

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**Centro de Investigaciones Químicas**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS DE  
IRIDIO CON N-ARIL-4,5-DIMETILEN-1,3-OXAZOLIDIN-2-ONAS Y  
COMPLEJOS DE COBRE CON FUROILTIOUREAS**

**T E S I S**

Para obtener el Título de

**QUÍMICO**

**Presenta:**

**ROSA MARÍA PADILLA PAZ**



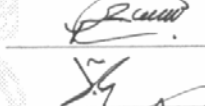
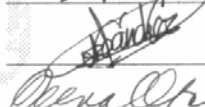
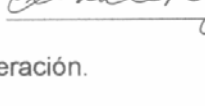


Asesores: Dra. Verónica Salazar Pereda  
Dra. Elena María Otazo Sánchez

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
LICENCIATURA EN QUÍMICA

M. en C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,  
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR  
DE LA U.A.E.H.,  
Presente:

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a la pasante de Licenciatura en Química **Rosa María Padilla Paz**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis y estudio de complejos organometálicos de Iridio con N-aril-4,5-dimetileno-1,3-oxazolidin-2-onas y complejos de cobre con furoiltiureas**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dra. Noemí Andrade López	
PRIMER VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda	
SEGUNDO VOCAL:	Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo	
TERCER VOCAL:	Dr. Francisco Javier Zuno Cruz	
SECRETARIO:	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez	
PRIMER SUPLENTE:	Dra. Gloria Sánchez Cabrera	
SEGUNDO SUPLENTE:	Dra. Elena María Otazo Sánchez	

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE  
"Amor, Orden y Progreso"  
Pachuca Hidalgo, Diciembre 13 de 2005.



M. en C. Claudia Coronel Olivas  
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química

CENTRO DE INVESTIGACIONES  
QUÍMICAS

*En memoria del águila que se hizo presente a través de sus pensamientos y acciones, que supo elegir el lugar y el momento para darme una obra genial por lo vasto de su horizonte y la extensión de sus aplicaciones.*

*Un águila que con sus hechos, su conducta y su amor, ha permitido que la recuerde eternamente.*

## *Dedicatorias*

*A Dios , por ser siempre mi fuerza y permitirme seguir aquí aun a pesar de todo.*

*A el motivo más grande de inspiración y amor en mi vida, **mi madre.***

*A los etéreos designios que elevan y hacen  
posible el encuentro a través de sueños y de magia,  
con la ilusión y la poesía de vivir y ser:  
a **Jorge y Juan** con amor.*

*A **Ulos**, porque por medio de ti, ahora se que el amor,  
la fe y la esperanza son una ilusión, pero que debe existir  
la grandeza y la plenitud que les de el vivir.*

*Gracias por ser quien eres.*

## *Agradecimientos*

*A la Dra. Elena Otazo Sánchez, por ser mi asesora.*

*Al Dr. Oscar Suárez Castillo, por su valiosa aportación para la realización de esta tesis.*

*A la Maestra Alicia Martínez Lecuona, porque gracias a usted tengo la satisfacción de saber que el mayor placer no está en lo que se recibe sin haberse ganado, sino en lo que se recibe florecido por el esfuerzo propio.*

*A la Dra. Elvira Ramírez, por enseñarme a valorar aun más mi existencia y hacerme ver que a pesar de todo puedo seguir en pie.*

*A Lidia, por todo su apoyo y amistad incondicional.*

*A Mac, por todas sus atenciones y por estar siempre conmigo.*

*De manera muy especial a la familia Latorre Zamora, por su hospitalidad y por hacerme sentir parte de su familia.*

*A mis amigos más cercanos: Diego, Dme, Gil, Fini, Jaz, Juancho y Richard, por su amistad sincera.*

*A mis hermanitos: Juan Carlos, Arian, Edgar, Martín y Dío, por los momentos compartidos.*

*A todos mis compañeros de laboratorio: Alberto, Bere, Claus, Erick, John, Laurita, Lupita y Mika por hacer más ameno el trabajo en el laboratorio.*

*Y a todos aquellos héroes anónimos por su aportación directa e indirecta, mil gracias.*

*Agradezco infinitamente a la Dra. Verónica Salazar Zereda por toda su paciencia, consejos y comprensión. Sin su apoyo yo no hubiera podido terminar este proyecto tan importante en mi vida.*

*Gracias por darme la oportunidad de trabajar con usted.*

*El universo está constituido según un plan cuya profunda simetría está presente de algún modo en la estructura interna de nuestro intelecto (Paul Valéry, poeta francés).*

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Usos Especiales del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por las doctoras Verónica Salazar Pereda y Elena M. Otazo Sánchez con una beca otorgada por el Programa de Mejoramiento al Profesorado (PROMEP) de la SEP, con fecha de julio del 2004.

La primera parte de este trabajo se presentó en el **6to** Taller de Química CINVESTAV, D.F. “Jóvenes en la Investigación”. Departamento de Química.

**Síntesis y estudio de reactividad de compuestos organometálicos de iridio con ligantes polidentados del tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  y dienos exocíclicos derivados de 3-oxazolidin-2-onas N-sustituídas en presencia de aldehídos.** (2004).

**2do** Encuentro de Química Inorgánica, Pachuca Hidalgo:

**Síntesis y estudio de reactividad de compuestos organometálicos de iridio con ligantes polidentados del tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  y dienos exocíclicos derivados de 3-oxazolidin-2-onas, N-sustituídas en presencia de aldehídos.** 23-24 junio, 2005.

El primer capítulo de esta tesis generó una publicación en la revista científica Organometallics: *Synthesis of  $\eta^4:\pi^2$ -Exocyclic-diene Iridium (I) complexes derived from 1,3-oxazolidin-2-ones and their transformation into Iridium (III) derivatives by reaction with a phosphine and with aldehydes.* (Aceptada en octubre-2005).



## ÍNDICE

**CAPÍTULO I.** Síntesis y estudio de reactividad de compuestos organometálicos de iridio con ligantes polidentados del tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  y dienos exocíclicos derivados de 3-oxazolidin-2-onas N-sustituídas en presencia de aldehídos.

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. ANTECEDENTES</b>	3
2.1 Ligantes tipo $\text{Tp}^{\text{H}}$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	3
2.2 Los complejos metal-olefina y sus enlaces con metales de transición	6
2.2.1 Síntesis de complejos metal-olefina	8
2.2.2 Compuestos aromáticos y olefínicos	11
2.3 Reactividad de los complejos olefínicos	13
2.4 Los dienos como ligantes	16
2.4.1 Reacciones de complejación de di y oligoolefinas	23
2.5 Síntesis y caracterización de derivados del tipo $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$	26
2.6 Compuestos de dienos conjugados	27
2.6.1 Dienos exocíclicos derivados de 2-oxazolidinonas	28
<b>3. OBJETIVOS</b>	30
<b>4. DISCUSION DE RESULTADOS</b>	31
4.1 Activación de los dienos N-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin- 2-onas con el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$	31
4.2 Caracterización de los complejos $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-cloroaril})\text{-4,5-dimetilen-}$ 1,3-oxazolidin-2-ona) y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-4,5-dimetilen-1,3-oxazo-}$ lidin-2-ona) ( <b>119a</b> y <b>119b</b> )	32

4.2.1 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ de los complejos <b>119a</b> y <b>119b</b>	35
4.2.2 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ de los complejos <b>119a</b> y <b>119b</b>	37
4.3 Reactividad del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-cloroaril})\text{-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-onas}$ ( <b>119a</b> ) con benzaldehído y para metoxibenzaldehído	44
4.3.1 Caracterización de los complejos <b>120a</b> y <b>121a</b>	44
4.3.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ del complejo <b>120a</b> y <b>121a</b>	47
4.3.3 Irradiación Selectiva de RMN de $^1\text{H}$ del complejo <b>120a</b>	49
4.3.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ del complejo <b>120a</b> y <b>121a</b> .	51
4.4 Reactividad del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-ona}$ ( <b>119b</b> ) con benzaldehído y para metoxibenzaldehído.	56
4.4.1 Caracterización de los complejos <b>120b</b> y <b>121b</b>	56
4.4.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ del complejo <b>120b</b> y <b>120b</b>	57
4.4.3 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ del complejo <b>120b</b> y <b>121b</b>	58
4.5 Reactividad del $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-ona}$ con 1,2-bis (difenilfosfina) etino	60
4.5.1 Caracterización del complejo <b>122</b>	60
4.5.2 Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}$ {1H} del complejo <b>122</b>	62
4.5.3 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ del complejo <b>122</b>	63
4.5.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ del complejo <b>122</b>	65
4.6 Mecanismo de reacción para la formación de los complejos <b>120a-121b</b>	69
4.7 Difracción de rayos X de los complejo <b>120a</b> y <b>120b</b>	71
<b>5. CONCLUSIONES</b>	74
<b>6 PARTE EXPERIMENTAL</b>	75

6.1 Método general para la obtención de <i>N</i> -(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas	76
6.2 Síntesis del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -( <i>p</i> -cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona) <b>119a</b>	77
6.3 Síntesis del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -( <i>p</i> -metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona) <b>119b</b>	79
6.4 Síntesis del complejo <b>120a</b>	81
6.5 Síntesis del complejo <b>120b</b>	83
6.6 Síntesis del complejo <b>121a</b>	85
6.7 Síntesis del complejo <b>121b</b>	87
6.8 Síntesis del complejo de fosfina <b>122</b>	89

## CAPÍTULO II. Síntesis y caracterización de complejos de Cu con Furoiltiureas

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	91
<b>2. ANTECEDENTES</b>	93
2.1 Generalidades de las Tioureas	93
2.2 Furoiltiureas como ionóforos	94
2.3 Familias de ionóforos para Cu (II)	95
2.3.1 Síntesis de furoiltiureas	98
2.4 Espectroscopía de IR de tioureas 1-furoil-3monosustituídas y 3,3-disustituídas	100
2.5 Complejos de derivados de tioureas con Cu (II)	101
2.6 Efectos catalíticos del cobre sobre compuestos orgánicos y tioureas	107
<b>3. OBJETIVOS</b>	113

<b>4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	114
4.1 Obtención de complejos de Cu con furoiltiureas	114
4.2 Estados de oxidación Cu (II) y Cu (I) para los complejos con furoiltiureas	116
4.3 Efecto del ion Cu(II) en los ligantes derivados de furoiltiureas	120
4.4 Caracterización de los complejos de Cu por espectroscopía de IR	124
<b>5. CONCLUSIONES</b>	134
<b>6. PARTE EXPERIMENTAL</b>	135
6.1 Síntesis y caracterización de los complejos de Cu	136
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	148
<b>APENDICE A</b>	
Datos espectroscópicos y cristalográficos de los complejos <b>119a</b> , <b>119b</b> , <b>120a</b> , <b>12b</b> , <b>121a</b> y <b>121b</b>	152
<b>APÉNDICE B</b>	
Datos cristalográficos del compuesto <b>193a</b>	156

**ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS**

Å	Anstrong
AN	Acetonitrilo
Ar	Aromático
acac	Acetilacetato
ax	Axial
bipy	2,2-Bipiridil
bn	Bencilo
°C	Grados centígrados
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo Deuterado
cfa	Clorofenoxiacetato.
cm <sup>-1</sup>	Centímetros a la -1
CO	Carbonilo
COD	Ciclooctadieno
Coe	Cicloocteno.
Cp	Ciclopentadienilo
CpMe <sub>5</sub>	Pentametilciclopentadienilo, C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> .
Cy	Ciclohexano.
cyclops	Borato de difluoro-3,3-(trimetilendinitro)bis(2-butanoximato)
dba	Dibenzilidenacetona (1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona)
d	Doble
dd	Doble de dobles
dmpe	1,2-bis-(dimetilfosfino)etano
E	Del alemán <i>entgegen</i> , “opuestos”
ec	Ecuatorial
EV	Electrones de valencia
en	Etilendiamina
ESI's	Electrodos selectivos de iones
EP	En el plano
g	Gramos

g/mol	Gramos por mol
HETCOR	Correlación heteronuclear
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Del inglés Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
(IR) f	Banda fuerte
(IR) m	Banda media
(IR) d	Banda débil
ISE	Sensores electroquímicos
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	Tetracloro platinato de potasio
L	Ligante
m	Múltiple
Me	Metilo, (CH <sub>3</sub> )
Me <sub>3</sub> NO	Óxido de trimetilamina
mg	Miligramos
MHz	Megahertz
mL	Mililitros
M. M.	Masa molecular
NEV	Número de Electrones de Valencia
nm	Nanómetros
oct	Octaédrico
ORTEP	Siglas en inglés de Oak Ridge Thermal Ellipsoids Plot
Pd (bipy)(dba)	Dibencilidenacetona bipyridil de Paladio(0)
Pd (dba) <sub>3</sub>	Tris dibencilidenacetona de Paladio (0)
Ph	Fenilo, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
pma	2-piridilmetil-bis-(1-etiltioetil)amina
ppm	Partes por millón
pz	Pirazol

Py	Piridina
q	Cuádruple
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
RMN <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de fósforo treinta y uno
s	Simple
t	Triple
tBu	Terbutilo.
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TPH	Hidrotris-(pirazolil) borato
TP <sup>Me2</sup>	Hidrotris (3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
TCNE	Tetracianoetileno
Z	Del alemán <i>zusammen</i> , “juntos”
μB	Magnetones de Bohr
μl	Microlitro
δ	Desplazamiento químico

## CONSIDERACIONES GENERALES

La química organometálica de los elementos de las series de transición ha experimentado un notable desarrollo durante las últimas tres décadas y actualmente es un área de gran relevancia debido al interés teórico que presentan muchos de estos compuestos y a sus diversas aplicaciones en síntesis orgánica y en procesos de carácter técnico.<sup>1</sup>

Un área de la química organometálica en la que nuestro grupo de trabajo ha desarrollado en los últimos años es la que se refiere a los compuestos que contienen como ligantes moléculas o aniones que poseen átomos de N donadores y que se comportan como grupos quelatantes fuertemente donadores de electrones. Entre ellos destacan los ligandos del tipo tris (pirazolil) borato.<sup>2,3</sup>

Además se han realizado estudios sistemáticos sobre la química de una amplia variedad de compuestos de iridio. Una de las áreas en las que mayor actividad se ha desarrollado, es en el estudio de los compuestos de este elemento que contienen diolefinas coordinadas, fundamentalmente dienos exocíclicos derivados de 2-oxazolidinas *N*-sustituídas.<sup>4,5</sup>

Otro aspecto de la química de los compuestos de diolefina, es lo referente al modo de unión con el metal, cuya descripción más apropiada sigue siendo la que proporciona el bien conocido modelo de Chatt, Dewar y Duncanson.<sup>6,7</sup>

La presente tesis se ha concebido también como una continuación de trabajos realizados en entorno a la síntesis de ionóforos para el desarrollo de sensores electroquímicos (ISE) para el elemento metálico cobre<sup>8</sup>. Además de la exploración de efectos catalíticos por acción de sales de cobre sobre las furoiltiureas ya que estos compuestos orgánicos, pueden formar enlaces intramoleculares que dan pauta a la formación de otros compuestos totalmente diferentes a los ligantes con la funcionalidad tiourea.<sup>9</sup>

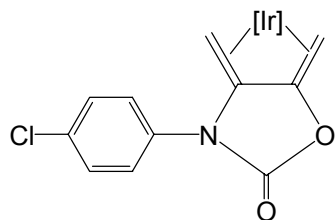
En el primer capítulo se estudian diversos complejos del elemento iridio con ligantes de tipo olefínico, mientras que en la segunda parte de este trabajo está dedicada a la obtención y caracterización de un conjunto de ionóforos basados en 1-furoiltiureas 3-monosustituídas y 3,3-disustituídas para ser estudiados con el ion Cu (II).



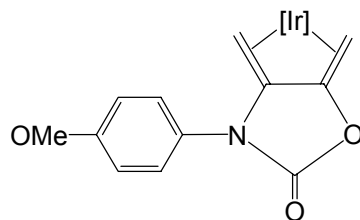
Los propios compuestos estudiados exigen la división de esta tesis en dos capítulos, cada uno de los cuales consta de una breve introducción, en la que se exponen los antecedentes bibliográficos de mayor relevancia, la parte experimental, en la que se describe la preparación de los nuevos complejos estudiados, la exposición de resultados y la discusión de los mismos.

**ÍNDICE DE COMPUESTOS**

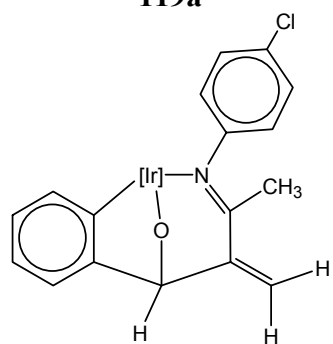
**CAPÍTULO I**



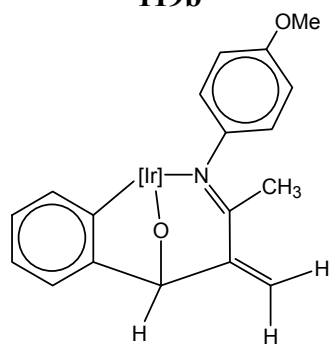
**119a**



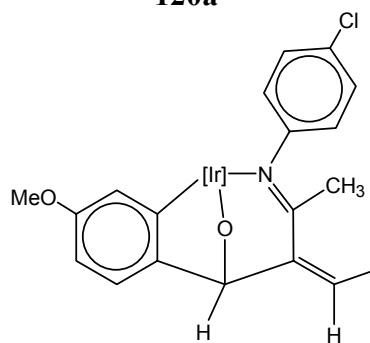
**119b**



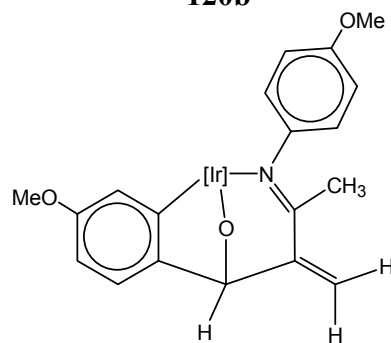
**120a**



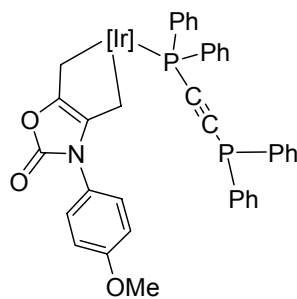
**120b**



**121a**

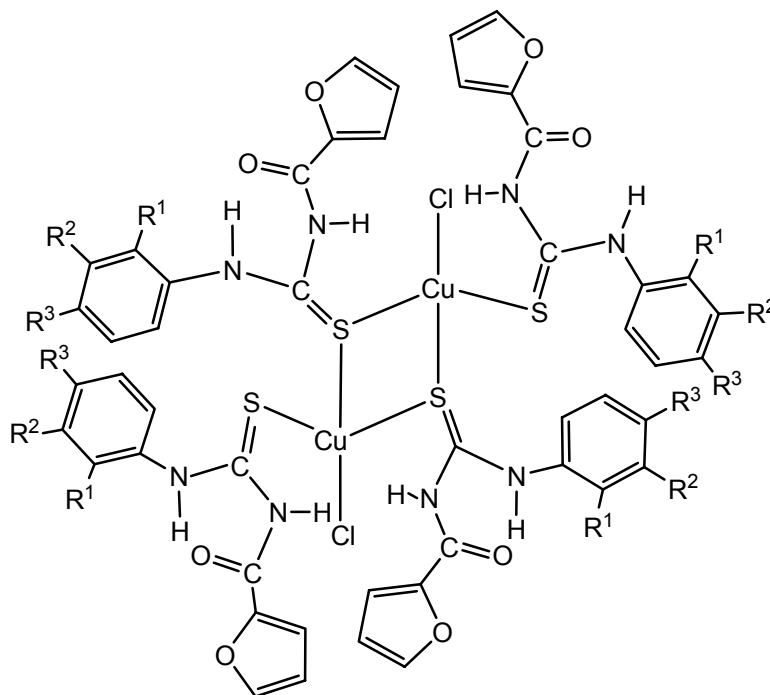


**121b**

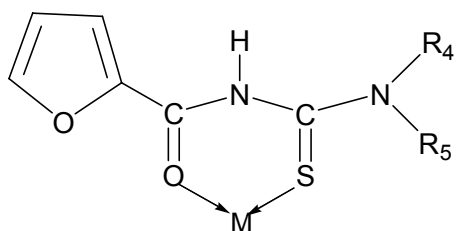


**122**

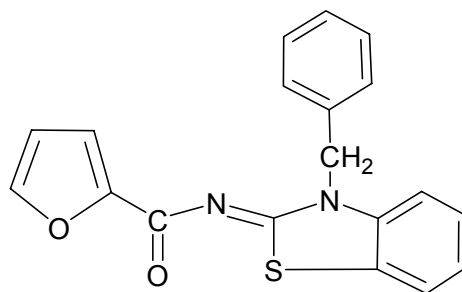
CAPÍTULO II



- 185**  $R_1 = R_2 = R_3 = H$   
**186**  $R_1 = CH_3, R_2 = R_3 = H$   
**187**  $R_1 = R_2 = H, R_3 = CH_3$   
**188**  $R_1 = F, R_2 = R_3 = H$   
**189**  $R_1 = H, R_2 = F, R_3 = H$   
**190**  $R_4 = H, R_5 = C_5NH_4$   
**191**  $R_4 = H, R_5 = C_6H_{11}$   
**192**  $R_4 = H, R_5 = C_{12}H_{25}$



- 193b**  $R_4 = C_6H_5, R_5 = CH_2C_6H_5$   
**194**  $R_4 = C_6H_6, R_5 = C_6H_5$



**193a**

# CAPÍTULO I

**Síntesis y estudio de reactividad de compuestos organometálicos de iridio con ligantes polidentados del tipo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  y dienos exocíclicos derivados de 3-oxazolidin-2-onas N-sustituídas en presencia de aldehídos.**

## 1 INTRODUCCION

Una de las áreas de la química organometálica que ha tenido un gran desarrollo recientemente es el estudio de los complejos de iridio que contienen olefinas coordinadas, fundamentalmente etileno y dienos conjugados. La investigación en este campo ha experimentado un fuerte impulso en las últimas décadas debido a la importancia de muchos de estos compuestos, bien como intermediarios o como catalizadores de un buen número de reacciones.<sup>10</sup>

Otro aspecto de la química de los compuestos de iridio con olefinas, que resultan de interés en la actualidad se refiere al modo de unión con el metal, cuya descripción más apropiada sigue siendo la que proporciona el modelo Chatt, Dewar y Duncanson<sup>6,7</sup>, los cuales hacen mención a las preferencias conformacionales de los ligantes olefinicos y a su comportamiento fluxional, especialmente con los compuestos en los que existen más de un ligante olefina.

El iridio es uno de los metales de transición del grupo IX más reactivo en cuanto a su química se refiere. El iridio es un metal blanco, pesado y quebradizo cuyo nombre proviene del latín: *iris* (arco iris), debido a la variedad de colores que presentan sus sales. Es un metal sumamente raro, ocupando el lugar 77 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. La masa atómica del iridio es 192.22. Con punto de fusión de 2410 °C, punto de ebullición de 4130 °C. Existe en forma de dos isótopos estables, <sup>191</sup>Ir (37.3%; I = 3/2) y <sup>193</sup>Ir (62.7%; I = 3/2).<sup>11</sup>

El iridio fue descubierto en 1804 por S. Tenant, A. F. Fourcory, L. N. Vauquelin y H. V. Collet-Descoltils. Se encuentra en depósitos minerales junto con platino. Es el más caro de los elementos de su grupo. Se emplea, junto con osmio, en la fabricación de puntas de oro de bolígrafos y plumas fuente, en la elaboración de bujías para helicópteros, crisoles y recipientes de aceros especiales. Sus aleaciones se utilizan en aparatos de medida y en la manufactura de recipientes que resisten temperaturas elevadas.<sup>10</sup>

La química del iridio se centra principalmente en los estados de oxidación más comunes que son  $M = Ir (I)$  y  $M = Ir (III)$ . Para complejos en estado de oxidación I, con

configuración  $d^8$ , éstos pueden presentarse como especies diamagnéticas tanto tetra como pentacoordinadas, principalmente con ligantes CO, fosfinas terciarias, iones halogenuro y alquenos. Sin embargo en estado de oxidación III, con configuración  $d^6$ , forma una gran variedad de complejos octaédricos y diamagnéticos que pueden estar constituidos por ligantes nitrógeno y grupos oxo. Así mismo, se conocen una gran variedad de complejos con ligantes CO y  $PR_3$  de los cuales muchos de ellos son obtenidos por adición oxidativa de especies plano-cuadradas con estado de oxidación (I).<sup>1</sup>

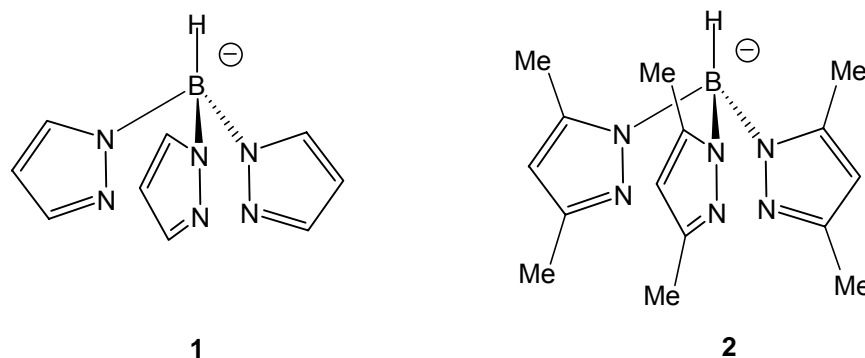
En nuestro grupo de trabajo se ha desarrollado investigación acerca de compuestos que contienen como ligantes moléculas o aniones que poseen átomos donadores de electrones, entre ellos destacan los ligantes de tipo tris (3,5-dimetilpirazolil) borato el cual es considerado como un núcleo básico para la esfera de coordinación del iridio. En este trabajo se mostrará el estudio de la reactividad de complejos de  $Tp^{Me_2}Ir$  en la formación de nuevos complejos organometálicos que contienen oxazolidinonas con dienos exocíclicos que constituyen una clase importante de compuestos heterocíclicos y que son utilizadas en campos tan diversos como: el industrial, farmacéutico y agrícola, además de la síntesis orgánica. En particular trataremos a las *N*-(aril)-4-alquilidenoxazolidin-2-onas que se obtienen térmicamente a partir de isocianatos y alcoholes propargílicos.<sup>4</sup>

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Los ligantes $\text{Tp}^{\text{H}}$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .

