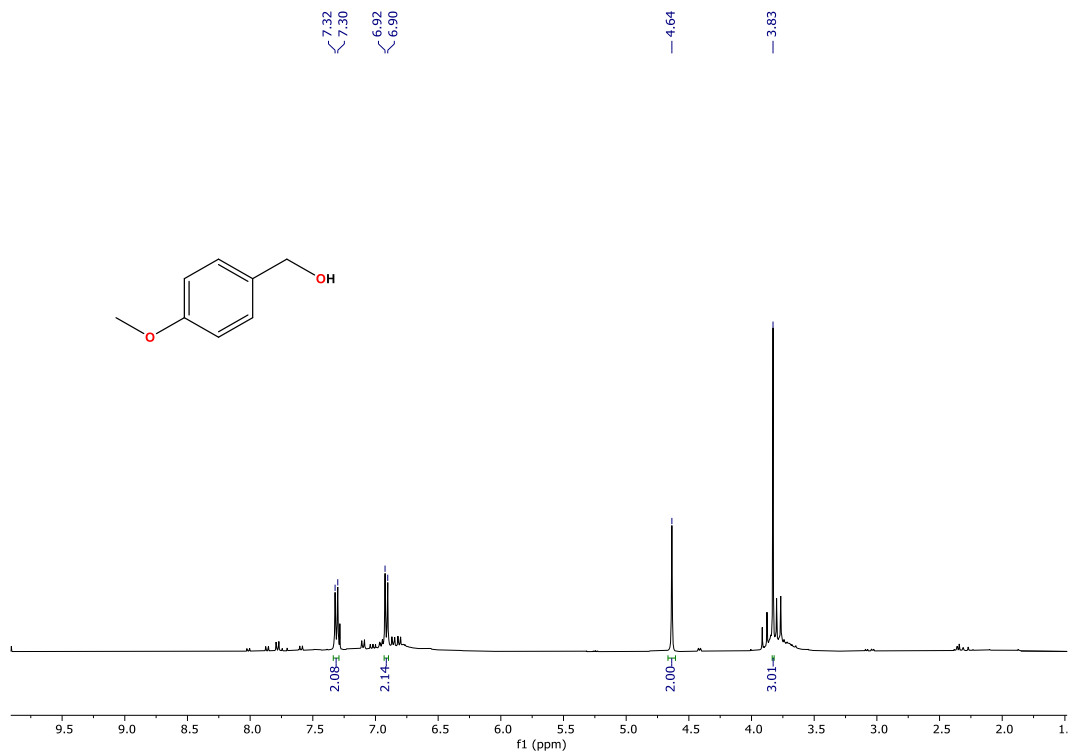


Figura 58. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del tolimetanol en CDCl_3 .