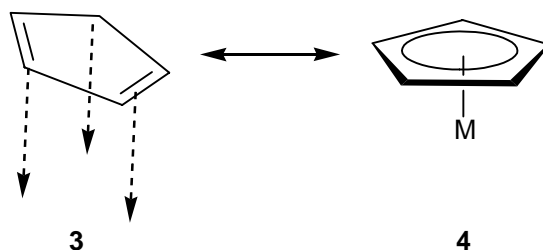
Los estudios realizados con ligantes tris (pirazolil) borato han sido de gran interés en el desarrollo de métodos selectivos de extracción de metales<sup>12</sup> así como en aplicaciones puntuales, por ejemplo la detección de trazas de metales por fluorescencia.<sup>13</sup>

Las reacciones de pirazol con hidruros de boro llevadas a cabo por Trofimenko<sup>2,3</sup>, marcaron una nueva etapa en la síntesis organometálica al permitir la obtención de nuevos ligantes de tipo quelato conteniendo hasta cuatro anillos de pirazol. En estos compuestos destaca la estabilidad, la peculiar reactividad y otras características de los compuestos de los metales de transición que contienen estos ligantes, especialmente los de tipo hidrottris (pirazolil) borato (Figura 1).



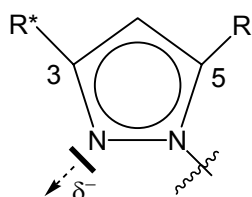
**Figura 1.** Aniones Tp: Hidrottris (pirazolil) borato,  $\text{Tp}^{\text{H}}$  (**1**) y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , Hidrottris (3,5-dimetilpirazolil) borato (**2**).

Los ligantes Tp se consideran análogos del ciclopentadienilo (Cp) (Esquema 1) siendo éste, polidentado,  $\text{L}_3$  o  $\text{XL}_2$  de acuerdo con el formalismo de Green<sup>1</sup>.



**Esquema 1.** Estructura del ciclopentadienilo (Cp).

Los poli (pirazolil) boratos son ligantes de campo medio a fuerte<sup>14</sup> y pueden dar lugar a fenómenos de apareamiento de espín. La enorme variedad de posibilidades de sustitución en las posiciones 3, 4 y 5 de los anillos de pirazol permite mejorar sus características electrónicas y estéricas<sup>15</sup> (Figura 2) y como consecuencia, modular sus propiedades de enlace.



R = Me, Et, i-Pr, Ph, CF<sub>3</sub>.

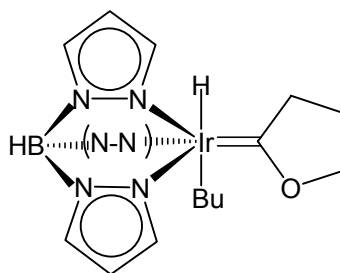
**5**

**Figura 2.** Posibilidades de sustitución de los anillos de pirazol.

Los poli (pirazolil) boratos pueden coordinarse a los metales de tres formas<sup>15,16</sup>, que son análogas a los grupos ciclopentadienilo:

- 1) Coordinación trihapto,  $\eta^3$ -Tp, que implica a los tres átomos de nitrógeno de los anillos de pirazolilo y que supone una donación formal al metal de 5 electrones (modelo covalente). Dicha coordinación es análoga a la unión  $\eta^5$  de los grupos Cp y se presenta por ejemplo en los compuestos octaédricos como  $M\text{Tp}_2$  (M = Fe, Co, Ir etc.).<sup>1</sup>En la Figura 3 se muestra un ejemplo de este tipo de coordinación.

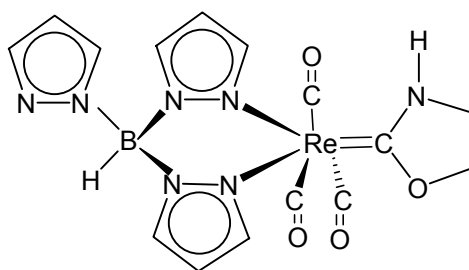




6

**Figura 3.** Coordinación trihapto ( $\eta^3$ -Tp).

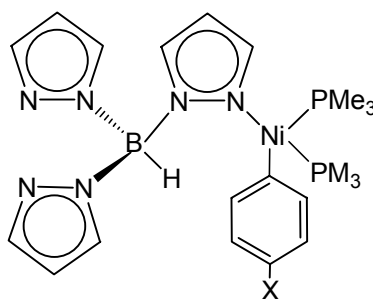
- 2) Unión dihapto,  $\eta^2$ -TpH. En este caso uno de los anillos de pirazolilo no participa en la unión con el metal, que aceptará por tanto sólo tres electrones del ligante. Existe entre otros muchos casos, en los complejos plano cuadrado de composición  $\text{PdTp}_2$ .<sup>1</sup> En la Figura 4 se muestra un complejo de renio con este tipo de unión.



7

**Figura 4.** Coordinación dihapto ( $\eta^2$ -TpH)

- 3) Unión monohapto,  $\eta^1$ -Tp. Es un modo de coordinación poco usual que solamente se ha observado en algunos complejos de Ni, por ejemplo, en el *trans*- $\text{Tp}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})(\text{PMe}_3)_2$ . En este compuesto, el ligante Tp se une al átomo metálico tan sólo a través de uno de los anillos de pirazolilo y le proporciona formalmente un electrón (Figura 5).<sup>1</sup>



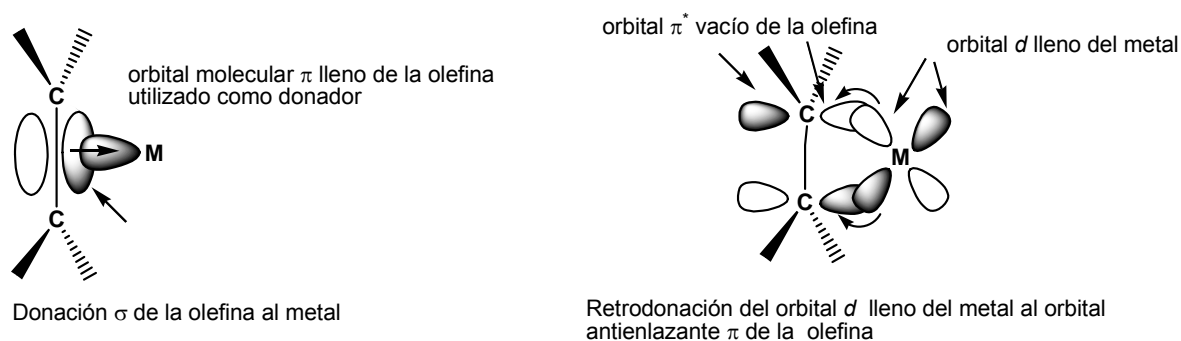
8

**Figura 5.** Coordinación monohapto ( $\eta^1$ -Tp)

## 2.2 Los complejos metal-olefina y sus enlaces con metales de transición.

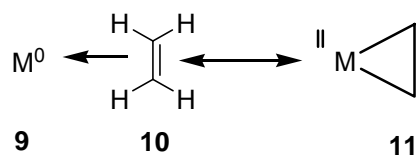
La formación de complejos con metales de transición e hidrocarburos juega un papel esencial en el proceso catalítico para la transformación de hidrocarburos. Los enlaces formados están controlados por la retrodonación  $\pi$ . Sin embargo, en general, la olefina actúa como un ligante L, la diolefina como  $L_2$  para realizar el conteo de los 18 electrones.<sup>16</sup>

El orbital molecular  $\pi$  de la olefina se coordina al metal como donador  $\sigma$  (ligante L), mientras que los orbitales  $d$  llenos del metal devuelven cierta densidad electrónica por retrodonación a los orbitales  $\pi^*$  de la olefina (Figura 6). Para que esto suceda es necesario que el metal tenga electrones  $d$  no enlazantes.



**Figura 6.** Donación y retrodonación de una olefina.

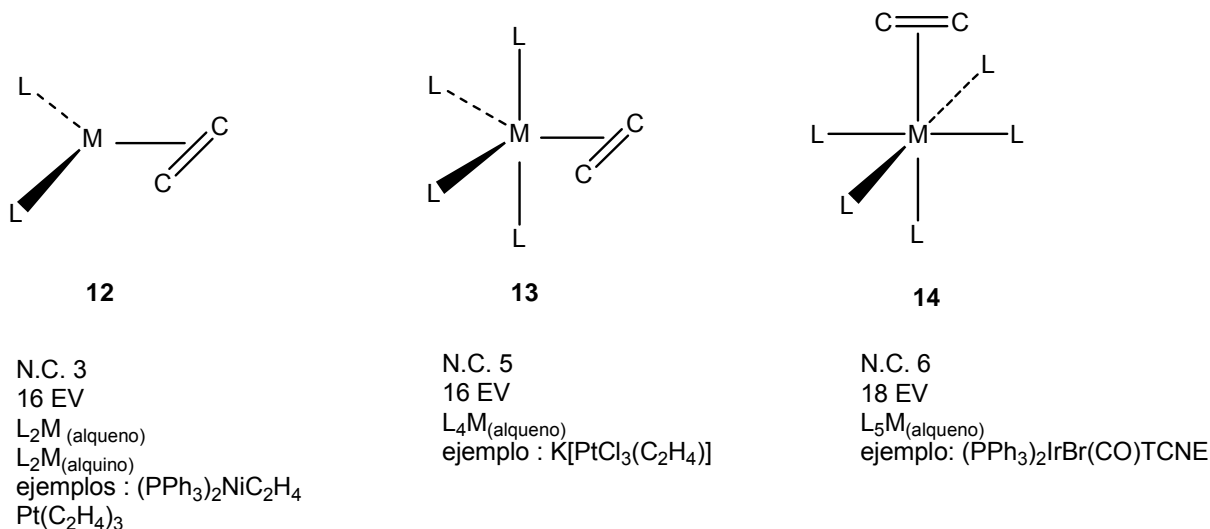
En consecuencia, los complejos  $d^0$ , como Sc (III), Ti (IV) y V (V) no pueden formar complejos estables con olefinas. La retrodonación  $\pi$ , si no es lo suficientemente fuerte, no se contabiliza en el recuento formal del NEV, este es el caso de la mayoría de los compuestos olefinicos. Sin embargo, cuando el metal está en un estado de oxidación bajo con ligantes donadores y en particular si se encuentra en el grupo 3, la retrodonación  $\pi$  es tan importante que el complejo se considera formalmente como un metalociclopropano, adoptando los dos átomos de carbono una geometría tetraédrica (Esquema 2).



**Esquema 2.** Complejo metalociclopropano.

En estas condiciones la olefina se adiciona oxidativamente al metal. Este es el caso de los complejos de Ni (0), Pd (0) y Pt (0) con ligantes fosfinas.

La retrodonación  $\pi$  impide la libre rotación de la olefina alrededor del eje metal-olefina y la medición de la barrera de rotación proporciona una evaluación de la retrodonación. El margen de barreras de rotación es amplio ya que oscila entre 10 y 25 kcal/mol (48 a 105 kJ/mol), lo que demuestra la flexibilidad de esta retrodonación  $\pi$ . La conformación relativa del eje metal-olefina depende del número de coordinación del metal, así como de su número de electrones de valencia. A continuación se presentan algunos ejemplos para diferentes complejos donde se observa la orientación de la olefina en la conformación más estable<sup>17</sup> (Figura 7):



**Figura 7.** Orientación de la olefina para distintos complejos.

Cabe mencionar que el efecto del sustituyente en la olefina es importante ya que se ha observado que un grupo electroattractor disminuye el nivel de energía del orbital  $\pi^*$ , favoreciendo la retrodonación  $\pi$  y en consecuencia modifica la estructura del

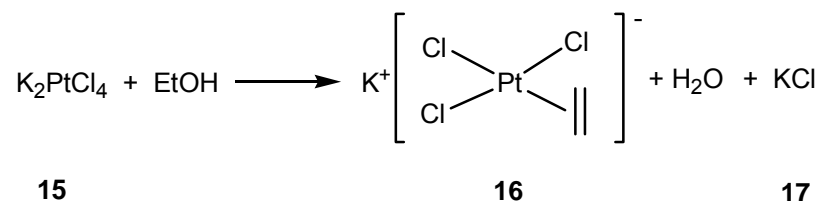
metalociclopropano. Respecto al enlace donador  $\sigma$  de la olefina hacia el metal, éste se encuentra débilmente compensado por la retrodonación  $\pi$ , dando lugar a cierta densidad con carga positiva sobre los carbonos de la olefina, lo que los hace más susceptibles a ataques nucleofílicos.<sup>16</sup>

### 2.2.1 Síntesis de complejos metal-olefina.

Los dienos conjugados forman complejos particularmente estables, como lo hacen los alquenos, con un arreglo favorable estéricamente de los dobles enlaces (efecto quelato). Existen diferentes métodos que se pueden utilizar para la síntesis de los complejos metal-olefina como los que a continuación se describen:

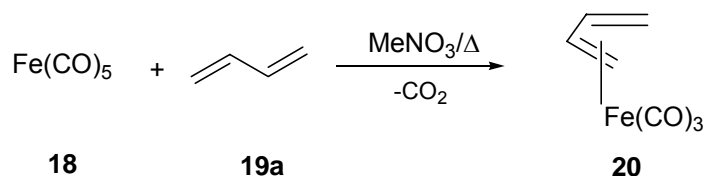
#### 1. Por sustitución del ligante.

En 1825 W.C. Zeise, llevó a cabo este tipo de reacción refluendo  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  en etanol, obteniendo un compuesto de composición  $\text{KPtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4$  (Esquema 3). Este complejo fue considerado el primer compuesto organometálico de un metal de transición con etileno, donde el ligante etileno proviene de la deshidratación de etanol<sup>17</sup>:



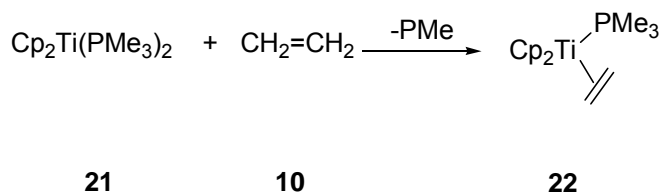
**Esquema 3.** Obtención de la sal de Zeise.

Otro ejemplo de este tipo de síntesis, es el que se muestra en el Esquema 4, donde ocurre la eliminación de un ligante CO del complejo de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en reacciones de sustitución térmica por ligantes butadieno con  $\text{Me}_3\text{NO}$ .<sup>18</sup>



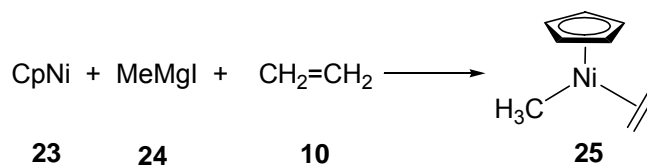
**Esquema 4.** Reacción de sustitución térmica del ligante butadieno con  $\text{Me}_3\text{NO}$ .

Se ha observado que los alquenos son ligantes donadores débiles, por lo que se consideran incapaces de desplazar a fosfinas coordinadas para dar complejos de alqueno. Sin embargo, en metales de transición que se encuentran localizados a la izquierda de la tabla periódica, con estados de oxidación bajos y por lo tanto ricos en electrones, fácilmente pueden llevar a cabo este tipo de interacciones. Tal es el caso del complejo de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  que se muestra en el Esquema 5.<sup>18</sup>



**Esquema 5.** Síntesis del complejo  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  por sustitución de ligante.

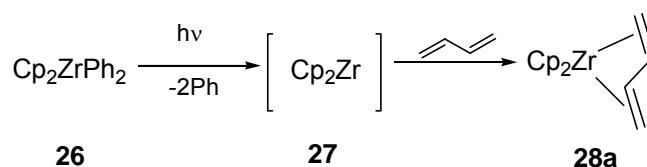
Así mismo, se ha observado que ligantes ciclopentadienilo pueden ser sustituidos por ligantes alqueno siempre y cuando se utilicen ligantes aniónicos adecuados (Esquema 6). Por ejemplo, la reacción del complejo  $\text{Cp}_2\text{Ni}$  de 20 EV con reactivos de Grignard produce un complejo de níquel de 18 EV.<sup>18</sup>



**Esquema 6.** Síntesis del complejo  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  por sustitución de ligante.

## 2. Por adición a complejos insaturados coordinantes.

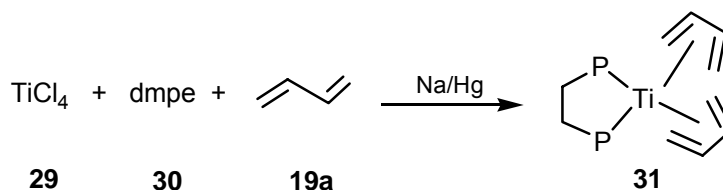
En la reacción de fotólisis del complejo de  $\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2$  (Esquema 7), se lleva a cabo la eliminación reductiva de los dos anillos fenilo para dar un intermediario altamente reactivo de 14 EV de tipo  $\text{Cp}_2\text{Zr}$ , el cual experimenta posteriormente la inserción de butadieno.<sup>18</sup>



**Esquema 7.** Reacción de fotólisis del complejo  $\text{Cp}_2\text{ZrPh}_2$ .

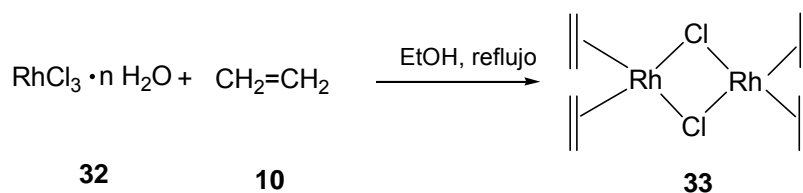
### 3. Por reducción.

La reducción con metales alcalinos o reactivos de magnesio en presencia de alquenos es una ruta común para obtener complejos olefínicos. Los dienos son mejores aceptores  $\pi$  que las monoolefinas, ya que estabilizan a los complejos de los primeros metales de transición en estado de oxidación bajo. Este tipo de reducción se presenta en el complejo de tetracloruro de titanio en presencia de amalgama de sodio (Esquema 8).<sup>18</sup>



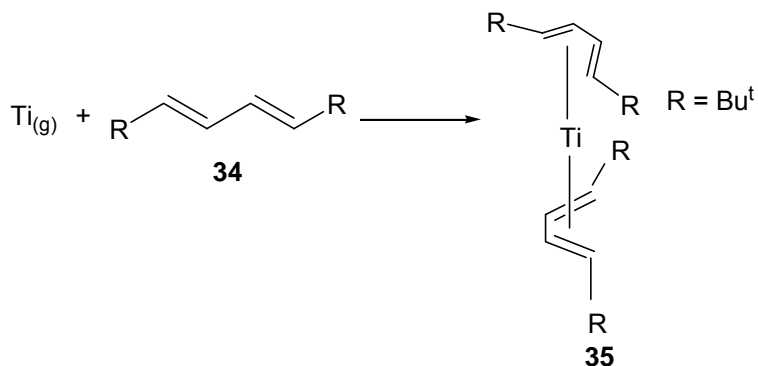
**Esquema 8.** Reacción de reducción tetracloruro de titanio en presencia de amalgama de sodio.

Referente a metales de transición del grupo del platino, generalmente forman complejos organometálicos más estables en estado de oxidación bajo. Por ejemplo, se ha llevado a cabo la reducción del  $\text{RhCl}_3$  (III) a Rh (I) burbujeando simplemente etileno con posterior reflujo en etanol (Esquema 9). El complejo de olefina resultante tiene una estructura similar a la sal de Zeise (plano cuadrado,  $d^8$ ) los cuales son usados como materiales de partida para procesos catalíticos de polimerización.<sup>18</sup>

Esquema 9. Reducción del  $\text{RhCl}_3$  (III) a Rh (I)

#### 4. Por co-condensación de un átomo metálico y un ligante en forma de vapor.

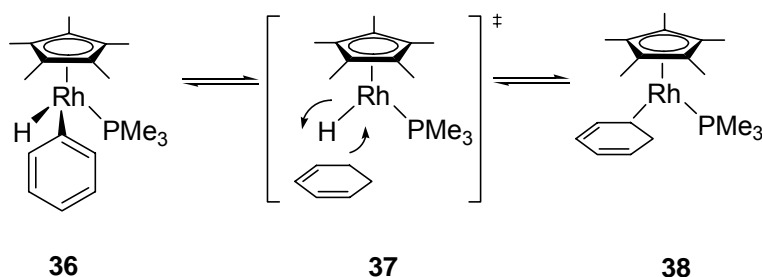
El método de co-condensación (algunas veces referido como síntesis metal-vapor) es aquel en el cual el metal y el ligante gaseoso son condensados sobre superficies enfriadas, la reacción se lleva a temperatura ambiente y posteriormente los complejos metálicos son separados<sup>17,18</sup>. En el Esquema 10 se muestra un ejemplo de este tipo de reacción.



Esquema 10. Reacción de co-condensación.

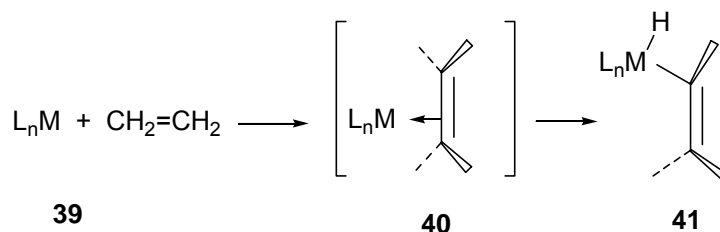
#### 2.2.2 Compuestos aromáticos y olefínicos.

Para llevar a cabo activaciones sobre hidrocarburos aromáticos, se ha demostrado que el proceso implica la formación de especies intermedias que contiene al ligante areno coordinado<sup>1</sup>, como se muestra a continuación para el complejo de Rh (III) (Esquema 11).



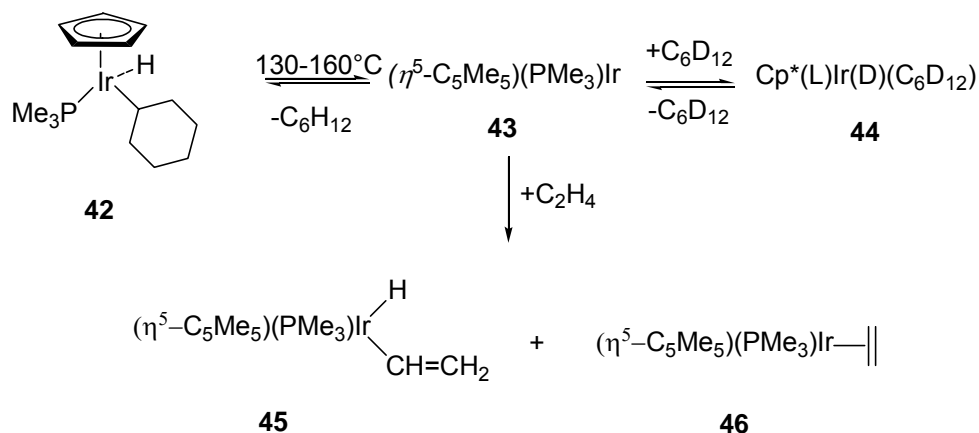
**Esquema 11.** Activación de hidrocarburos aromáticos.

Este mecanismo se considera análogo a la activación que sufren los enlaces C-H de fragmentos olefínicos (Esquema 12), lo que en principio explicaría la facilidad con que se activan los enlaces C-H de las olefinas a pesar de su mayor fuerza de enlace en comparación con los alcanos (aprox. 110 kcal/mol vs 96-102 kcal/mol).<sup>19</sup>



**Esquema 12.** Activación del enlace C-H de fragmentos olefínicos.

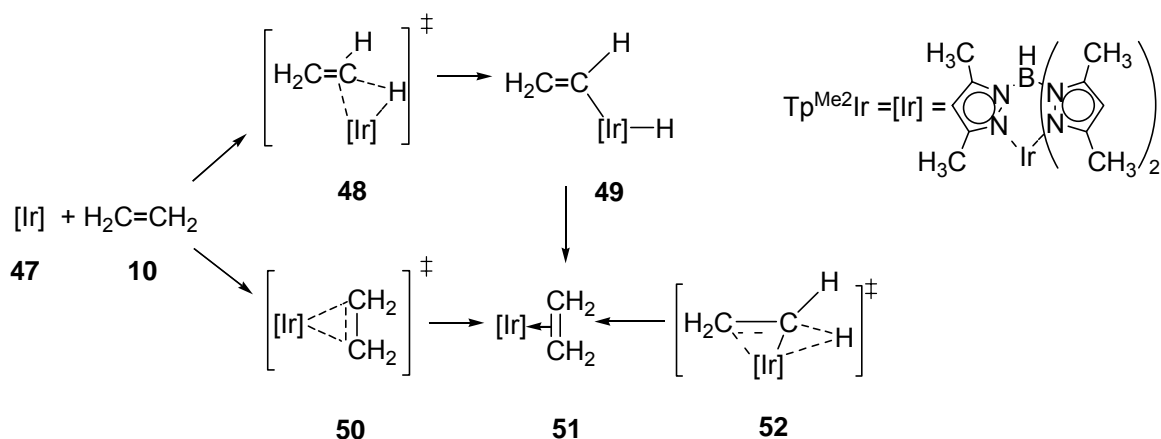
Bergman y colaboradores demostraron que los complejos M-olefina (por ejemplo M-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) no son necesariamente especies intermedias para la activación de enlaces C-H y sugieren la existencia de otro camino de reacción<sup>19</sup> (Esquemas 13 y 14).



**Esquema 13.** Especies existentes en el mecanismo de reacción de los complejos M-olefina.



El calentamiento del complejo  $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{H})(\text{PMe}_3)$  en ciclohexano (Cy) genera una especie coordinativa y electrónicamente insaturada “ $\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)$ ”, la cual en presencia de  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  produce una mezcla de dos compuestos: el hidruro-vinilo **45** y el complejo de etileno **46**. La proporción de estos dos productos es independiente de la temperatura y del tiempo de reacción, lo que sugiere que ambos se forman a través de caminos de reacción diferentes y que se muestran en la Esquema 14.<sup>1</sup>



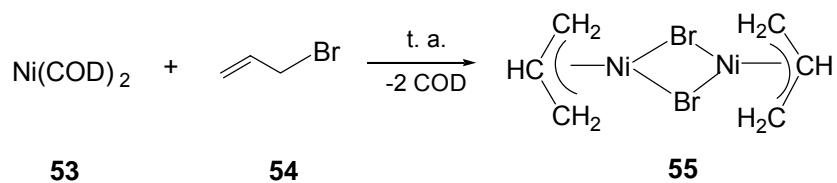
**Esquema 14.** Mecanismo de reacción de los complejos M-olefina.

### 2.3 Reactividad de los complejos olefínicos.

La reactividad de los complejos olefínicos es muy variada, tal como se demuestra a continuación:

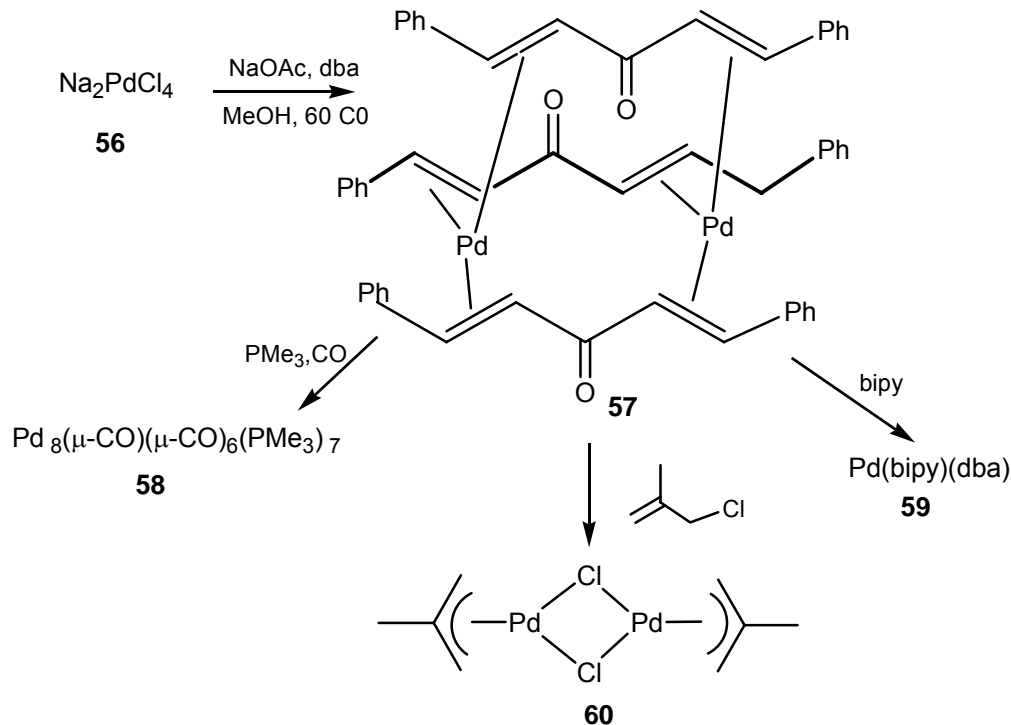
#### a) Sustitución del ligante.

Los alquenos son fácilmente desplazados por fosfinas. La volatilidad del ligante hace que los complejos de etileno sean particularmente lábiles. Estos son usualmente más abundantes bajo atmósfera de etileno<sup>18</sup>. Complejos de 1,5-ciclooctadieno (Esquema 15) son más estables, sin pérdida de reactividad y son comúnmente utilizados como agentes sintéticos y precursores catalíticos.



**Esquema 15.** Sustitución de ligante en un complejo con 1,5-ciclooctadieno.

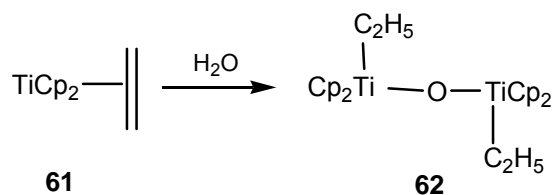
Otro complejo olefínico valioso sintéticamente es el  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ . La dibenzilidenacetona (dba, 1,5-difenil-1,4-pentadien-3-ona) es un dieno con la particular característica de ser un buen aceptor  $\pi$  y produce complejos estables al aire en condiciones en donde los complejos de COD no se obtienen (Esquema 16).<sup>18</sup>



**Esquema 16.** Reactividad del  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

### b) Reacciones con electrófilos.

La reacción de complejos olefínicos con electrófilos (Esquema 17), generalmente conduce a la pérdida reductiva del alqueno y la formación del complejo correspondiente  $L_n\text{MX}_y$ . En algunos casos, los intermediarios alquilo pueden ser aislados.<sup>18</sup>



Esquema 17. Reacción con electrófilos.

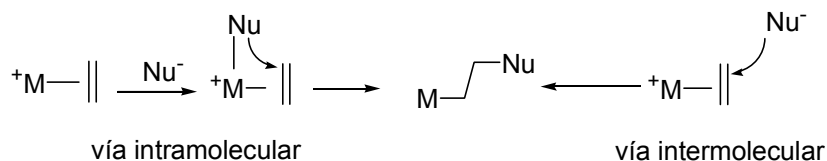
### c) Reacciones con nucleófilos.

El aspecto más importante de la química de los complejos metal-olefina es la susceptibilidad que presenta la olefina a experimentar ataques nucleofílicos, comparado con el etileno libre, ya que este último no presenta reactividad con nucleófilos. Los complejos metal-olefina reaccionan ligeramente bajo condiciones ambientales, particularmente si el complejo tiene una carga positiva<sup>18</sup>, como se observa en el Esquema 18:



Esquema 18. Reacción de un complejo metal-olefina por un ataque nucleofílico.

El ejemplo anterior es el más conocido para este tipo de ataques. Independientemente de la estequiometría, muchas reacciones catalíticas como la hidrogenación, hidrocianación o la oxidación deWacker del etileno involucran la transformación de la olefina por ataque nucleofílico. Se ha observado que el nucleófilo puede reaccionar vía intramolecular o intermolecular<sup>18</sup> con la olefina coordinada como se muestra en el Esquema 19.

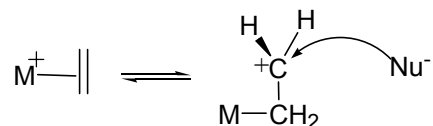


Esquema 19. Transformación de una olefina por ataques nucleofílicos.

Es difícil de determinar cual de estas opciones prevalece, aunque hay evidencias que indican que los ataques son más del tipo intramolecular.<sup>18</sup>

El ataque nucleofílico se debe a la interacción de un par de electrones del nucleófilo entrante a un orbital receptor vacío  $\pi^*$ . No obstante en el complejo este orbital  $\pi^*$  es hasta cierto punto habitado por la retrodonación del metal.

Por otro lado, las moléculas del alqueno no son rígidas pero oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio. Si un ligante etileno se desplaza lateralmente con respecto al metal, el enlace C-C se polariza. En un caso extremo el átomo de carbono terminal puede asumir un carácter catiónico, como se observa en el Esquema 20.



**Esquema 20.** Carácter catiónico de un átomo de carbono terminal.

Es obvio que tal polarización incrementa la susceptibilidad hacia un ataque nucleofílico. La carencia de reactividad del etileno libre es debido a la falta de polaridad dentro de la molécula.<sup>20</sup>

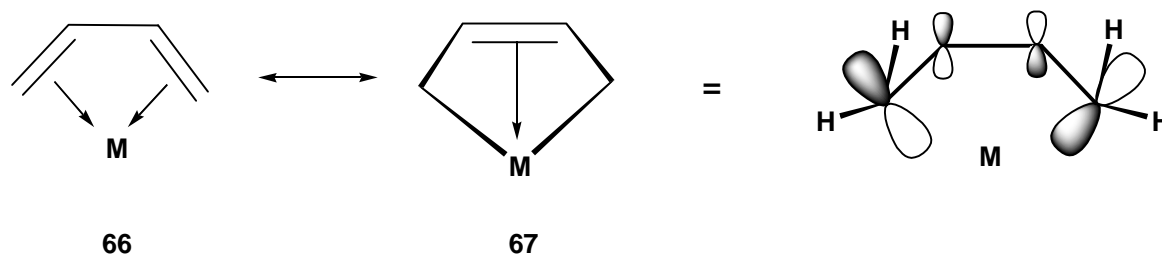
El etileno y en general las olefinas, constituyen un tipo importante de ligantes en química organometálica, de tal manera que en la actualidad se conoce una gran variedad de compuestos de estos hidrocarburos con metales de transición<sup>21</sup>. Estas especies juegan un papel importante como catalizadores en numerosas reacciones que transcurren en fase homogénea. Entre estas reacciones figuran la hidrogenación, oligomerización, polimerización, ciclación, hidroformilación, isomerización y oxidación de olefinas.

#### 2.4 Los dienos como ligantes.

Los dienos son alquenos simples que contienen dos dobles enlaces C=C, éstos se dividen en dos clases importantes de acuerdo a la distribución de sus dobles enlaces. Si los dobles enlaces están alternados con enlaces simples se dice que es un dieno conjugado; mientras

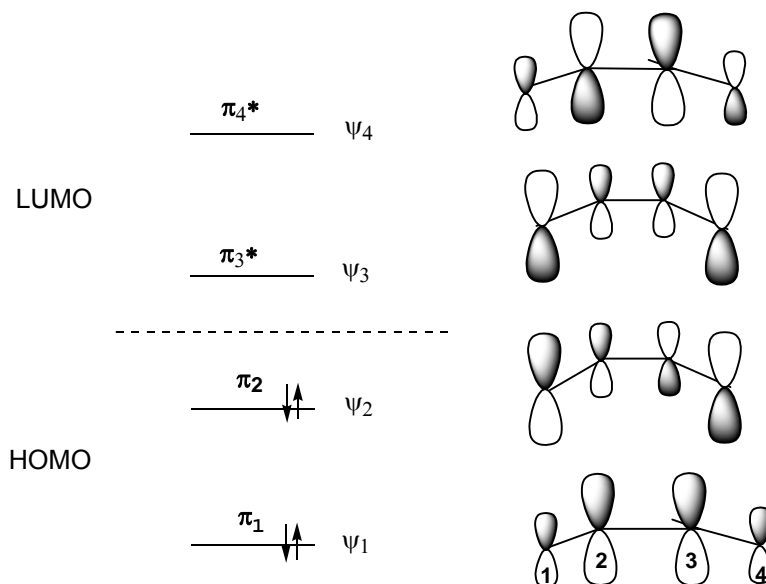
que los dobles enlaces separados por más de un enlace simple se denominan dienos aislados. Reaccionan como ligantes donadores de  $4e^-$  cuando actúan en su forma cisoide, como se muestra en **66**. Esta forma  $L_2$  ( $\sigma \pi_2$ ) es análoga a la del modelo de Chatt-Dewar en alquenos<sup>22</sup>, mientras que la forma  $LX_2$  ( $\sigma \pi_2$ ) **67** es más parecida al caso del metalaciclopropano.

La forma **67** se hace más importante cuanto más aumenta la retrodonación, permitiendo que los orbitales  $p$  se traslapen con mayor eficacia con el metal (Figura 8).



**Figura 8.** Traslape de los orbitales  $p$  del butadieno.

Es de esperar que los orbitales frontera del butadieno,  $\psi_2$  (HOMO) y  $\psi_3$  (LUMO), sean los más importantes en la formación del enlace con el metal. El diagrama de orbitales moleculares (Figura 9) muestra que tanto la pérdida de densidad electrónica de  $\psi_2$  por donación  $\sigma$  al metal, como la ocupación del orbital  $\psi_3$  por retrodonación provocan el efecto de aumentar la distancia  $C_1C_2$  y disminuir la distancia  $C_2C_3$ , ya que  $\psi_2$  es antienlazante en  $C_1C_2$  y  $\psi_3$  enlazante en  $C_2C_3$ .<sup>22</sup>

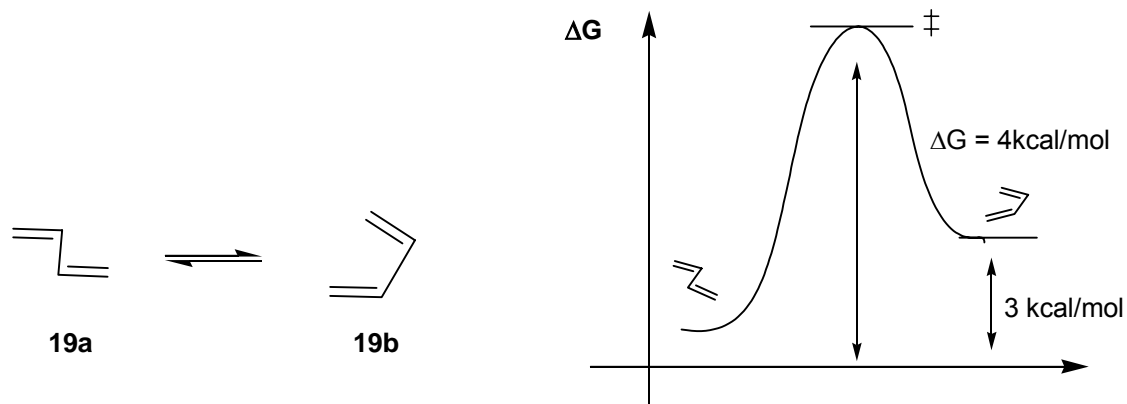


**Figura 9.** Diagrama de los orbitales moleculares del butadieno.

Este comportamiento es bastante general, el enlace con el metal suele sustraer densidad del HOMO y cederla al LUMO. Éste es el motivo por el cual el enlace al metal provoca un cambio tan significativo en el ligante. La estructura del ligante enlazado suele ser parecida a la que presentaría el primer estado excitado del ligante libre, ya que para llegar a éste se tiene que excitar un electrón desde el HOMO hasta el LUMO, que es prácticamente lo que promueve el metal.<sup>1,22</sup>

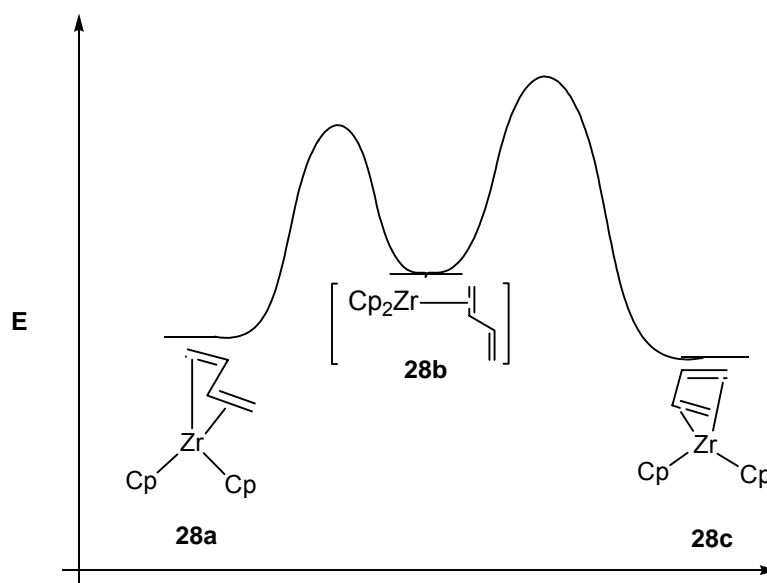
Los complejos con butadieno suelen obtenerse de forma parecida a la que se utiliza para la obtención de alquenos.

El butadieno posee dos conformaciones planas, que se diferencian con respecto al enlace  $\sigma$  central C-C que se conoce como *s-trans* **19a** y *s-cis*-butadieno **19b**<sup>23</sup>, respectivamente (Esquema 21).



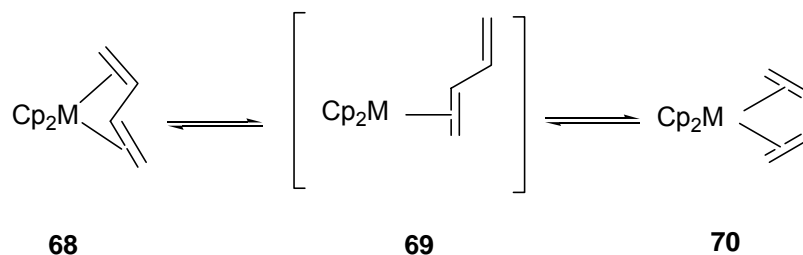
Esquema 21. Conformaciones del butadieno.

El butadieno libre es una mezcla de los dos conformeros en la que predomina la forma *s-trans* (99%)<sup>24-26</sup> (Esquema. 21). Esta situación cambia cuando la molécula se enlaza a un centro metálico, de tal forma que en la mayoría de los compuestos multinucleares organometálicos que contienen este ligante, el butadieno presenta la conformación *s-cis* debido a que los orbitales de valencia del fragmento LnM favorecen dicha conformación<sup>26</sup>. El ejemplo más conocido para este tipo de coordinación es el del complejo de  $Zr(Cp)_2s$ -*trans*- $\eta^4$ -butadieno<sup>27,28</sup>. En el Esquema 22 se muestra la transformación del producto cinético **28a** en el termodinámico **28c**<sup>19</sup> a través de la especie intermedia **28b** la cual es menos estable.<sup>23,29</sup>



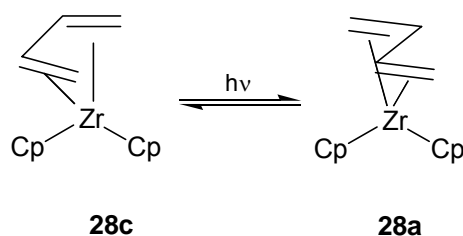
Esquema 22. Transformación del producto cinético **28a** en el termodinámico **28c**.

Algunos autores consideran que las especies del tipo **69** son intermediarios en procesos de isomerización “*s-cis-s-trans*” para la síntesis de este tipo de compuestos (Esquema 23)<sup>23</sup>.



**Esquema 23.** Intermediarios en procesos de isomerización “*s-cis-s-trans*”

La isomerización “*s-cis-s-trans*” también se favorece mediante luz ultravioleta. La irradiación del isómero termodinámicamente más estable **28a** conduce al isómero **28b**<sup>4</sup> (Esquema 24).

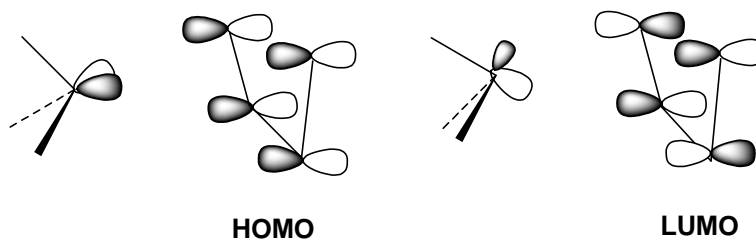


**Esquema 24.** Isomerización “*s-cis-s-trans*” favorecida mediante luz ultravioleta.

Si la mayoría de los compuestos con dienos conjugados se presentan en la forma *s-cis*, es debido en parte al mejor traslape de los orbitales  $\pi$  del dieno con los  $d$  del metal.<sup>26,30</sup>

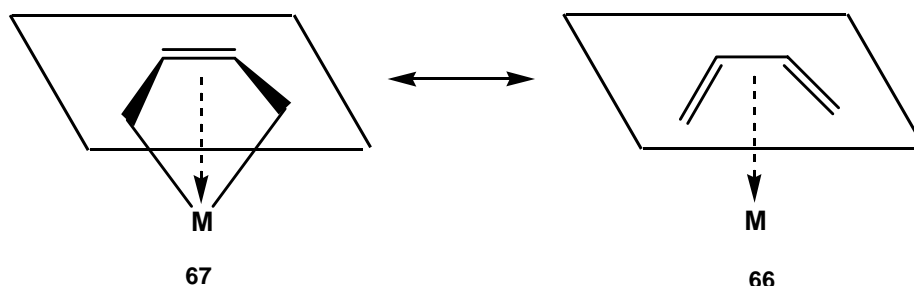
Algunos autores postulan que la retrodonación  $\pi$ , tiene lugar entre los orbitales frontera de simetría adecuada del fragmento  $L_nM$  con el orbital molecular  $\pi_3^*$  del butadieno (Figura 9)<sup>28,30</sup>. En la Figura 10 se muestra un ejemplo de interacción entre los orbitales fronteras HOMO y LUMO del butadieno<sup>30</sup> y el fragmento  $ML_3$ .





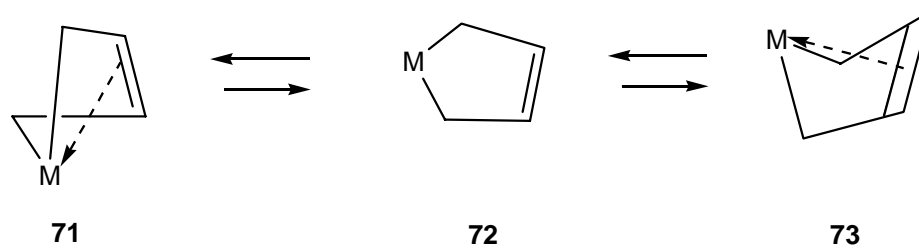
**Figura 10.** Interacción entre los orbitales frontera HOMO y LUMO del butadieno.

Las interacciones con el orbital LUMO no son fuertes debido a que el traslape de los orbitales resulta poco efectivo y en muchos casos insuficiente para mantener la configuración del enlace fija. De hecho pueden considerarse dos formas resonantes límite, la **66** que implica a ambos enlaces dobles y la **67** en la que existe una interacción de tipo  $\pi$  y dos de tipo  $\sigma$  (Esquema 25).

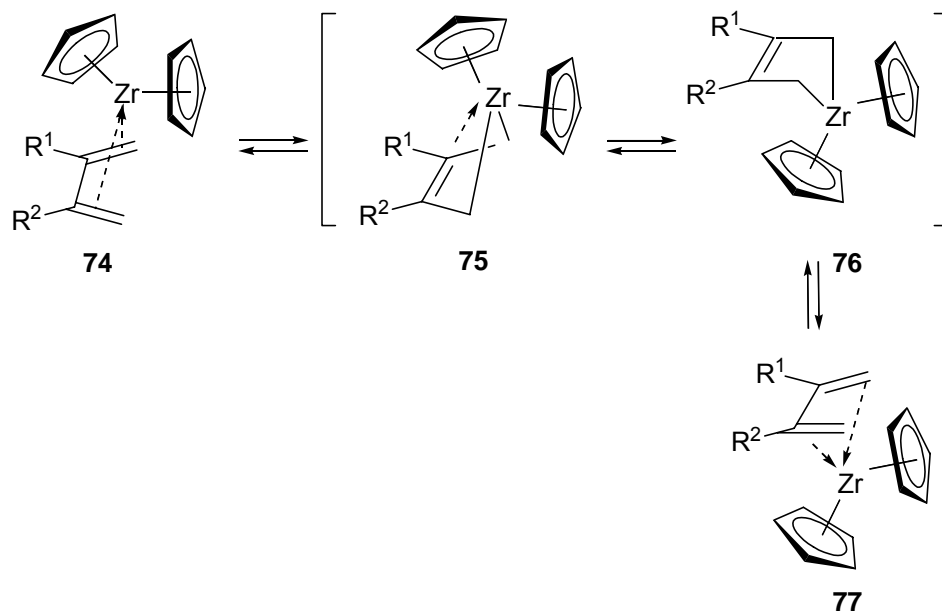


**Esquema 25.** Formas resonantes del butadieno al interactuar con el metal.

Este modo de coordinación permite el intercambio de las estructuras de resonancia (Esquema 26). Este tipo de procesos es con frecuencia responsable de la fluxionalidad que se presenta en compuestos como el  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CR}_2=\text{CH}_2)^{23}$  (Esquema 27).