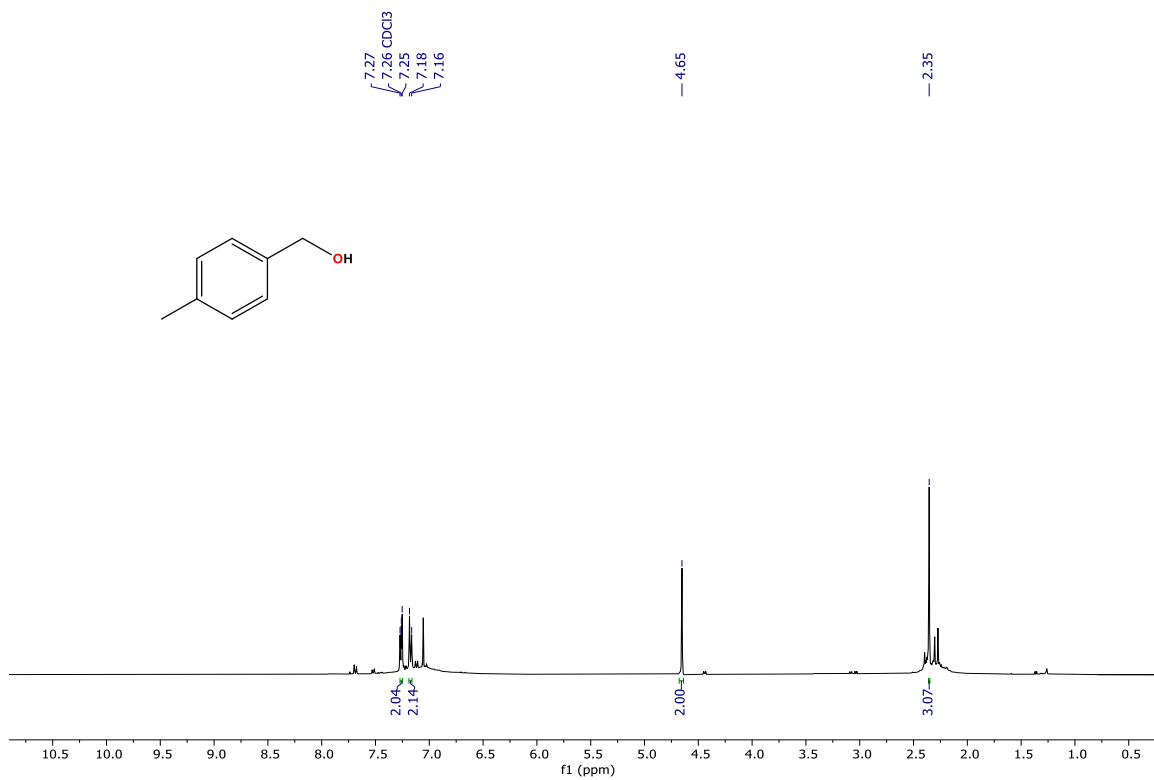


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-metilfenilmetanol en CDCl_3 .

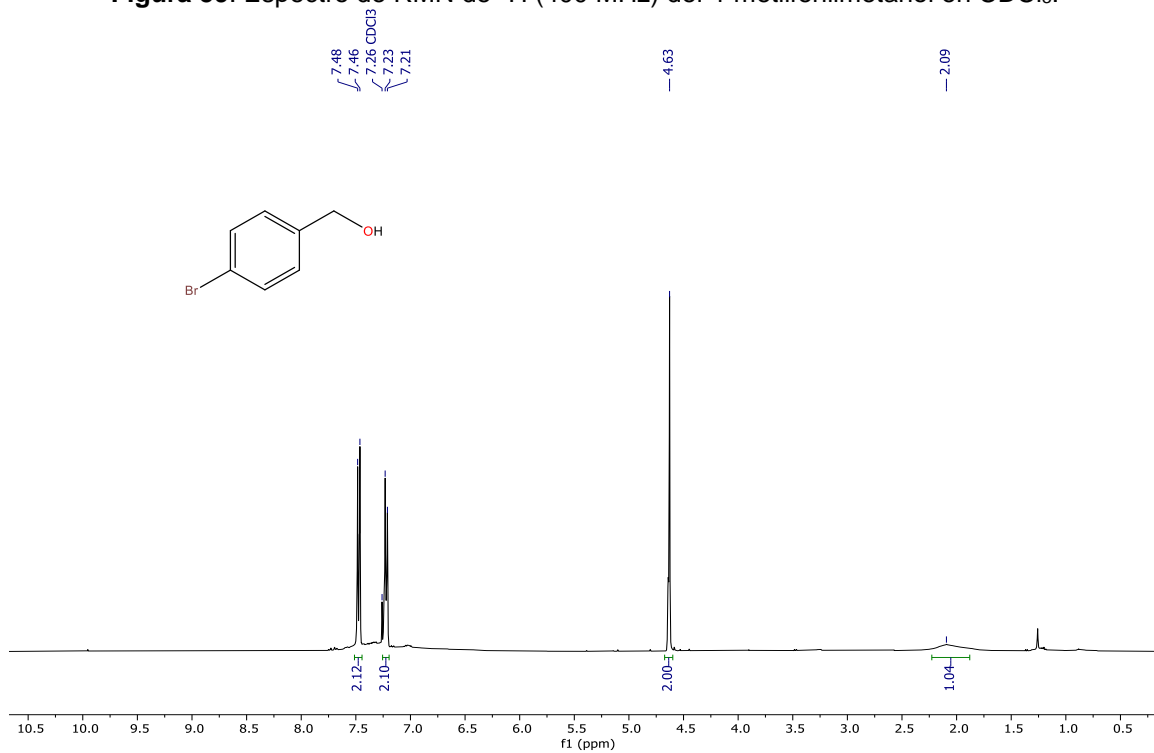


Figura 60. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-bromofenilmetanol en CDCl_3 .