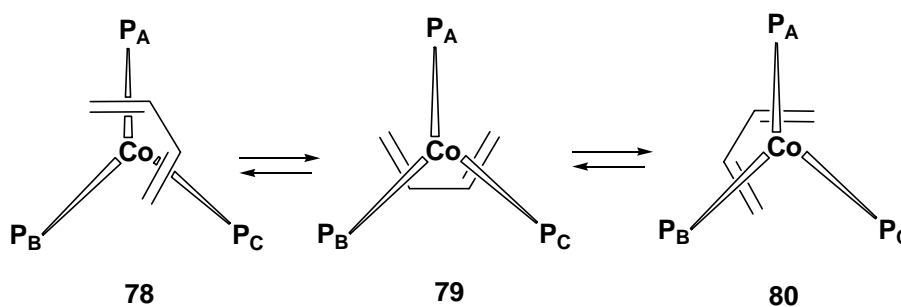


**Esquema 26.** Intercambio de las estructuras de resonancia.



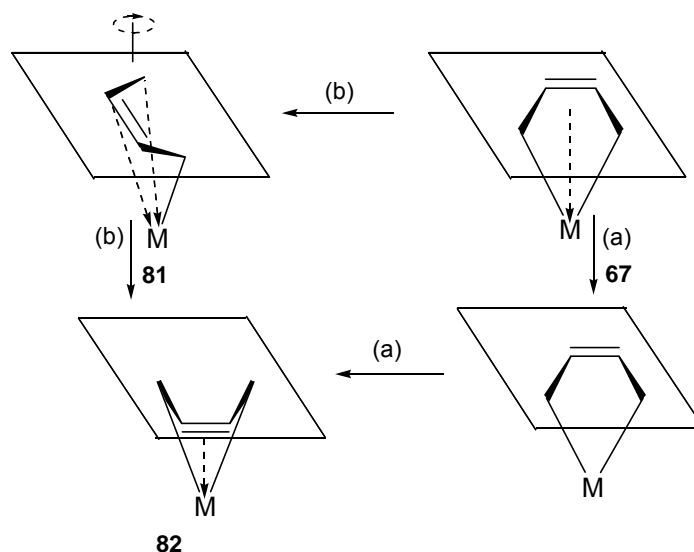
**Esquema 27.** Intercambio de las estructuras de resonancia del complejo  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CR}_2=\text{CH}_2)$ .

Al parecer el tipo de coordinación preferido por los elementos de los primeros grupos de la serie de transición es el de la estructura **71**<sup>31</sup>. La fluxionalidad de los complejos análogos de los elementos de los últimos grupos (7-10) se explica con frecuencia mediante procesos de rotación<sup>32,33</sup> como se muestran en el Esquema 28.



**Esquema 28.** Procesos de rotación de complejos con butadieno.

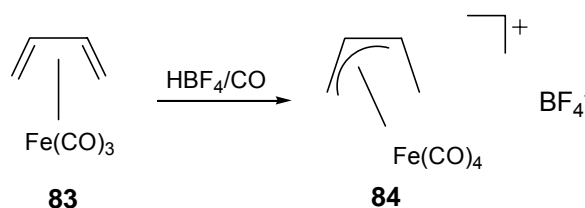
En la Esquema 29 se representa una combinación de los dos tipos de mecanismos, balanceo (a) y rotación (b).<sup>31</sup>



**Esquema 29.** Mecanismos de balanceo y rotación de complejos con butadieno.

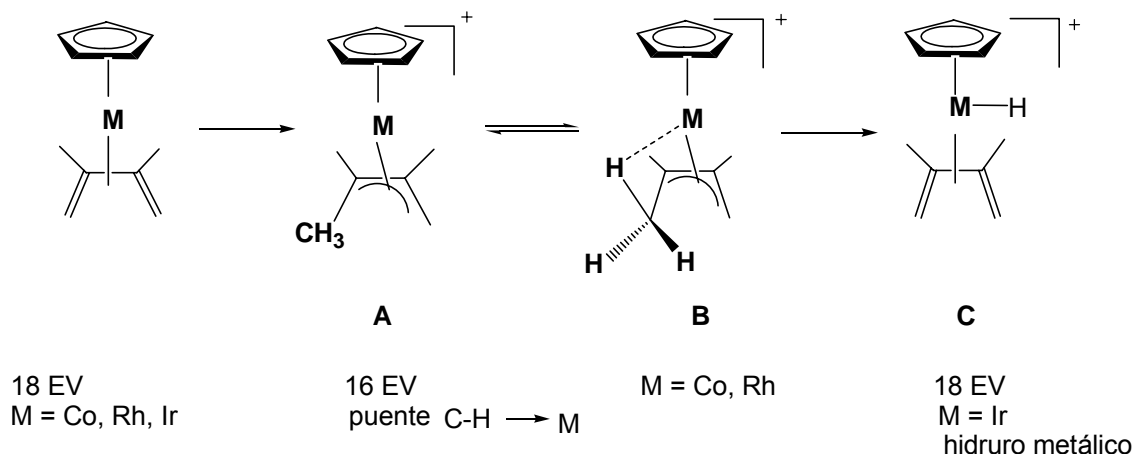
#### 2.4.1 Reacciones de complejos de di y oligoolefinas.

Las oligoolefinas coordinadas a un metal no son reactivas si se comparan con las respectivas olefinas libres. No pueden ser hidrogenadas catalíticamente y tampoco experimentan reacciones de Diles-Alder. Aunque son estables a la oxidación, pero pueden reaccionar con electrófilos tales como ácidos fuertes<sup>17</sup>. En este tipo de reacciones electrofílicas, el protón prefiere adicionarse a un átomo de carbono que al metal, por lo tanto, la capa exterior de valencia tiene que ser ocupada por un ligante adicional con dos electrones, como el monóxido de carbono, como se muestra en el Esquema 30:



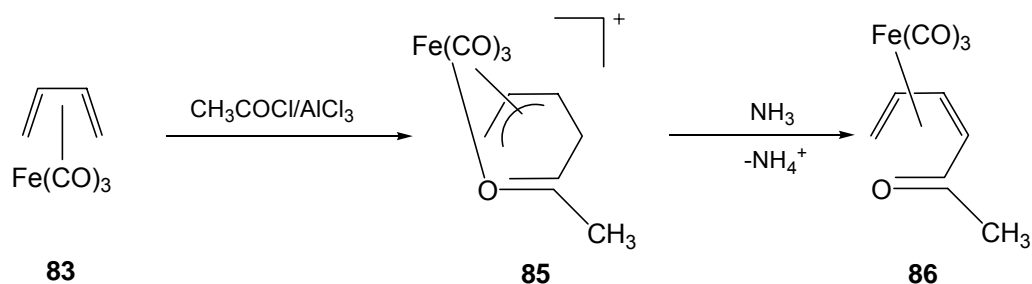
**Esquema 30.** Reacción electrofílica de una oligoolefina.

Un camino alternativo para compensar la deficiencia electrónica del metal es la formación de un puente C-H-M (Esquema 31). Protonando los complejos del dieno (forma **A**) existe un equilibrio dinámico con la forma **B** y **C**. Se ha observado que a baja temperatura cuando el metal  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{Rh}$  predomina la forma **B** y para cuando el  $\text{M} = \text{Ir}$  prevalece la forma **C**.<sup>34</sup>



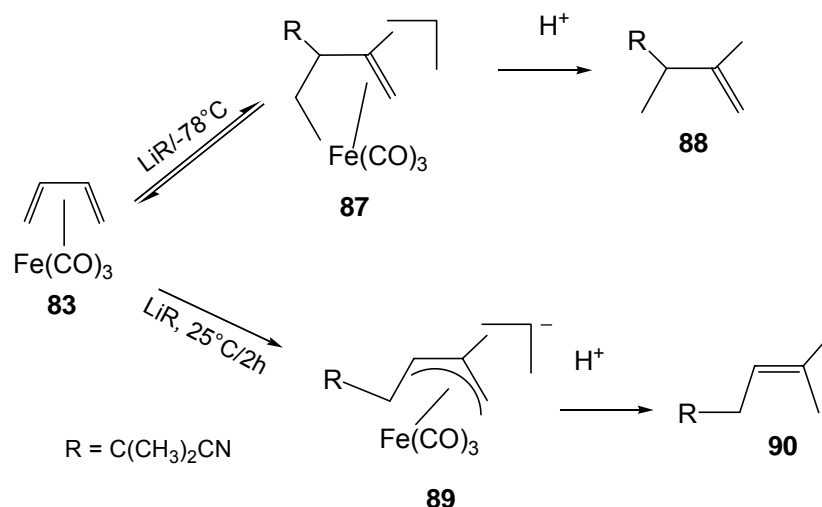
**Esquema 31.** Compensación de la deficiencia electrónica de un metal en las oligolefinas.

Otros ejemplos de adiciones electrofílicas sobre ligantes dieno, son las acilaciones de Friedel-Crafts de los complejos  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dieno})$  cuyo ataque electrofílico es en el átomo de carbono terminal del ligante<sup>35</sup> (Esquema 32).



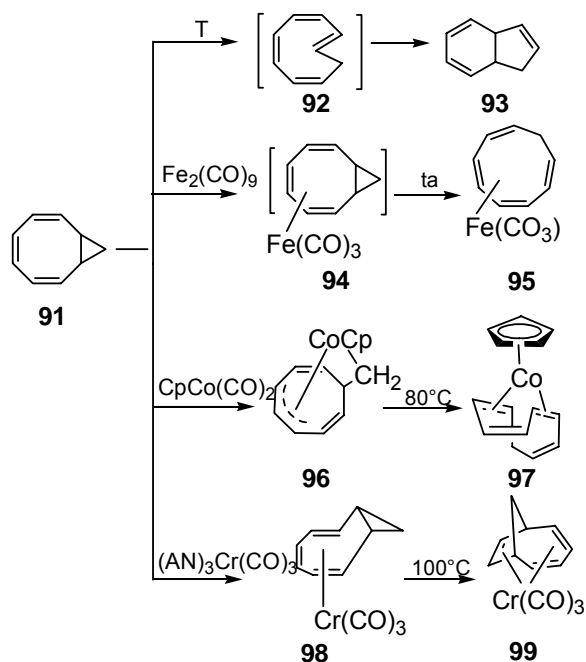
**Esquema 32.** Acilación de Friedel-Crafts de los complejos  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dieno})$ .

Por otra parte, las adiciones nucleofílicas a olefinas coordinadas son de gran interés sintético. Los reactivos alquil-litio atacan al  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{isopreno})$  exclusivamente en un átomo de carbono interno no sustituido (Esquema 33). Cuando la reacción se lleva a cabo a  $-78^\circ\text{C}$  se favorece el producto cinético **88**. Al aumentar la temperatura se favorece la formación del complejo alilo **90** (producto termodinámico). Los complejos aniónicos son estables en solución.<sup>36</sup>



**Esquema 33.** Adiciones nucleofílicas en el complejo  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (isopreno).

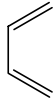
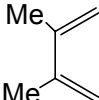
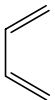
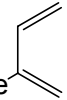
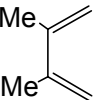
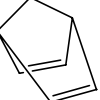
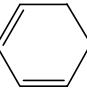
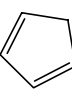
Oligoolefinas coordinadas a un metal pueden experimentar isomerización en una manera similar a las olefinas libres. Las reglas de Woodward-Hoffmann en química orgánica no son aplicadas a este tipo de compuestos organometálicos. Sin embargo, el curso de la reacción está principalmente influenciada por el fragmento organometálico y el modo de coordinación de éste. El biciclo [6.1.0] nonatrieno y sus complejos metálicos (Esquema 34) pueden ser un ejemplo ilustrativo de lo mencionado anteriormente.<sup>17</sup>



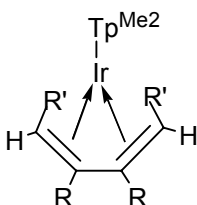
**Esquema 34.** Reactividad del biciclo [6.1.0] nonatrieno y sus complejos metálicos.

## 2.5 Síntesis y caracterización de derivados del tipo $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2)$ .

La facilidad de obtención del derivado  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$  y de su análogo  $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$  sugiere que los dienos conjugados deben coordinarse a los fragmentos metálicos de Ir (I) que contienen ligantes  $\text{Tp}^{\text{H}}$  y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ . La reacción del dímero  $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  con la sal de  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  del anión  $\text{Tp}^{\text{H}}$  o  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  en presencia del dieno correspondiente conduce a los productos **100-107** en buenos rendimientos de reacción.

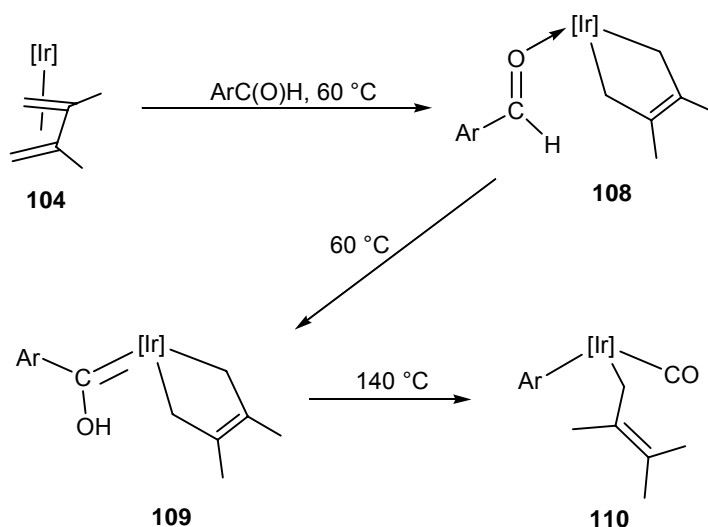
Tipo de Tp	$\text{Tp}^{\text{H}}$	$\text{Tp}^{\text{H}}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$
Dieno $\text{L}_2$								
	<b>100</b>	<b>101</b>	<b>102</b>	<b>103</b>	<b>104</b>	<b>105</b>	<b>106</b>	<b>107</b>

Estos compuestos son sólidos blancos que cristalizan en general con gran facilidad desde sus disoluciones en éter dietílico<sup>1</sup>. Los estudios espectroscópicos que se comentarán en esta tesis están de acuerdo con una la estructura del tipo que se presenta en el Figura 11.



**Figura 11.** Estructura tipo de la coordinación del iridio a un dieno.

Estudios análogos partiendo del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$  **104** en presencia de aldehídos alifáticos y aromáticos han permitido establecer el mecanismo de descarbonilación mediante el complejo de dieno que transcurre a través de distintas etapas<sup>37</sup> (Esquema 35).



**Esquema 35.** Mecanismo de descarbonilación mediante el complejo de dieno.

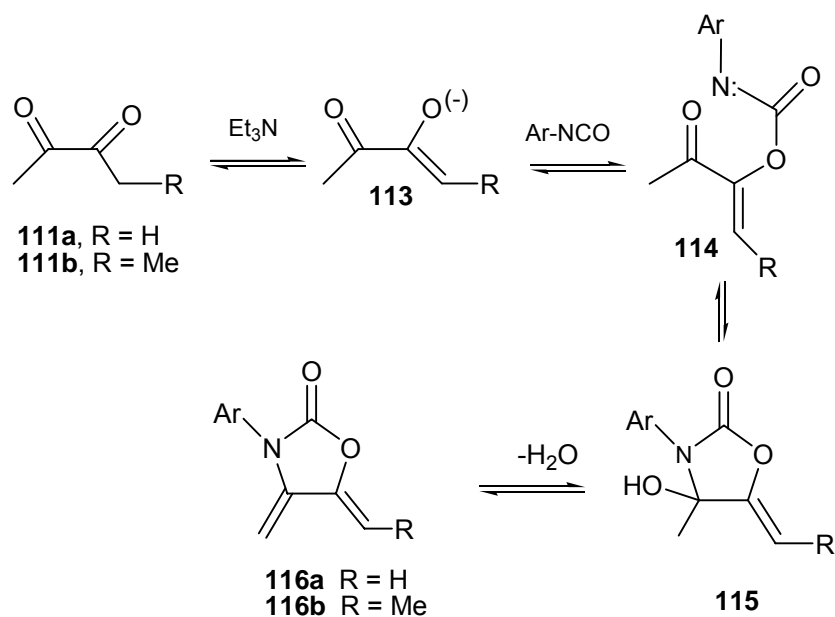
## 2.6 Compuestos con dienos conjugados.

Las 1,3-oxazolidin-2-onas constituyen una importante clase de compuestos que contienen un anillo de cinco miembros con dos heteroátomos<sup>5</sup>. El estudio de las 1,3-oxazolidin-2-onas ha despertado un gran interés en los últimos años a causa de sus aplicaciones en el campo farmacéutico<sup>4</sup>. También se han preparado polímeros de 2-oxazolidinonas para un sin número de aplicaciones: transportadores de biocidas, agentes secuestrantes de metales pesados, polímeros enlazados a ligantes de catalizadores metálicos, etc.<sup>38</sup>

De manera particular, las *N*-(aril)-1,3-oxazolidin-2-onas se han utilizado como dienos en cicloadiciones de Diels-Alder, observándose una alta regio y estereoselectividad en estas reacciones<sup>5</sup>. El anillo de oxazolidinona de los aductos así obtenidos puede ser hidrolizado posteriormente para hacer modificaciones químicas adicionales. Por otro lado, también se han llevado a cabo reacciones de funcionalización sobre la parte diénica de las *N*-(aril)-1,3-oxazolidin-2-onas con el propósito de aumentar la versatilidad sintética de estos sintones.







**Esquema 37.** Mecanismo de reacción para obtener 2-oxazolidinonas *N*-sustituídas.

Las oxazolidinonas **116a** y **116b** se han utilizado exitosamente como dienos en reacciones de Diels Alder, en reacciones térmicas con dienófilos simétricos altamente activados; también se han llevado a cabo reacciones de cicloadición con dienófilos monosustituídos, como la metil vinil cetona y el propiolato de metilo, bajo condiciones térmicas y en presencia de catalizadores.<sup>5</sup>

Con base a los antecedentes antes mencionados a continuación se presentan la discusión y resultados, de la reactividad de complejos de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  con las 2-oxazolidinonas *N*-sustituídas, así mismo comentaremos la reactividad de dichos complejos con benzaldehído y anisaldehído.

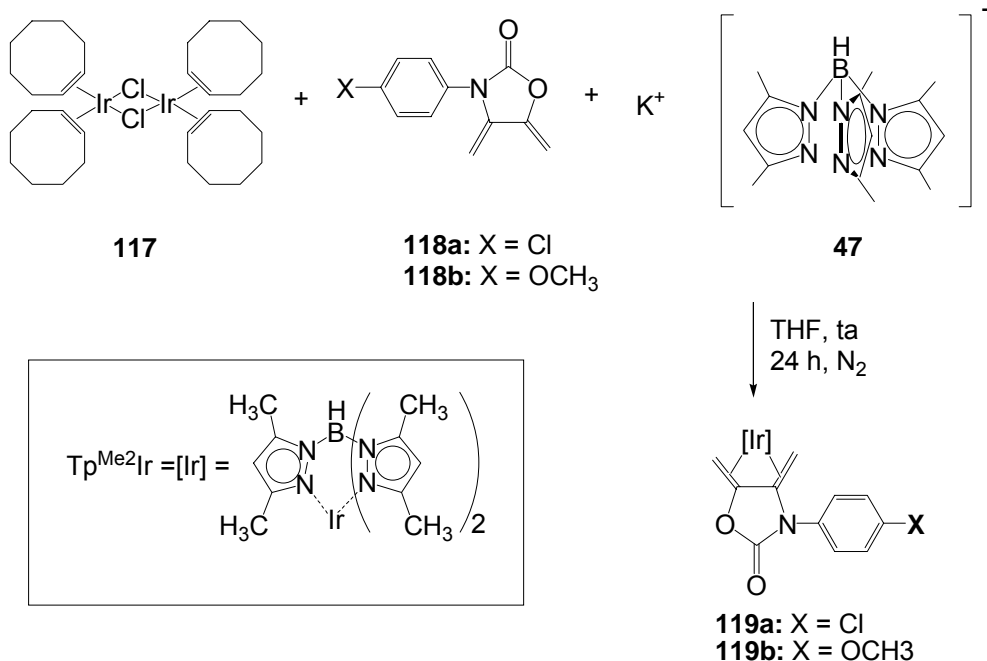
### **3 OBJETIVOS**

- 1 Síntesis y caracterización de los complejos de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-cloroaril})\text{-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-ona}$  y el  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-ona}$  a partir del dímero de iridio [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Coe})_2\}_2$ ] y  $N\text{-(aril)-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-onas}$ .
- 2 Estudio de reactividad de los complejos de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-cloroaril})\text{-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-ona}$  y el  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-}4,5\text{-dimetilen-}1,3\text{-oxazolidin-}2\text{-ona}$  con 1,2-bis(difenilfosfina)etano, benzaldehído y anisaldehído.
- 3 Caracterización de los complejos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas: Espectroscopía de Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear en una y dos dimensiones y difracción de Rayos X.

#### 4 DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

##### 4.1 Activación de los dienos de *N*-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas con el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ .

Como se ha mencionado en los antecedentes, la facilidad de obtención de derivados del tipo de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ) sugiere que los dienos conjugados derivados de *N*-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas también deben coordinarse a fragmentos metálicos de Ir(I) que contienen ligantes  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ . La reacción del dímero de iridio [ $\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Coe})_2\}_2$ ] y la sal  $\text{KTP}^{\text{Me}_2}$  en THF bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  con los dienos *N*-(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona **118a** y *N*-(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona **118b** condujo a los complejos,  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona **119a** y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona **119b** con rendimientos del 68 y 63%, respectivamente (Esquema 38).



Esquema 38. Síntesis de los complejos **119a** y **119b**.

Los complejos son sólidos de color marrón claro que fueron aislados con gran facilidad en disoluciones de éter etílico y cloruro de metileno. Los estudios espectroscópicos confirmaron las estructuras que se representan en el Esquema 38.

Cabe mencionar que en esta sección sólo se mostrarán los espectros de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en una y dos dimensiones de los complejos derivados del dieno exocíclico *N*-(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona, en cualquiera de los dos grupos de reacciones (generación de los dienos con  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  como tal y la subsecuente reactividad con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  y *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{COH}$ ). Respecto a la síntesis del derivado de dieno exocíclico *N*-(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona y la reactividad con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  y *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{COH}$ , serán comparadas con los derivados de cloro.

#### **4.1 Caracterización de los complejos $\text{TP}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona (119a) y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona (119b).**

El espectro de IR de **119a** (Figura 12) muestra similitud con respecto al dieno libre *N*-(*p*-clorofenil)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona<sup>5</sup>, en el cual podemos observar, por ejemplo, la banda característica de vibración de enlace C=C que corresponde al fragmento dieno en 1496  $\text{cm}^{-1}$ , que es análoga a la del compuesto **118a**. Esto podría ser un indicio de la coordinación del dieno al centro metálico.

La tabla 1 muestra los valores de vibración de algunos grupos funcionales para **119a** y **119b**. Como puede observarse, los valores son muy similares entre los dienos libres y sus respectivos complejos.

La banda de vibración correspondiente al enlace C-Cl de **119a** no se pudo caracterizar ya que en dicha zona aparecen señales de igual intensidad en un rango de 550 a 850  $\text{cm}^{-1}$ ; algo que no sucede para la banda de asignación OMe en **119b**. Cabe hacer mención que la asignación de todos los grupos se realizó por comparación con otros complejos obtenidos en trabajos anteriores.<sup>37</sup>

**Tabla 1.** Datos de espectroscopía IR de los los dienos libres (**118a** y **118b**) y los complejos **119a** y **119b**.