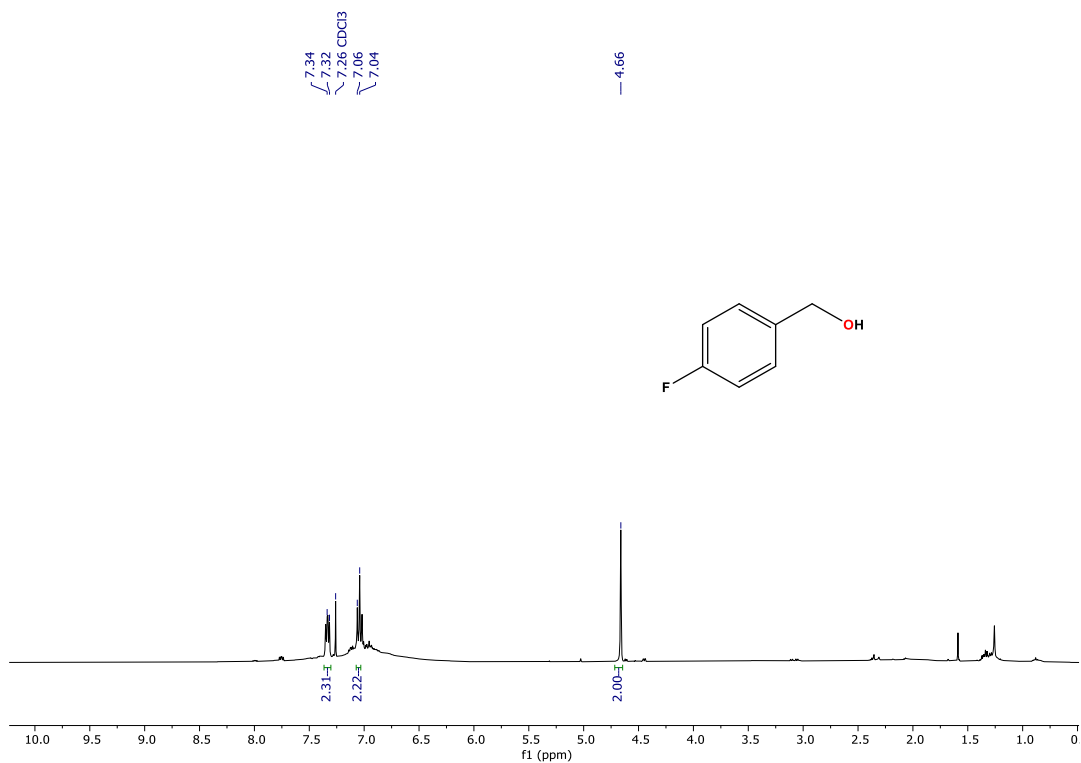


Figura 61. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-fluorofenilmetanol en CDCl_3



Figura 62. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) del 4-nitrofenilmetanol en CDCl_3