Compuestos	Frecuencias de vibración(cm <sup>-1</sup> )							
	CH <sub>3</sub> pz	B-H	C=O	C=C <sub>die</sub>	C=C <sub>aromático</sub>	C-O-C <sub>oxaz.</sub>	C-Cl	C-OMe
<b>118a</b>			1750(f)	1490(f)	1397-1416 (f)	1300(f)		
<b>119a</b>	2926(f)	2529(m)	1779(f)	1496(f)	1377-1550(f)	1376(f)		
<b>118b</b>			1776(f)	1518(f)	1405(f)	1372(f)		661(m)
<b>119b</b>	2928(f)	2526(m)	1779(f)	1515(f)	1385-1547(f)	1384 (f)		648(f)

En cuanto a las bandas correspondientes al enlace B-H del ligante trispirazoliborato de **119a** y **119b** se presentan en 2526 y 2529 cm<sup>-1</sup>, respectivamente cuyas frecuencias son características para este tipo de ligantes.<sup>37</sup>

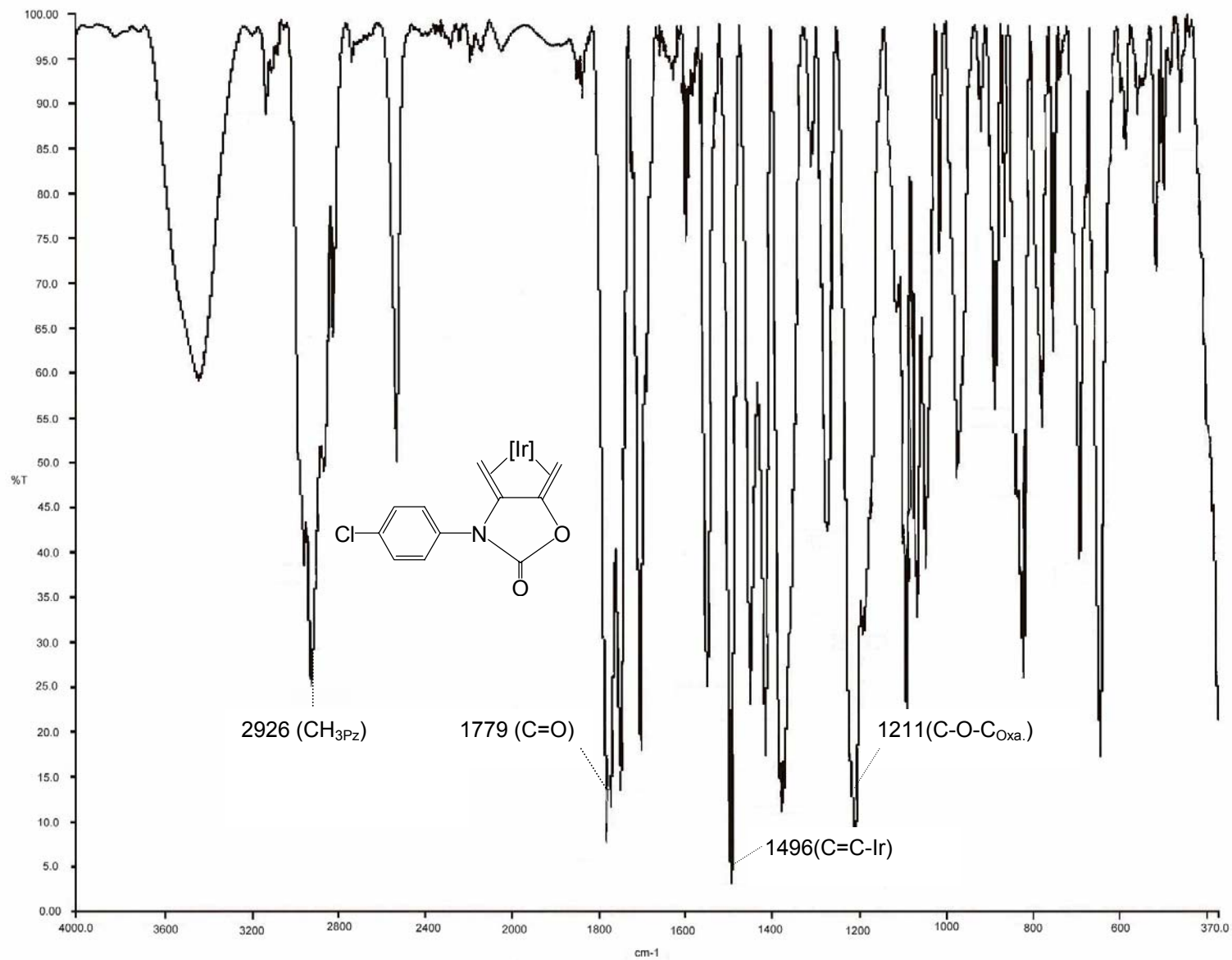


Figura 12. Espectro de IR para el complejo 119a.

#### 4.2.1 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ de los complejos **119a** y **119b**.

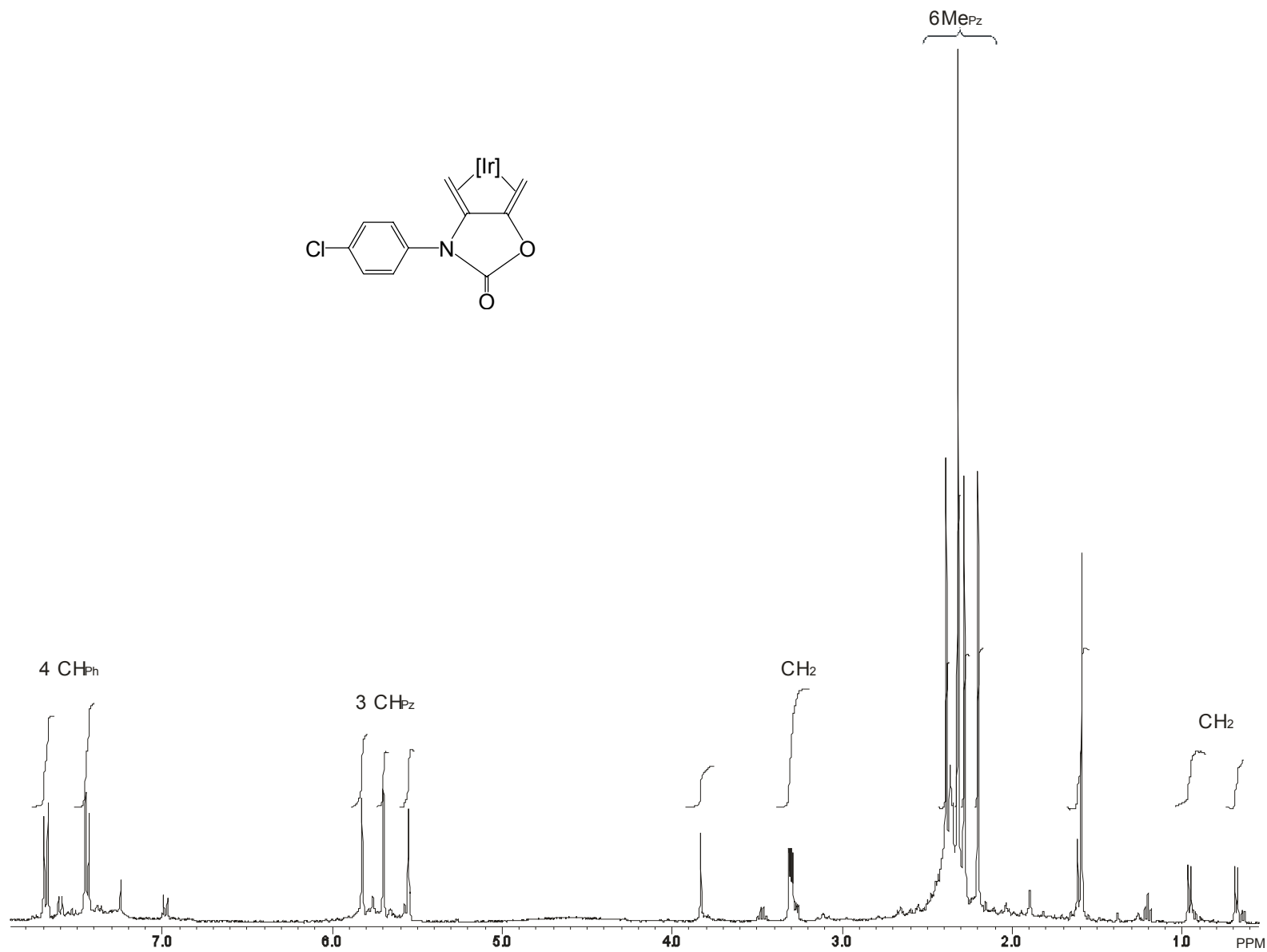
El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **119a** (Figura 13) muestra cuatro señales dobles en 0.68, 0.96, 3.30 y 3.31 ppm ( $^2J_{HH} = 6.2, 6.6, 6.5$  y  $6.1$  Hz, respectivamente) para los  $\text{CH}_2$ . Estos desplazamientos químicos indican que se trata de protones diasteróticos. Estas señales tienen valores muy próximos a los encontrados para moléculas parecidas con butadieno y butadienos sustituidos.<sup>1</sup>

Las señales de los grupos C-H de los tres anillos de pirazol del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  se observan en 5.83, 5.69 y 5.55 ppm, respectivamente. Otra serie de señales características son las asignadas para los grupos metilo de pirazol que se encuentran en 2.39, 2.32, 2.28, 2.20 y 1.59 ppm con intensidades de 1:2:1:1:1, respectivamente. Por último se observan las señales correspondientes a los grupos C-H del anillo aromático disustituído, estas se presentan como dos señales dobles en 7.68 y 7.44 ppm, con  $^3J_{HH} = 8.4$  y  $8.8$  Hz.

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  de **119b** muestran semejanza con los de **119a**, con lo cual se concluye que el modo de coordinación del dieno en ambos complejos es similar. Con base en este resultado se concluye que no existe un efecto electrónico importante por parte de los sustituyentes. En la tabla 2 se muestran las señales características del complejo **119b**.

**Tabal 2.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  para el complejo **119b**.

<b>119b</b>	$\delta$ (J)	multiplicidad
<b>2CH<sub>ph</sub></b>	7.59 ( $^3J_{HH} = 8.8$ Hz)	d
	6.96 ( $^3J_{HH} = 9.2$ Hz)	d
<b>3CH<sub>pz</sub></b>	5.81, 5.69, 5.54	3s
<b>OMe</b>	3.89	s
<b>2CH<sub>2</sub></b>	3.27 ( $^2J_{HH} = 6.2$ Hz)	d
	3.26 ( $^2J_{HH} = 6.7$ Hz)	d
	0.92 ( $^2J_{HH} = 6.6$ Hz)	d
	0.64 ( $^2J_{HH} = 6.2$ Hz)	d
<b>Me<sub>pz</sub></b>	2.38, 2.32, 2.31, 2.27, 2.20, 1.61	6s



**Figura 13.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo **119a** a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .



#### **4.2.2 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ de los complejos 119a y 119b.**

A partir del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  fue posible asignar las señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 14), con ayuda del diagrama HMQC (Figura 15), los carbonos metilénicos del fragmento dieno se localizan en -11.1 y -11.6 ppm, respectivamente. El desplazamiento químico de éstos átomos de carbono se debe al efecto de retrodonación y de coordinación que propicia el átomo de iridio.

Los carbonos de los metilos de pirazol se localizan en 15.1, 14.4, 14.3, 13.0, 12.6 ppm con intensidades aproximadas de 1:1:1:2:1 ( $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz). Entre 107.8 y 106.7 ppm se observan los carbonos de  $\text{CH}_{\text{Pz}}$  y las señales de los carbonos aromáticos en 129.5 y 124.5 ppm, respectivamente.

Las señales de los carbonos cuaternarios se asignaron con la ayuda del diagrama de correlación HMBC (Figura 17). Los carbonos metilénicos del fragmento dieno fueron asignados de acuerdo a las señales en 107.0 y 98.0 ppm ya que observa una correlación a dos enlaces con las señales en 3.31 y 3.29 ppm debido a los hidrógenos metilénicos. Las señales en 134.9 y 132.2 ppm fueron asignadas a los carbonos cuaternarios de fenilo ya que muestran correlación a dos enlaces con las señales en 7.67 y 7.43 debido a los protones del mismo anillo aromático. Por otro lado, las señales que oscilan entre 153.8 y 143.2 ppm se asignaron a los carbonos cuaternarios de pirazol pues se correlacionan a dos enlaces con las señales en 5.81, 5.69 y 5.54 ppm debido a los hidrógenos de los  $\text{CH}_{\text{Pz}}$ .

Finalmente, otra señal que se observa en el espectro de  $^{13}\text{C}$  es la que corresponde al carbonilo del éster en 155.7 ppm, que es similar al del dieno libre en 152.1 ppm.<sup>5</sup>

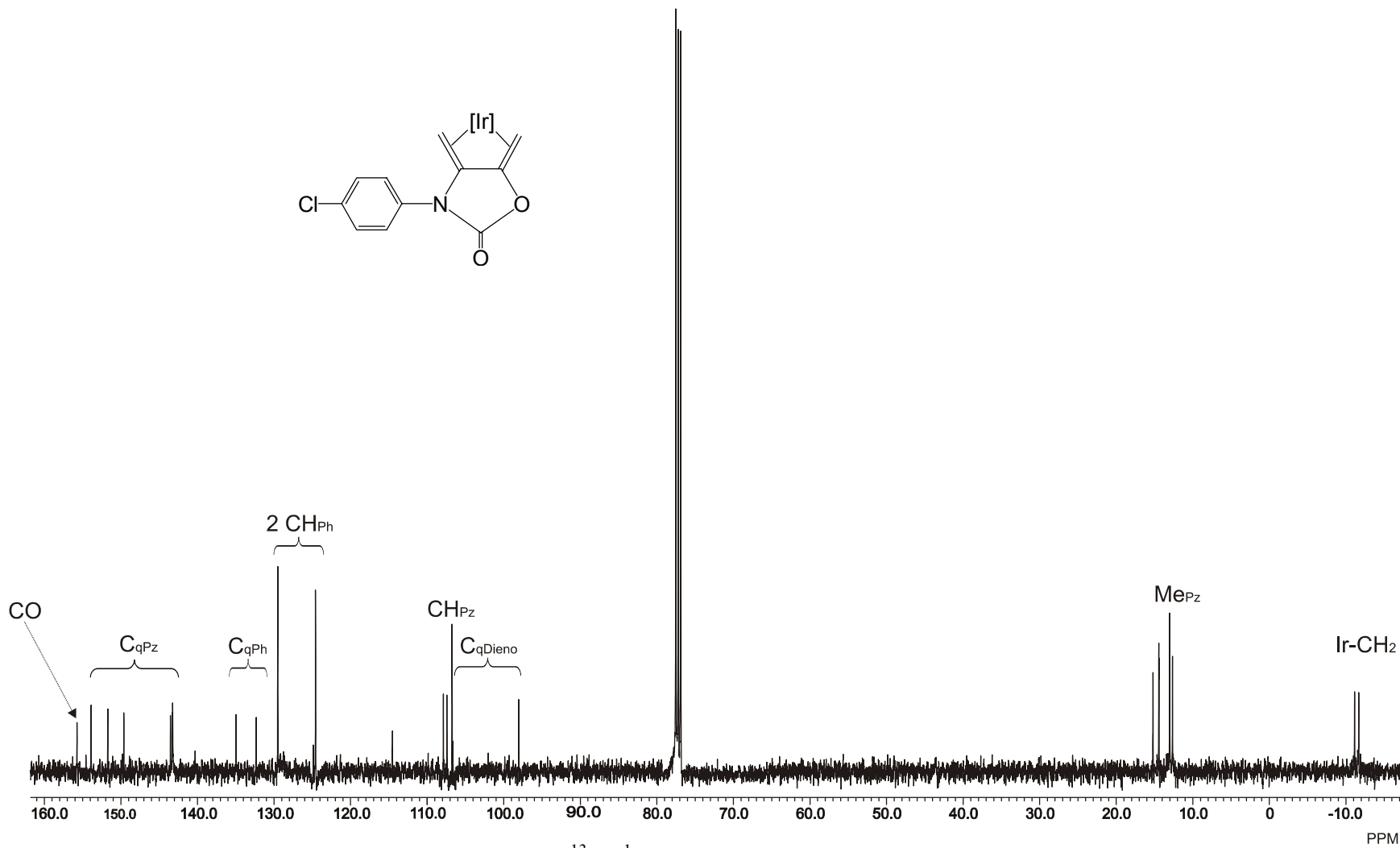


Figura 14. Espectro de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  del complejo **119a** a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$

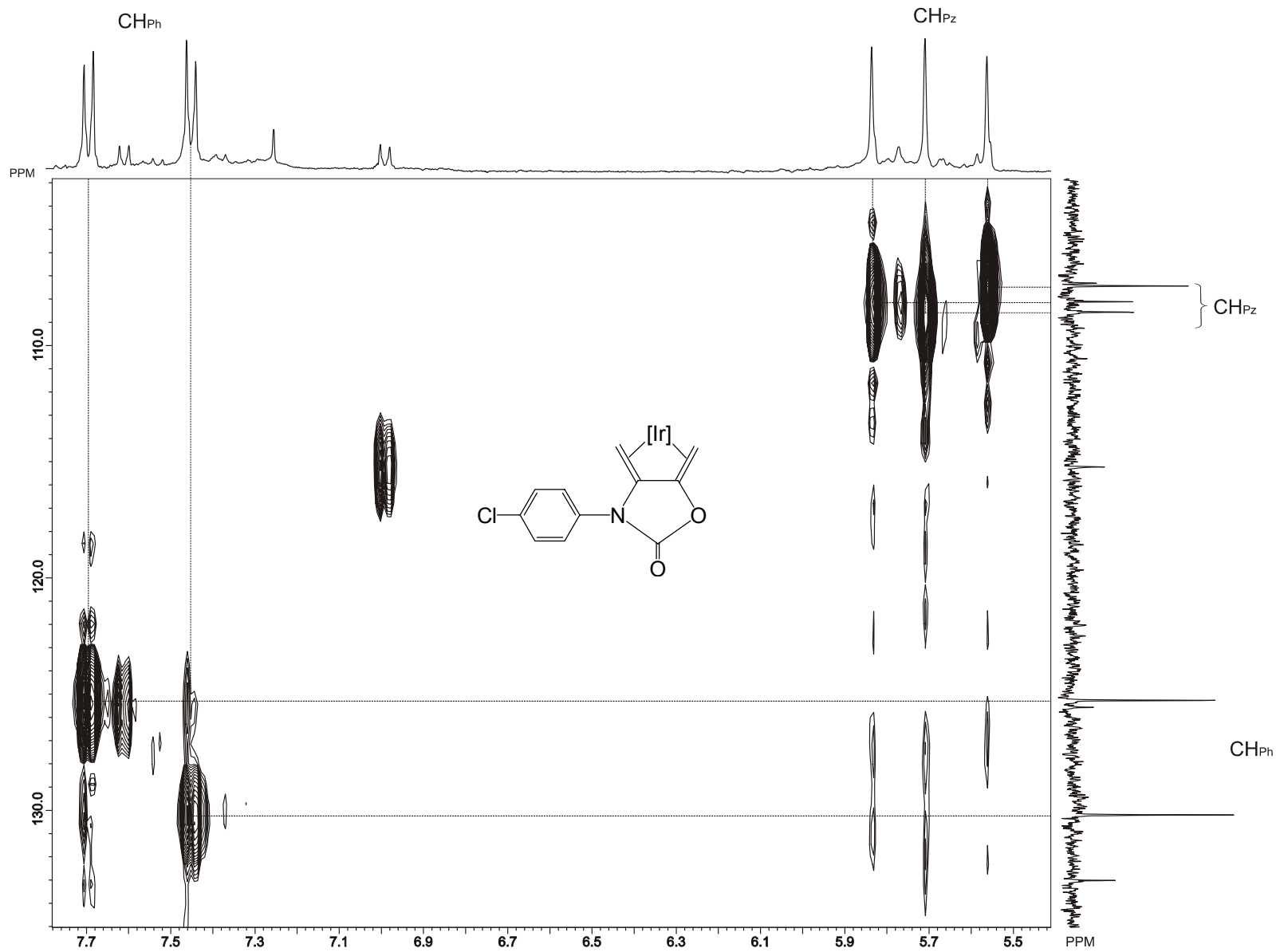


Figura 15. Porción del diagrama de correlación HMQC para 119a.

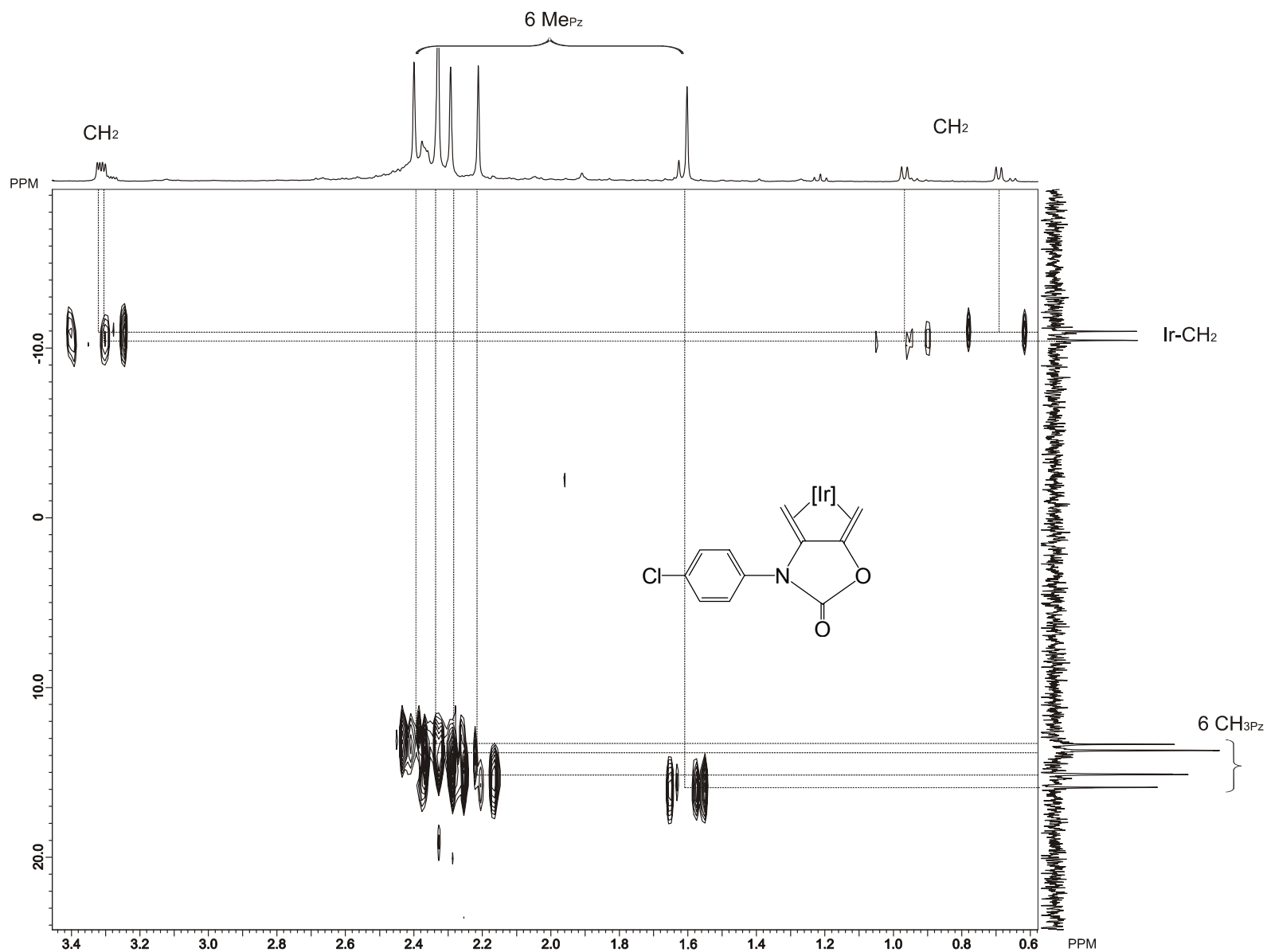


Figura 16. Porción del diagrama de correlación HMBC para 119a.

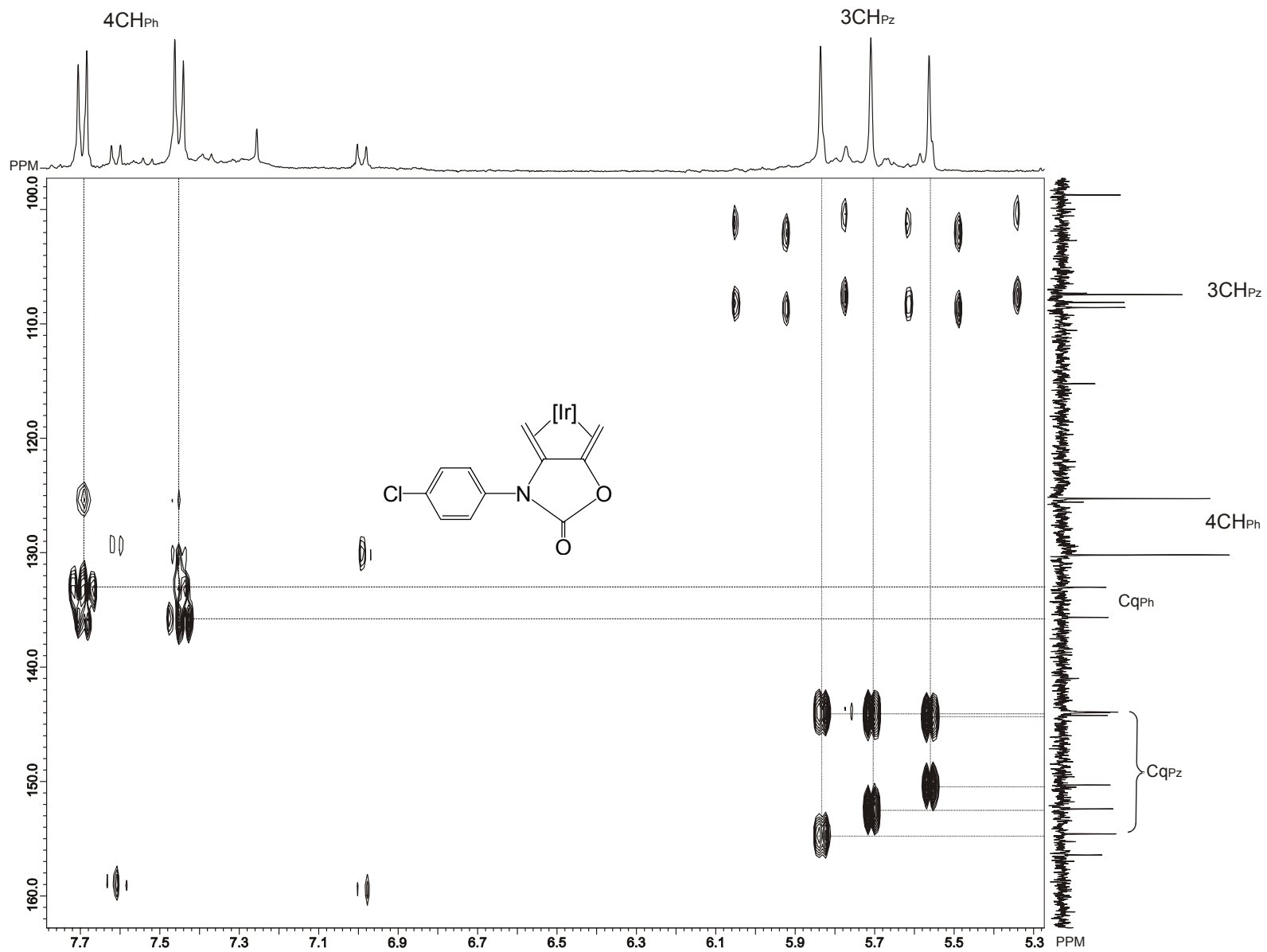


Figura 17. Porción del diagrama de correlación HMBC para 119a.

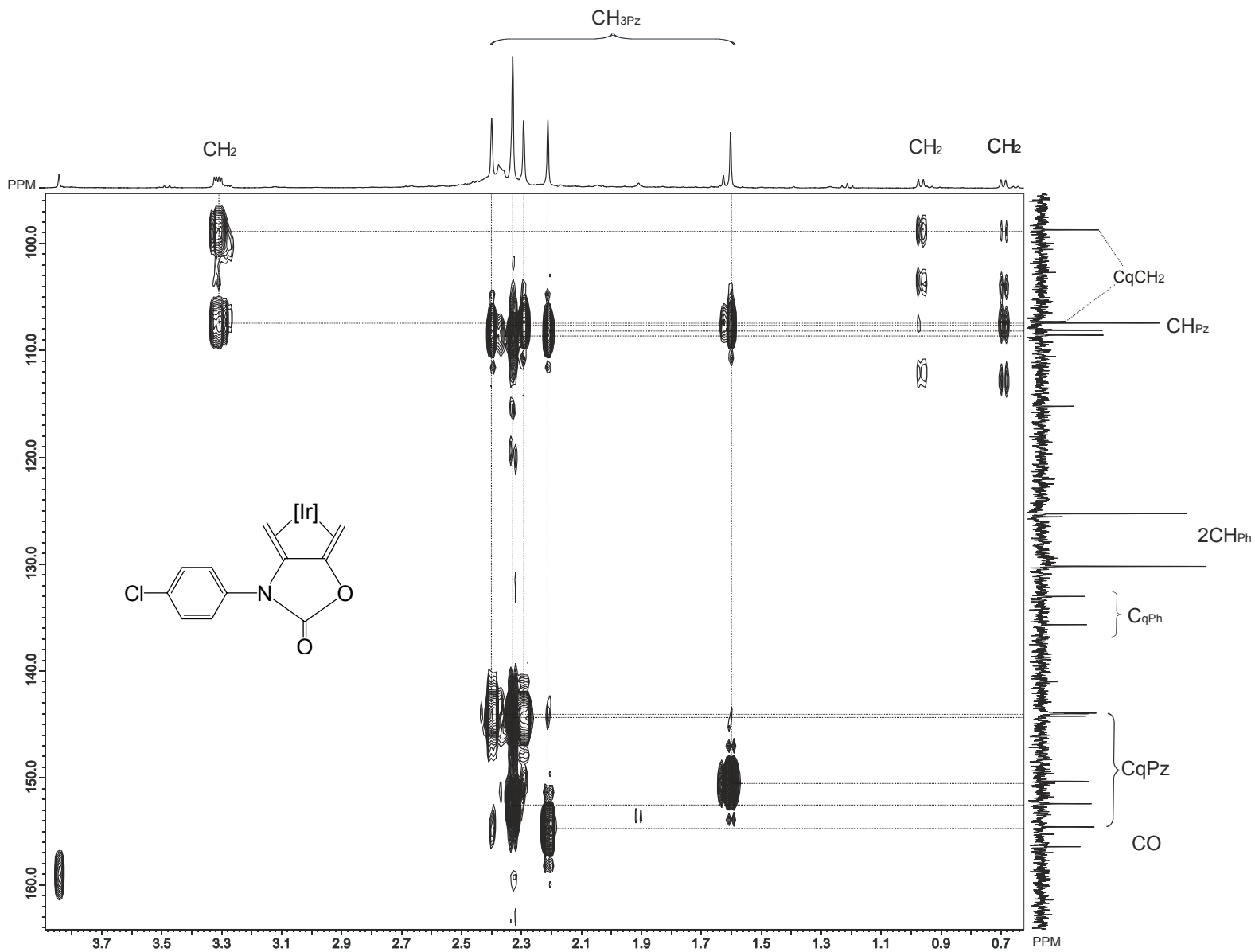


Figura 18. Porción del diagrama de correlación HMBC para 119a.

La asignación del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de **119b** se hizo mediante comparación con los datos del espectro para **119a**. La tabla 3 muestra los desplazamientos químicos para los diferentes átomos de carbono en **119b**.

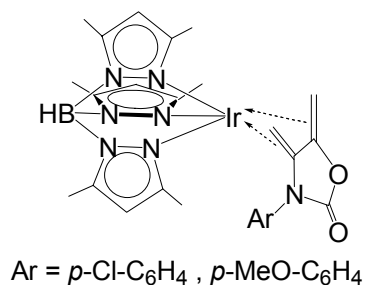
**Tabla 3.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el complejo **119b**.

<b>119b</b>	$\delta$ (J)
<b>CO</b>	156.2
<b>C<sub>q</sub><sub>pz</sub></b>	153.8, 151.6, 149.6, 143.3, 143.1, 143.0
<b>C<sub>q</sub><sub>ph</sub></b>	158.1, 129.0
<b>CH<sub>ph</sub></b>	124.8, 114.4
<b>CH<sub>pz</sub></b>	107.7, 107.3, 106.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 176.8$ Hz)
<b>C<sub>q</sub><sub>dieno</sub></b>	106.0, 99.2
<b>OMe</b>	55.6
<b>Me<sub>pz</sub></b>	15.1, 14.3, 12.9, 12.6 (1:2:2:1)
<b>2CH<sub>2</sub></b>	-11.7, -12.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 154.0$ Hz)

Los desplazamientos químicos de **119b** son similares a los de **119a**, sin embargo, la diferencia notoria es la aparición de la señal para el átomo de carbono del grupo OMe en 55.6 ppm.

Con base a lo descrito en la literatura<sup>1,37</sup> en este trabajo, se establece que las *N*-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas presentan un modo de coordinación  $\eta^4:\pi^2$ .

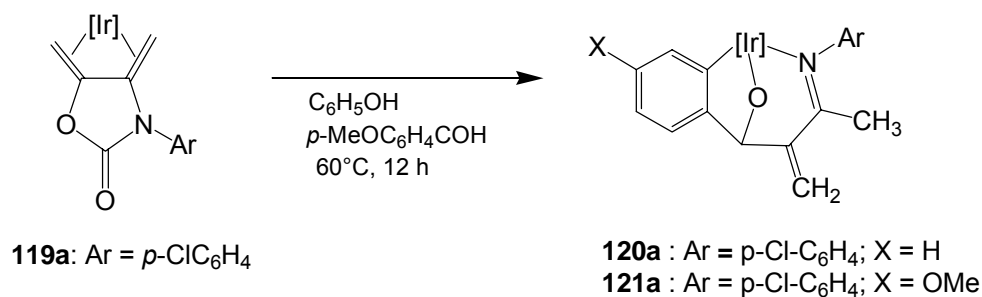
La coordinación con el centro metálico es cis forzosamente debido a la rigidez que presenta la oxazolidinona (Esquema 39).



**Esquema 39.** Coordinación de las *N*-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas al centro metálico.

### 4.3 Reactividad del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-cloroaril})\text{-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona}$ (**119a**) con benzaldehído y para *p*-metoxibenzaldehído.

Cuando se hizo reaccionar el complejo de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-cloroaril})\text{-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona}$  **119a** con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  o con *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{COH}$  a  $60^\circ$  en ciclohexano durante 12 h se generaron los complejos **120a** y **121a**, respectivamente (Esquema 40). Estos complejos se purificaron mediante cromatografía en columna con sílica gel utilizando una mezcla de hexano:éter (70:30→50:50) y éter etílico puro, obteniendo rendimientos del 50% en ambos casos.



**Esquema 40.** Reacción entre **119a** con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  y *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{COH}$ .

#### 4.3.1 Caracterización de los complejos **120a** y **121a**.

El espectro de IR del complejo **120a** (Figura 19), muestra una clara diferencia con el de **119a** en la región de vibración del grupo carbonilo. Las bandas que corresponden a los dos anillos aromáticos incluidos en el complejo, uno proviene del dieno exocíclico y el otro de la activación C-H del benzaldehído, se muestran entre  $1386$  y  $1552\text{ cm}^{-1}$ . En la región de los armónicos observamos bandas anchas, poco definidas las cuales no proporcionan una clara información de la disustitución de dichos anillos, esto puede deberse, en parte al efecto de metalación que sufre uno de ellos al coordinarse al átomo de iridio. Otras bandas que se muestran son las características del ligante trispirazoliborato, la correspondiente al enlace BH en  $2523\text{ cm}^{-1}$  y las de  $\text{CH}_3$  en  $2923\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.



En la tabla 4 se reportan los valores de frecuencias de vibración para los complejos **120a** y **121a**. Como se puede observar, los valores son parecidos.

**Tabla 4.** Datos de espectroscopía IR de los complejos **120a** y **121a**.

Complejo	Frecuencias de vibración (cm-1)								
	=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> pz	B-H	C=C	CH <sub>3</sub> (imina)*	C=C(aromático)	C-O-Ir*	C-Cl	C-OMe
<b>120a</b>	3047(m)	2923(f)	2523(f)	1577(m)	1415(f)	1386-1552(f)	1207(f)		
<b>121a</b>		2927(f)	2529(f)	1581(f)	1417(f)	1387-1550(f)	1209(f)		754(f)

\*Reportado en la bibliografía para metales<sup>37</sup>.

Respecto al grupo imínico de **120a** y **121a**, éstos se observan con frecuencias de vibración de 1415 y 1417 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

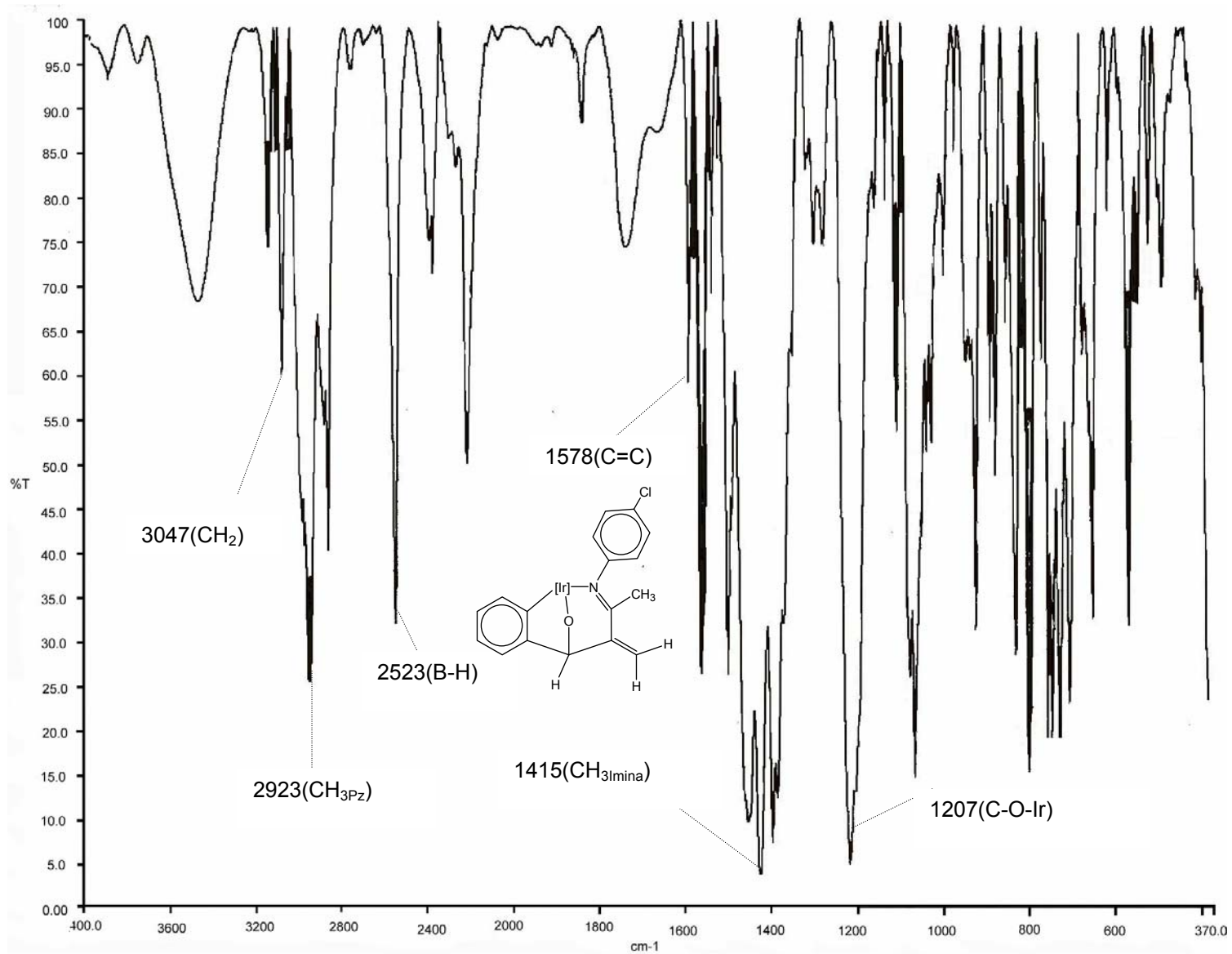


Figura 19. Espectro de IR del complejo 120a.

#### **4.3.2 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ del complejo **120a** y **121a**.**

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **120a** (Figura 20), aparecen tres señales en 7.24 ( $^3J_{HH} = 7.7$ , 1.1 Hz), 6.89 ( $^3J_{HH} = 7.3$ ,  $^3J_{HH} = 7.9$ ) y 6.75 ( $^3J_{HH} = 7.3$ , 1.1 Hz) ppm que se asignaron a los protones aromáticos He-Hh. Las señales para los protones Ha-Hd aparecen en 6.97 ( $^3J_{HH} = 8.4$ , 2.2 Hz), 6.66 ( $^3J_{HH} = 8.8$ , 2.6 Hz), 6.53 ( $^3J_{HH} = 8.4$ , 2.6 Hz) y 5.97 ( $^3J_{HH} = 8.8$ , 2.5 Hz) ppm con multiplicidad doble de dobles. Llama la atención que estos protones presenten diferente desplazamiento químico, lo que sugiere un giro restringido del enlace N-C del anillo aromático a temperatura ambiente, así como el efecto de la coordinación del átomo de nitrógeno al centro metálico.

En el rango de 5.87-5.39 ppm aparecen las tres señales simples de los grupos CH de los anillos de pirazol, mientras que, en 2.48-1.33 ppm aparecen las correspondientes a los  $\text{CH}_3$  de dichos anillos.

Con respecto a los protones del metalaciclo, las señales simples en 6.16 y 5.96 ppm se asignaron al grupo  $=\text{CH}_2$ . La señal simple en 5.21 ppm se asignó al fragmento O-CH mientras que la señal simple en 2.05 ppm a los protones del grupo  $\text{N}=\text{CCH}_3$ .



En la tabla 5 se muestran las señales del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **121a**. De los datos de esta tabla se puede observar que los desplazamientos químicos del complejo **120a** y **121a** son semejantes.

**Tabla 5.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  para el complejo **121a**.

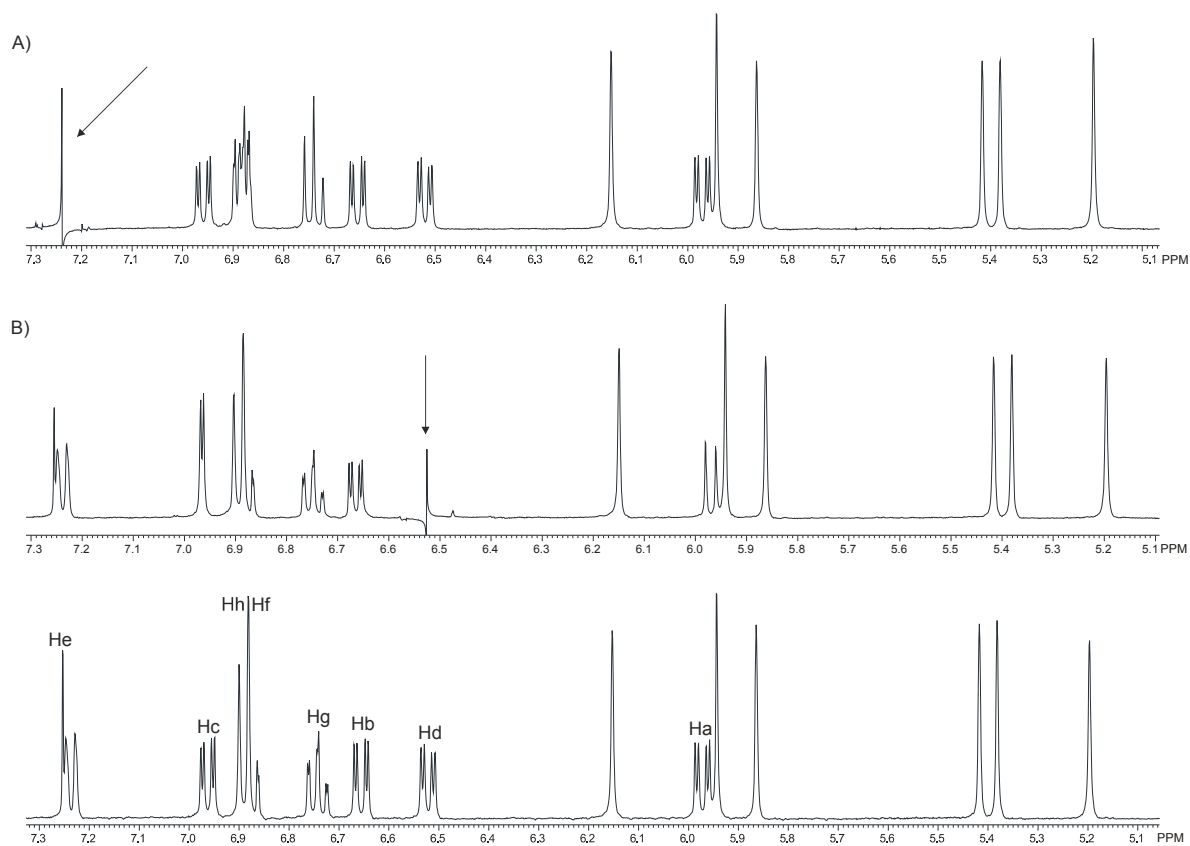
<b>121a</b>	$\delta$ (J)	multiplicidad
<b>Ir-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></b>	7.15 ( $^3J_{HH} = 7.7$ Hz;Hg )	d
	6.49 ( $^3J_{HH} = 7.2, 2.6$ Hz;Hf)	dd
	6.46 (He)	d
<b>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	6.97 ( $^3J_{HH} = 8.4, 2.2$ Hz;Hc )	dd
	6.66 ( $^3J_{HH} = 8.8, 2.2$ Hz;Hd )	dd
	6.55 ( $^3J_{HH} = 8.4, 2.6$ Hz;Hb )	dd
	5.94 ( $^3J_{HH} = 2.6, 9.2$ Hz;Ha )	dd
<b>CH<sub>2</sub></b>	6.12	s
	5.92	s
<b>CH<sub>pz</sub></b>	5.86, 5.42, 5.39	s
<b>O-CH</b>	5.16	s
<b>OMe</b>	3.65	s
<b>6Me<sub>pz</sub></b>	2.47, 2.42, 2.38, 2.29, 1.66, 1.41	6s
<b>MeC=N</b>	2.05	s

#### 4.3.3 Irradiación Selectiva de RMN de $^1\text{H}$ del complejo **120a**.

La asignación inequívoca de los cuatro átomos de H de fenilo que provienen del anillo aromático del benzaldehído, se hicieron con la ayuda del desacoplamiento homonuclear de espines que consiste en una serie de irradiaciones selectivas para algunas de las señales en RMN de  $^1\text{H}$  de **120a**.

Al irradiar la señal en 7.24 ppm, (Figura 21) se observa que la señal múltiple que aparece en 6.86 ppm se modifica como señal doble, mientras que la señal triple en 6.74 ppm como señal doble. Al irradiar la señal múltiple en 6.88 ppm, se observa un cambio en la multiplicidad de la señal doble que se encuentra en 7.24 ppm, ahora se muestra como un señal simple ancha, así mismo la señal en 6.74 ppm que inicialmente se presenta como señal triple, se convierte en señal simple ancha. Por último la irradiación de la señal triple en 6.74 ppm, modifica a la señal múltiple que se encuentra en 6.88 ppm ahora como señal triple y la señal en 7.24 ppm como señal doble. De acuerdo con estos datos y los obtenidos de los espectros HMQC y HMBC (Figuras 23- 24), se asignan inequívocamente la señal en

7.24 ppm se corresponde al protón He, la señal en 6.89 ppm se asigna a Hh-Hf y por último la señal en 6.74 ppm se asigna a Hg.



**Figura 21.** Irradiación selectiva de <sup>1</sup>H de la región aromática del complejo **120a**.

**A)** Espectro de <sup>1</sup>H obtenido al irradiar He (7.24 ppm).

**B)** Espectro de <sup>1</sup>H obtenido al irradiar Hd (6.53 ppm).

#### 4.3.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ del complejo 120a y 121a.

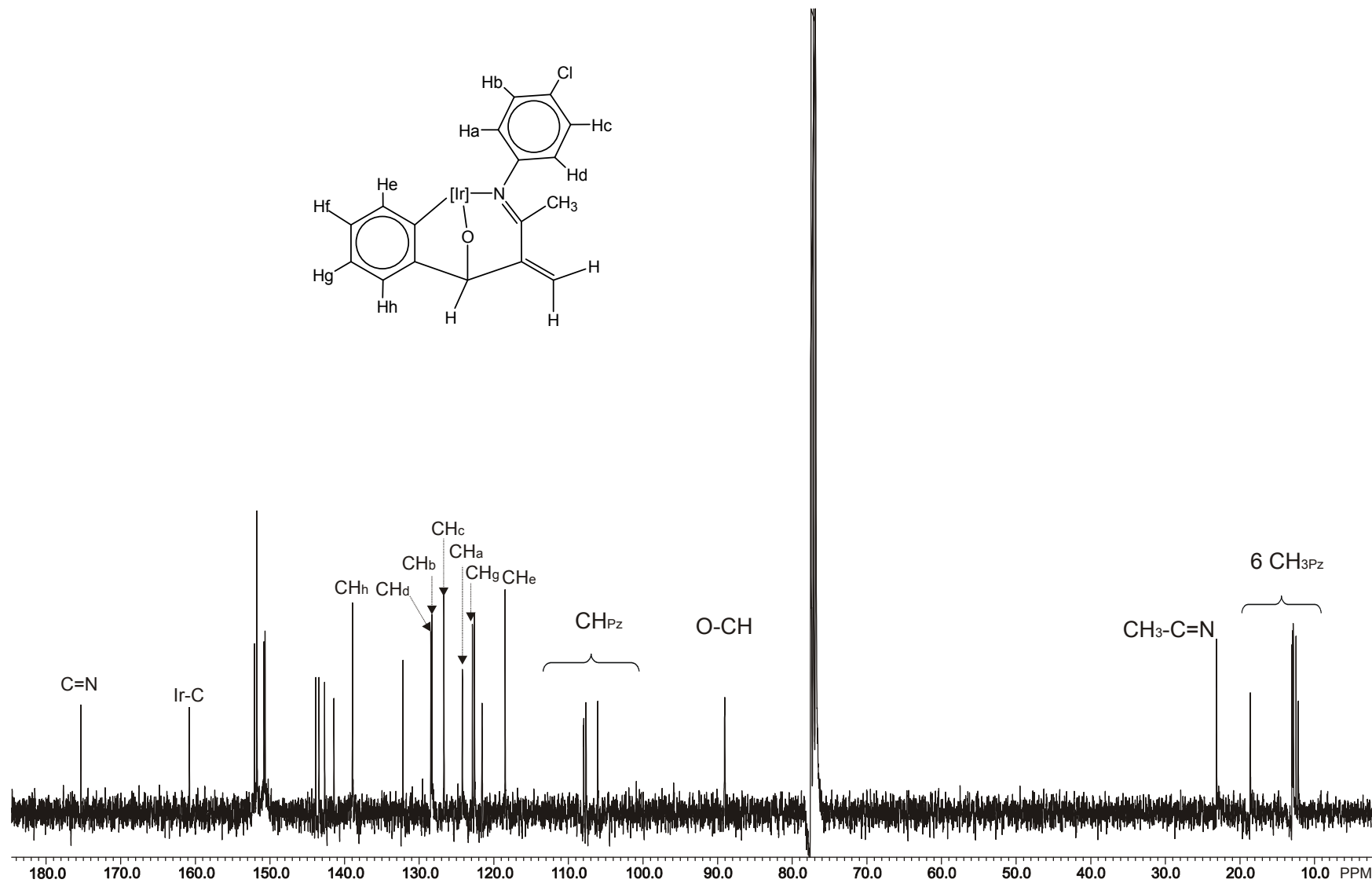
Con base al espectro de RMN de  $^1\text{H}$  fue posible asignar las señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 22) utilizando el diagrama HMQC (Figura 23). De esta manera se estableció como Ce en 118.5 ppm, Cf en 122.6 ppm, Cg en 122.9 ppm y Ch en 138.9, estos carbonos pertenecen al benzaldehído integrado a la molécula de este complejo. Los carbonos del sustituyente arilo provenientes de la oxazolidinona se asignaron de la siguiente manera: Ca en 124.2 ppm, Cb en 128.3 ppm, Cc en 126.7 ppm y Cd en 128.4 ppm.