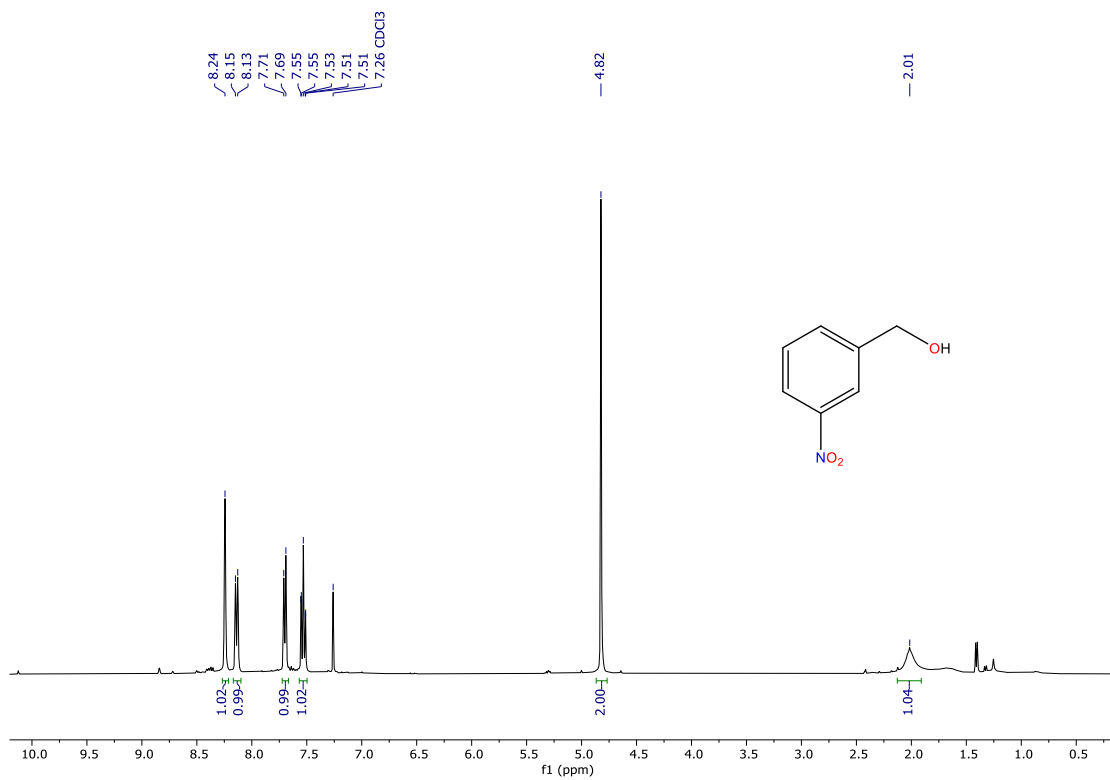


Figura 63. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del 3-nitrofenilmetanol en CDCl₃

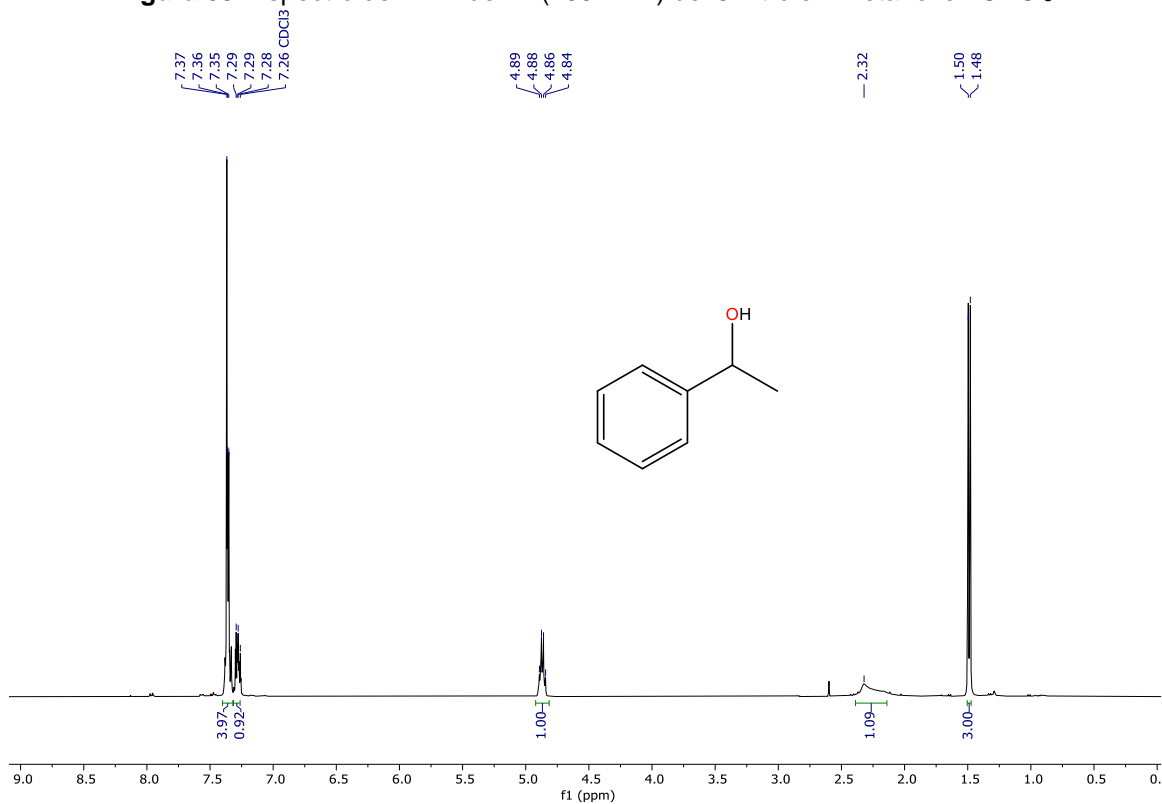


Figura 64. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz) del (1-feniletano-1-ol) en CDCl₃