La señal en 88.7 ppm fue asignada al carbono unido al oxígeno y el carbono metilénico se estableció como la señal presente en 121 ppm.

Los carbonos cuaternarios se asignaron con ayuda del diagrama de correlación HMBC (Figura 24). Las señales en 107.9, 107.6 y 106.1 se asignaron a los carbonos de  $\text{CH}_{\text{Pz}}$ , ya que muestran correlación a tres enlaces con las señales en 2.48, 2.43, 2.37, 2.29, 1.62 y 1.33 ppm debido a los hidrógenos de los  $\text{CH}_3$  de los anillos de pirazol.

Por otro lado, las señales localizadas entre 152.0 y 142.7 fueron identificadas como los carbonos cuaternarios de los anillos de pirazol, pues se correlacionan con las señales de los hidrógenos de los  $\text{CH}_3$  de pirazol a dos enlaces.

Otras señales observadas en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  son: en 175.4 ppm la señal que corresponde al carbono del grupo  $\text{C}=\text{N}$  (imino), en 160.8 la señal correspondiente al carbono cuaternario del anillo aromático coordinado al átomo de iridio y en 141.4 ppm se asignó la señal del fragmento  $\text{CC}(\text{H})\text{O}$ . Las señales en 89.7 ppm y 23.7 ppm se asignaron a los átomos de carbono de los grupos  $\text{O}-\text{CH}$  y  $\text{MeC}=\text{N}$ , respectivamente.



**Figura 22.** Espectro de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  del complejo **120a** a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .



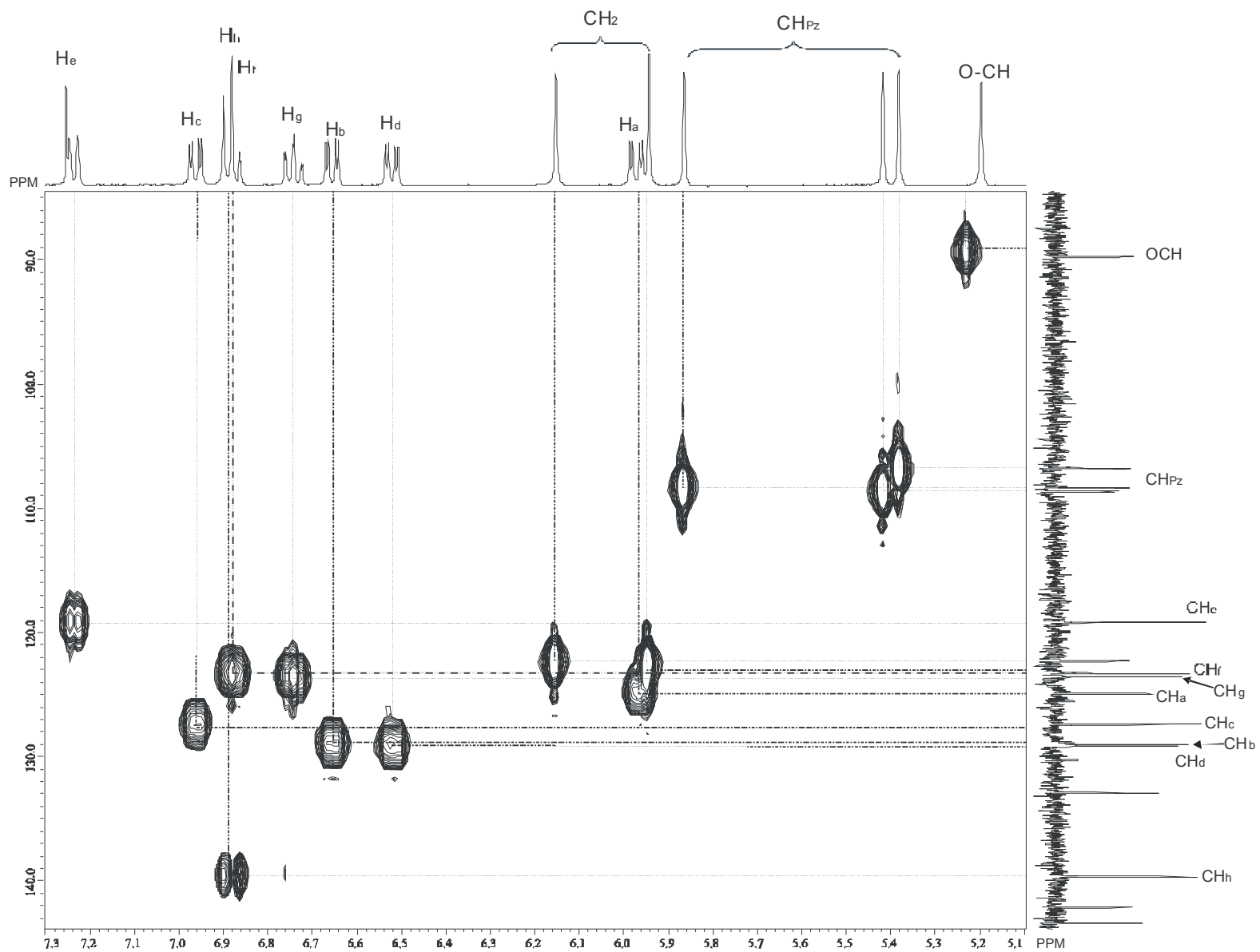


Figura 23. Porción del diagrama de correlación HMQC para 120a.

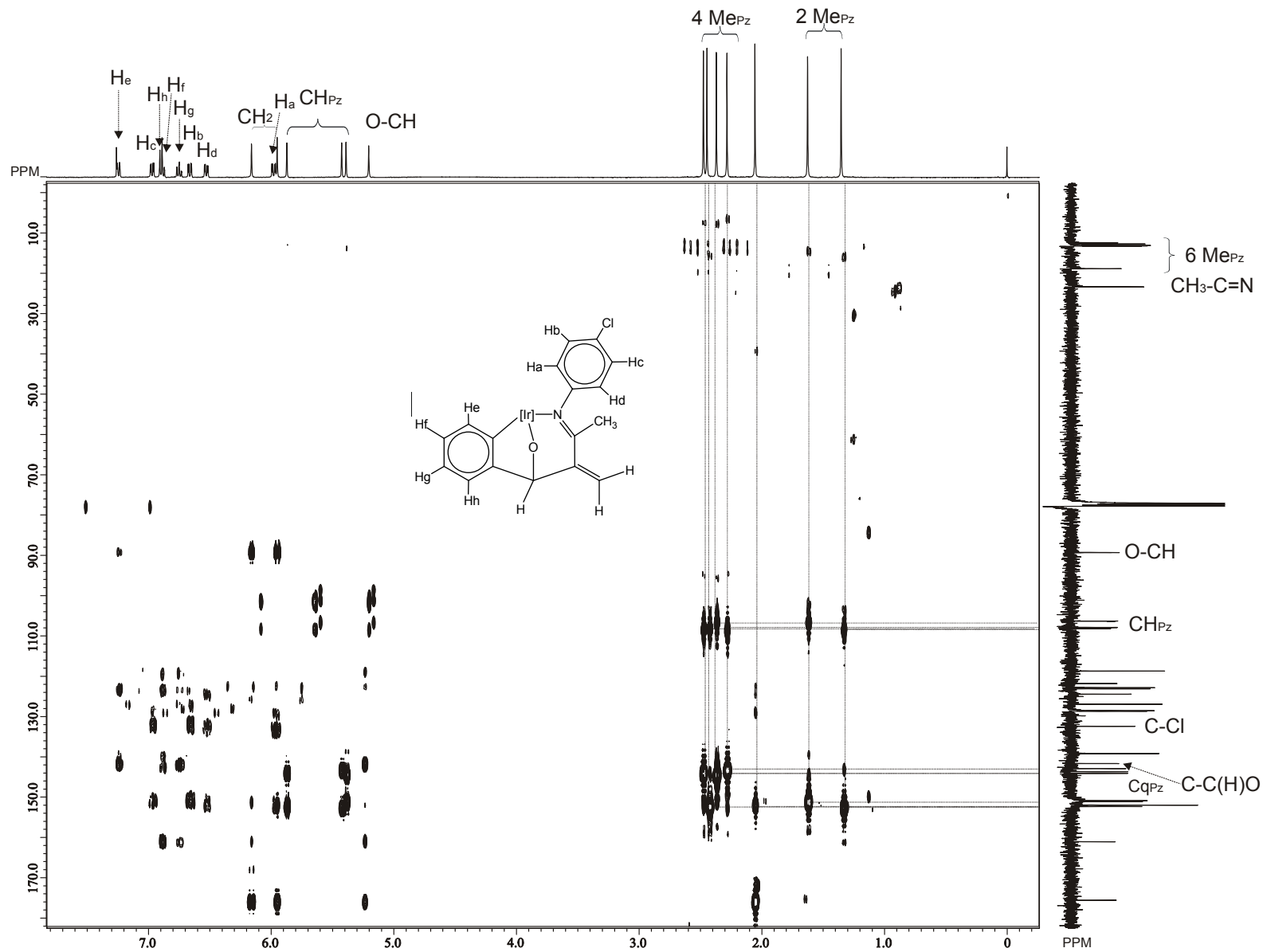


Figura 24. Diagrama de correlación HMBC para 120a.

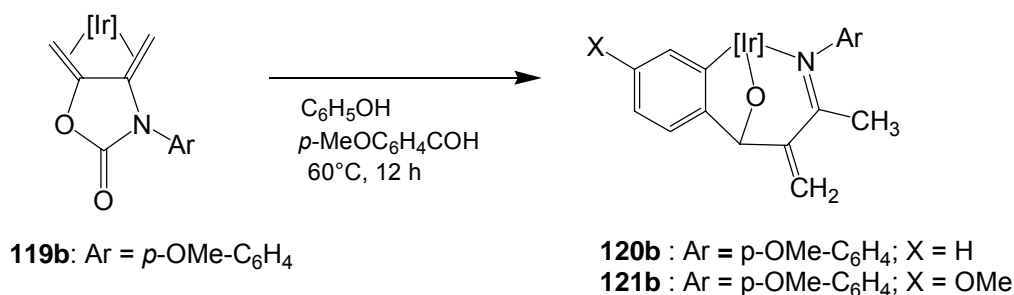
Los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el complejo **121a** se muestran en la tabla 6 y son muy similares a los desplazamientos químicos del complejo **120a**.

**Tabla 6.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el complejo **121a**.

<b>121a</b>	$\delta$
<b>C=N</b>	175.4
<b>Ir-C</b>	155.1
<b>C<sub>q</sub>pz</b>	151.7,151.6,150.7,143.8,143.3,142.7
<b>C-N</b>	153.3
<b>C=CH<sub>2</sub></b>	152.1
<b>C-(CH)O</b>	150.4
<b>C-OMe</b>	142.5
<b>C-Cl</b>	132.1
<b>CH-IrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub></b>	124.1,118.5,108.4
<b>CH, N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	128.3,128.2,126.6,124.1
<b>CH<sub>2</sub></b>	121.3
<b>CH<sub>pz</sub></b>	107.8,107.6,106.1
<b>O-CH</b>	88.1
<b>OMe</b>	55.4
<b>Me-C=N</b>	23.0
<b>Me<sub>pz</sub></b>	18.7,13.0,12.9,12.7,12.4,12.1

#### 4.4 Reactividad del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona}$ (**119b**) con benzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído.

En esta parte se discuten los resultados obtenidos del estudio de reactividad del complejo de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona}$  **119b** con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  y  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{COH}$ , las condiciones de reacción fueron similares a las utilizadas en la reacción de activación C-H del  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-cloroaril})\text{-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona}$  **119a** con aldehídos. Los complejos se purificaron mediante cromatografía en columna con sílica gel utilizando una mezcla hexano: éter (70:30→50:50) y éter etílico puro, obteniendo rendimientos del 30% en ambos casos (Esquema 41)



**Esquema 41.** Reacción entre **119b** con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  y  $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{COH}$ .

##### 4.4.1 Caracterización de los complejos **120b** y **121b**.

Al comparar los datos de IR del material de partida  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}-(p\text{-metoxiaril})\text{-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona}$  **119b** con los datos obtenidos del espectro del nuevo complejo **120b**, en este último se observó la modificación de las bandas de vibración correspondiente al grupo carbonilo por la función  $\text{HC(O)R}$ . Las bandas características de los dos anillos aromáticos, se muestran en  $1387$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$ , dichos grupos aromáticos provienen del dieno exocíclico y de la activación C-H del anisaldehído.

En estos complejos se sigue sin observar la región de los armónicos que corresponden a la disustitución, simplemente se ven bandas anchas poco definidas lo que nos hace pensar en el efecto de metalación que sufre un grupo arilo al coordinarse hacia el átomo de iridio.

Las bandas características del ligante trispirazolilborato, como son, los grupos CH<sub>3</sub> y BH se presentaron en 2527 y 2927 cm<sup>-1</sup> respectivamente. En la tabla 7 que se muestra a continuación se reportan los datos de IR obtenidos para el complejo **121b** los cuales a su vez fueron comparados con los reportados para el complejo **120b**.

**Tabla 7.** Datos de espectroscopía IR de los complejos **120b** y **121b**.

Complejo	Frecuencias de vibración (cm <sup>-1</sup> )							
	=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> pz	B-H	C=C	CH <sub>3</sub> (imina)*	C=C(aromático)*	C-O-Ir	C-OMe
<b>120b</b>	3044(f)	2927(f)	2527(f)	1578(m)	1417(f)	1387-1550(f)	1207(f)	752(m)
<b>121b</b>	3059(m)	2918(f)	2525(f)	1579(m)	1416(f)	1387-1550(f)	1208(f)	770(f)

Reportado en la bibliografía para metales\*31.

El grupo imínico de **120b** y **121b** se observaron frecuencias de vibración en 1417 y 1416 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

#### 4.4.2 Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **120b** y **121b**.

En el espectro RMN <sup>1</sup>H de **120b**, mostró las señales que provienen de la activación C-H del anisaldehído, la multiplicidad para cada una de ellas es la siguiente: en 7.24 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz) como señal doble, se asigna a He, en 6.89 ppm dos señales, una doble que se asigna a Hh (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz), y una triple que se asigna a Hf (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz). Por último en esta región encontramos en 6.73 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3, 1.1 Hz) una señal triple de dobles que se etiqueta al hidrógeno Hg cuyas intensidades son de (1:1:1:1) respectivamente. A continuación las señales correspondientes a los C-H del anillo N-Ar-*p*-OMe se presentan como señal simple en 6.49 ppm (Hc y Hd), una señal doble en 6.18 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.16 Hz) para Hb y otra doble en 5.93 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.16 Hz) para Ha.

Siguiendo con el patrón de desplazamiento para este tipo de complejos de trispirazolilborato, observamos en la región de 5.87-5.36 tres señales simples que se corresponden a los CH<sub>pz</sub>, en 2.48-2.28 y 2.21-1.22 ppm, seis señales simples que corresponden a los CH<sub>3</sub> de pirazol.

Para los protones que provienen del metalaciclo de imino, estos muestran dos señales simples en 6.10 y 5.90 ppm que se asignan a los =CH<sub>2</sub>, una señal simple en 5.21 asignada a al fragmento O-CH y por último, se observa una señal simple en 2.06 ppm que se asigna a los protones del enlace N=CCH<sub>3</sub>.

Para el complejo **121b** no se pudo realizar su asignación inequívoca pero se estableció que el espectro de RMN de <sup>1</sup>H es de orden superior, donde se propone que los protones que se encuentran en el fragmento N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> sean c y d (o a y b), lográndose observar una señal simple en 6.50 ppm, resultado del traslape que sufren estas señales ya que se esperarían como doble de dobles. Respecto al ligante trispirazolilborato, se pueden identificar sin ningún problema los CH y CH<sub>3</sub> de los tres anillos de pirazol (tabla 8).

**Tabla 8.** Datos espectroscópicos de RMN de <sup>1</sup>H para el complejo **121b**.

<b>121b</b>	<b>δ (J)</b>	<b>multiplicidad</b>
<b>Ir-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></b>	6.46(He)	s
	7.15( <i>J</i> <sub>HH</sub> = 8.4 Hz;Hg)	d
	6.47(Hf)	d
<b>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	6.50 (Hc,Hd)	s
	6.18( <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 9.16 Hz;Ha )	d
	5.90( <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 9.16 Hz;Hb )	d
<b>CH<sub>2</sub></b>	6.07	s
	5.87	s
<b>CH<sub>pz</sub></b>	5.86,5.42,5.36	s
<b>O-CH</b>	5.16	s
<b>2 OMe</b>	3.66,3.65	s
<b>6Me<sub>pz</sub></b>	2.48,2.42,2.37,2.29,1.64,1.40	6s
<b>MeC=N</b>	2.06	s

#### 4.4.3 Espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C del complejo **120b** y **121b**.

El espectro de RMN de <sup>13</sup>C de **120b** se asignó con ayuda de los espectros de correlación C-H a un enlace HMQC y a dos y tres enlaces HMBC. En 174.4 ppm se observa la señal que se corresponde al grupo imino C=N, las señales asignadas en 160.0 y 145.4 ppm se

corresponden a los carbonos cuaternarios del anillo aromático coordinado al iridio y al fragmento –CC (H)O.

Este complejo también conserva el patrón de desplazamiento para el ligante trispirazoliborato, en donde se observan los carbonos cuaternarios de los pirazoles entre 152.1-151.8 y 143.5-142.6 ppm, en 107.5-105.9 ppm los enlaces CH de pirazol y por último los CH<sub>3</sub> a 18.3, 12.9, 12.8, 12.7, 12.4, 11.9 ppm respectivamente.

Las señales para el metalaciclo se asignaron de la siguiente forma: el enlace N-C<sub>q</sub> de fenilo se presenta en 158.0 ppm, el carbono que proviene del enlace C=CH<sub>2</sub> se muestra en 151.1 ppm, los C-H correspondientes al anillo aromático coordinado al iridio están en el rango de 138.7-118.4 ppm. El C-OMe se desplaza en 141.0 ppm, por otro lado los C-H del segundo arilo unido al átomo de N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> se desplazan entre 128.9-111.8 ppm, la asignación del CH<sub>2</sub> metilénico se estableció en 121.5 ppm. Por último las señales en 87.9, 55.5 y 23.2 ppm se corresponden a los enlaces O-CH al OMe y MeC=N, respectivamente.

En la tabla 9, se muestran los valores y las asignaciones para los diferentes tipos de carbonos presentes en el complejo **121b**.

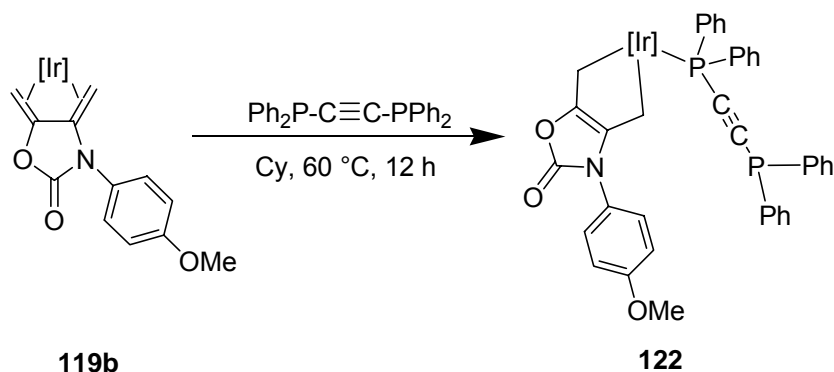
**Tabla 9.** Datos espectroscópicos de RMN de <sup>13</sup>C para el complejo **121b**.

<b>121b</b>	<b>δ</b>
C=N	174.4
C-N	157.9
Ir-C	155.1
C-C(H)O	153.5
C <sub>q</sub> <sub>pz</sub>	152.1,151.8,150.6,143.5,143.2,142.5
C-CH <sub>2</sub>	151.9
C-OMe	145.6,143.1
CH-IrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	124.0,118.5,108.3
CH-NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	128.3,123.8,113.1,11.9
CH <sub>2</sub>	120.7
CH <sub>pz</sub>	107.9,107.5,106.0
O-CH	88.0
O-Me	55.6,55.5
Me-C=N	23.2
Me <sub>pz</sub>	18.5,13.0,12.9,12.8,12.5,12.2

Con base a los espectros de correlación HMQC y HMBC se confirmó la coordinación de los complejos **120b** y **121b**.

#### 4.5 Reactividad del $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ *N*-(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona con 1,2-bis (difenilfosfina) etino.

Se realizó una prueba de reactividad por medio de un experimento de atrapamiento haciendo reaccionar el complejo **119b** con un equivalente de la 1,2-bis (difenilfosfina) etino en ciclohexano a 60°C por 12 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evaporó a presión reducida obteniendo el complejo **122** (Esquema 42).



Esquema 42. Obtención del complejo **122**.

##### 4.5.1 Caracterización del complejo **122**.

El espectro de infrarrojo (Figura 25) del aducto de fosfina **122** muestra una señal intensa en 2929  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los  $\text{CH}_3$  de los pirazol. La banda característica al enlace B-H, se observa en 2533  $\text{cm}^{-1}$ . Otra banda es la asignada al  $\text{C}=\text{O}$  de la oxazolidinona en 1748  $\text{cm}^{-1}$ . Por último, el enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  muestra una banda de intensidad media en 2248  $\text{cm}^{-1}$  y una banda intensa en 827  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración del enlace C-P.



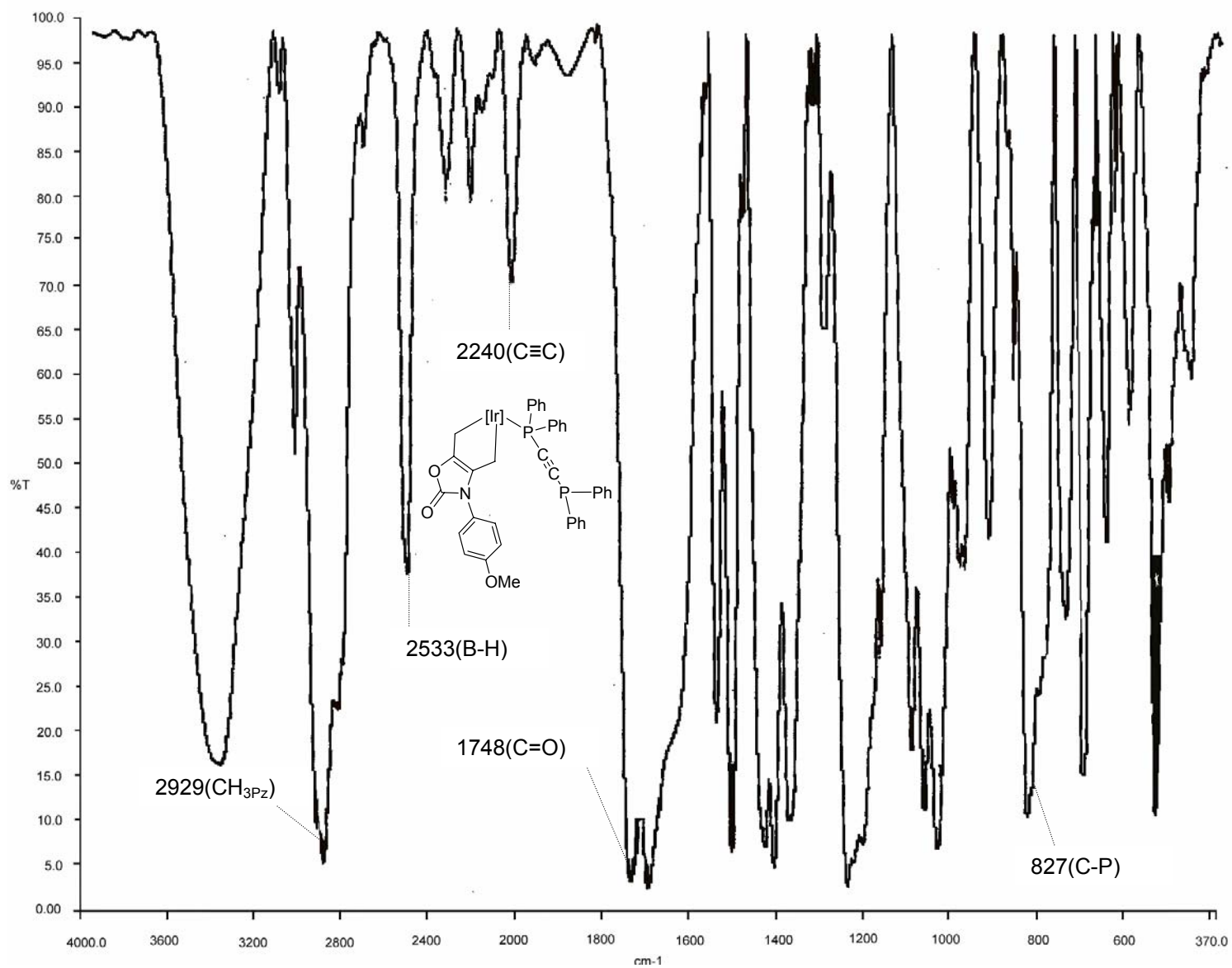


Figura 25. Espectro de IR del complejo 122.

#### **4.5.2 Espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}$ $\{^1\text{H}\}$ del complejo 122.**

En el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  se observaron dos señales simples en 9.3 y -19.8 ppm, esto sugiere que el modo de coordinación de la fosfina al átomo de iridio es tipo  $\eta^1$ . La señal que se encuentra a frecuencias altas, se asigna al átomo de fósforo unido al iridio. Por lo tanto la señal en -19.8 ppm se asigna al átomo de carbono unido al átomo de fósforo libre.

El espectro de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de la 1,2-bis (difenilfosfina) etino libre, se observó el desplazamiento químico para el átomo de fósforo de -31.2 ppm. El átomo de fósforo no coordinado en el complejo presentó una diferencia de desplazamiento de aproximadamente -12 ppm con respecto al del material de partida. Esto puede ser explicado debido a una transferencia de densidad electrónica a través del triple enlace del ligante de di-fosfina.

La explicación anterior se puede sustentar si tomamos en consideración el desplazamiento químico del átomo de fósforo en el complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  (2,3-dimetil-butadieno)  $(\text{PMe}_3)^{37}$  que es de -48.4 ppm.

Para el caso del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2$  (1,2-bis (difenilfosfina) etino)<sup>10</sup> el desplazamiento químico para el átomo de fósforo sin coordinar al iridio es de -27.8 ppm, mientras que el coordinado aparece en 9.65 ppm.

#### **4.5.3 Espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ del complejo 122.**

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **122** (Figura 26), es en general complicado ya que algunos de los protones de los CH aromáticos se acoplan con los dos átomos de fósforo, dificultando la obtención de los valores de las constantes de acoplamiento de los átomos de hidrógeno de los cuatro anillos aromáticos. La primera serie de señales que se observan son siete señales múltiples entre 7.93-6.9 ppm cuya integración corresponde a los 20 protones de CH de los cuatro grupos arilos unidos a los dos átomos de fósforo. En 6.83 y 7.35 ppm se presentan dos señales dobles para los protones del fragmento  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ , los CH de pirazol presentan tres señales simples con desplazamientos de 5.69, 5.50 y 5.39 ppm. En 3.78 ppm una señal simple que se asigna al grupo OMe. La señal ancha que se muestra en

2.53 ppm, se asigna a uno de los CH<sub>2</sub> del metalacido. Las dos señales dobles de doble en 2.98 y 2.77 ppm se asignan a los CH<sub>2</sub>. Por último en 2.40, 2.37, 2.27, 1.46 y 1.30 ppm se muestran las señales correspondientes a los seis metilos de pirazol.

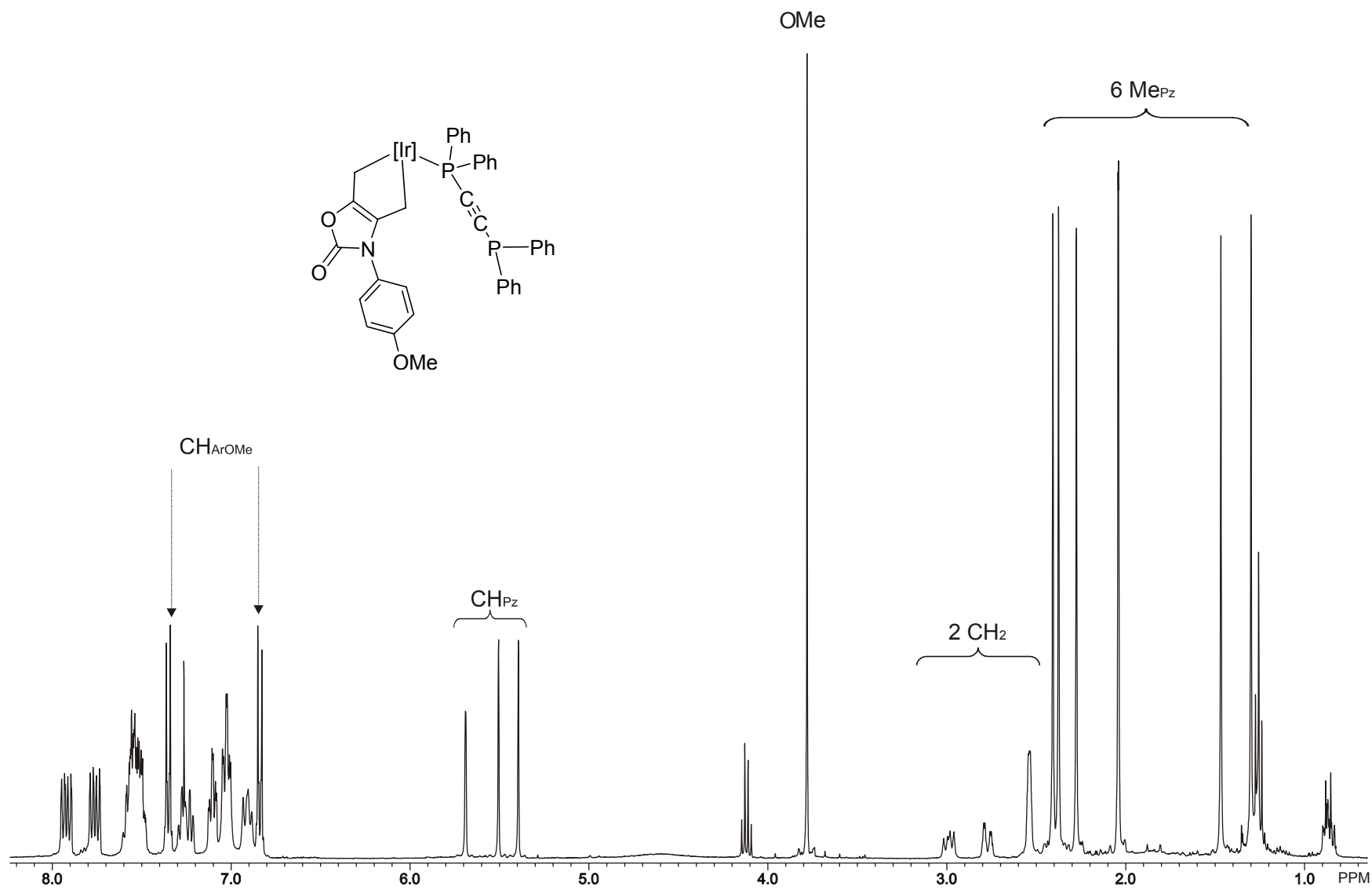


Figura 26. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo **122** a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .

#### 4.5.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}$ del complejo **122**.

A partir del espectro de RMN  $^1\text{H}$  fue posible asignar las señales en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 27) con ayuda del diagrama HMQC (Figura 28), en -9.7 y -13.7 ppm se observan señales dobles asignadas a los átomos de carbono de los grupos  $\text{CH}_2$  unidos al átomo de iridio. La multiplicidad de estas señales se debe al acoplamiento que presentan dichos átomos de carbono con el átomo de fósforo unido al iridio ( $^2J_{\text{CP}} = 6.4$  Hz). Ambos átomos de carbono tienen hibridación  $\text{sp}^3$  debido al valor de  $^1J_{\text{CH}} = 130$  Hz.

Las señales correspondientes a los  $\text{CH}_{3\text{Pz}}$  se asignaron con ayuda del diagrama de correlación HMBC (Figura 29). Las señales en 14.5, 14.3, 13.2, 13.0, 12.9 y 12.0 ppm se correlacionan a tres enlaces con las señales en 5.69, 5.50 y 5.39 ppm debido a los hidrógenos de los  $\text{CH}_{\text{Pz}}$ . Las señales en 109.1, 108.4 y 108.2 se asignaron a los carbonos de  $\text{CH}_{\text{Pz}}$  ya que mostraron una correlación a tres enlaces con las señales en 2.40, 2.37, 2.27, 1.46 y 1.30 debido a los hidrógenos de  $\text{CH}_3$  de pirazol. Así mismo, las señales entre 152.5 y 143.3 fueron asignadas a los carbonos cuaternarios de pirazol, pues se correlacionan a dos enlaces con las señales en 2.40, 2.37, 2.27, 1.46 y 1.30 ppm debido a los metilos de pirazol y a dos enlaces con las señales de los hidrógenos del  $\text{CH}_{\text{Pz}}$ . Para el grupo  $\text{C}=\text{C}$  en 150.3 y 136.5 ppm se observa una correlación a dos enlaces con las señales en 2.98, 2.77 y 2.53 ppm debido a los protones de los grupos  $\text{CH}_2$ .

El espectro de  $^{13}\text{C}$  para **122**, muestra otras señales que se comentaran a continuación. La señal doble en 99.6 ppm ( $^1J_{\text{P-C}} = 144.0$  Hz) se asigna al fragmento  $\text{Ir-PC}\equiv\text{C}$ , para el enlace  $\text{Ir-P-C}$  se encontró una señal doble de dobles en 100.3 ppm con una ( $^1J_{\text{P-C}} = 70.0$  Hz y a  $^2J_{\text{P-C}} = 18$  Hz). Otras señales importantes son las del grupo  $\text{C}=\text{O}$  en 171.3 ppm, las del  $\text{CqPhOMe}$  en 159.4 y 157.8 ppm y  $\text{IrCH}_2\text{-C}=\text{C}$  en 150.3 y 136.5 ppm. Finalmente los cuatro carbonos de los grupos  $\text{CHPhOMe}$  presentan dos señales en 125.6 y 114.4 ppm.

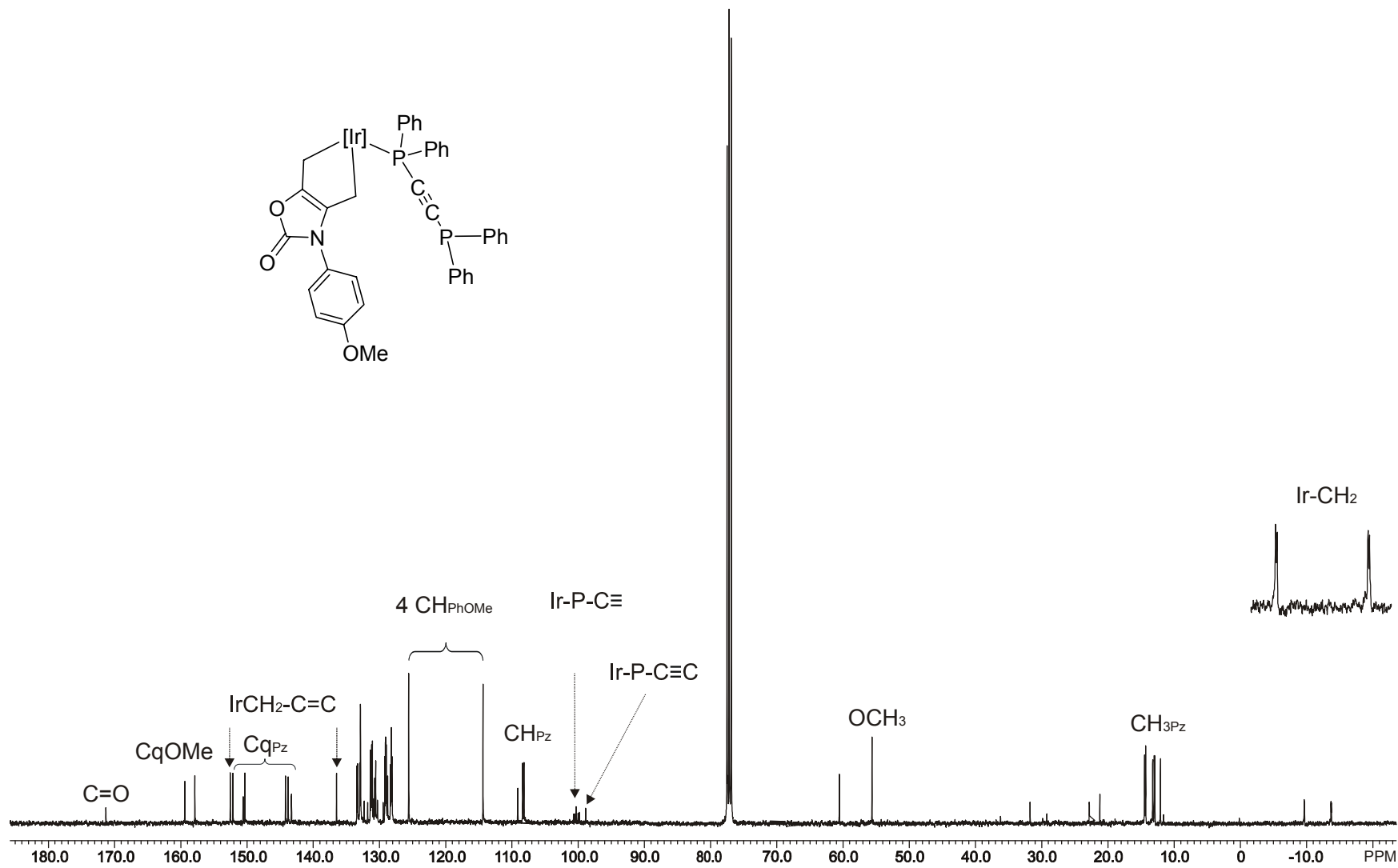


Figura 27. Espectro de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  del complejo **122** a 100 MHz en  $\text{CDCl}_3$

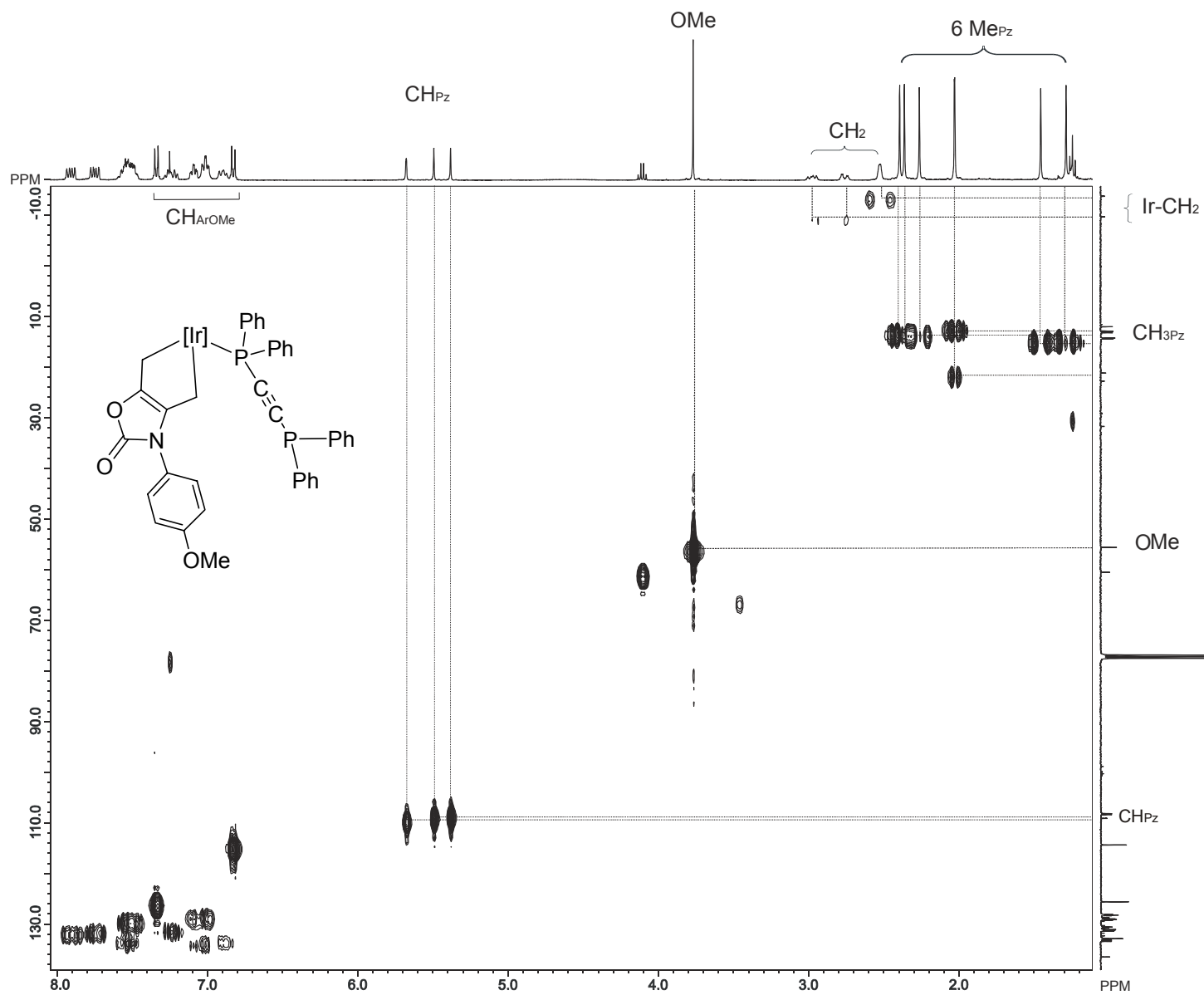


Figura 28. Diagrama de correlación HMQC para 122.

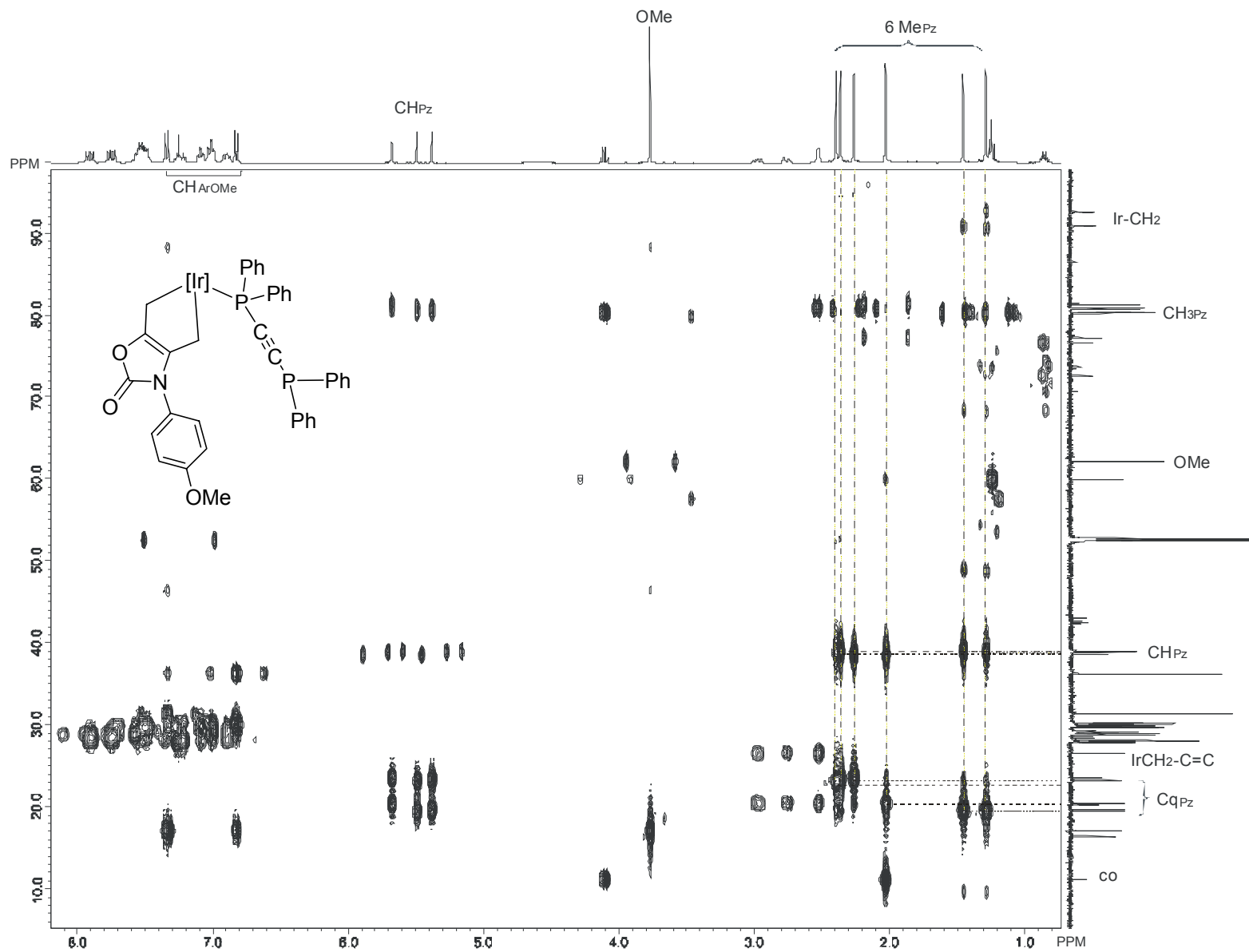


Figura 29. Diagrama de correlación HMBC para 122.

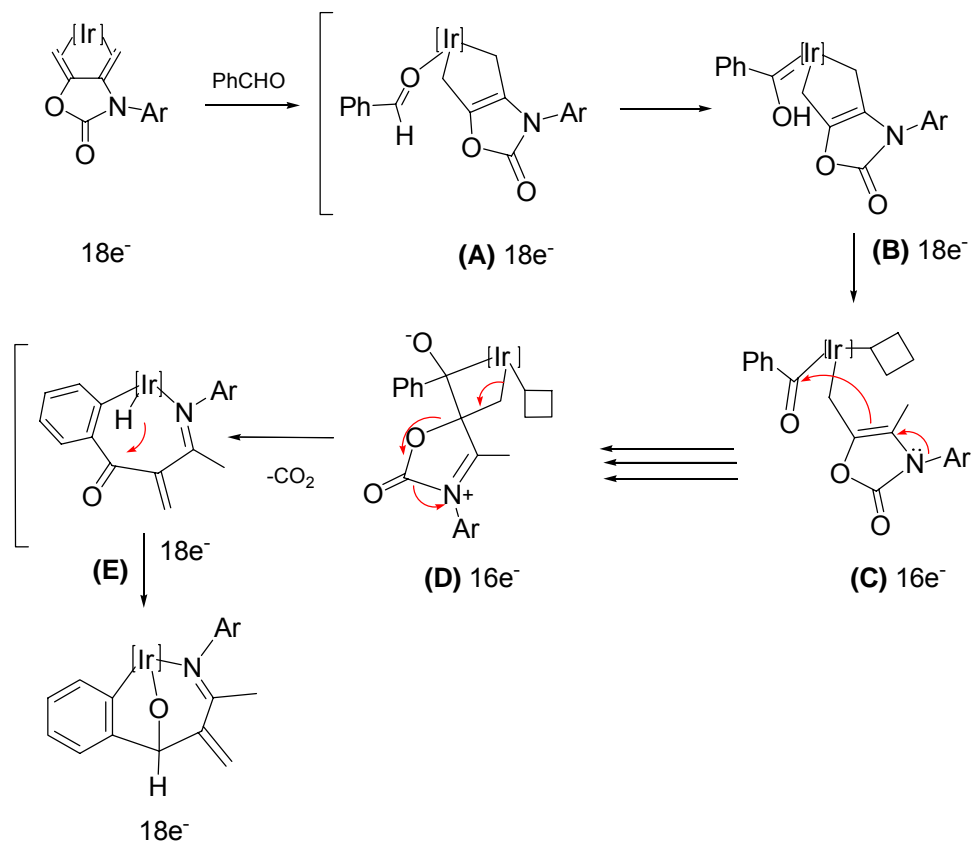


#### 4.6 Mecanismo de reacción para la formación de los complejos 120a-121b.

El mecanismo de reacción para la formación de los complejos derivados de las N-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas consiste en el acoplamiento del átomo de carbono del carbonilo del aldehído con el dieno original y posterior descarboxilación y ortometalación del anillo aromático del aldehído.

Esta reacción produce derivados bicíclicos con grupos aril, alcoxi e imina terminales. A pesar de la presencia de un exceso de benzaldehído o *p*-anisaldehído, en la mezcla de reacción, sólo una molécula del sustrato se incorpora en el producto final. Este cambio de coordinación sufrida por los ligantes buteno de  $\eta^4$  a  $\eta^1:\eta^1$ -butenodiilo ya es conocido.<sup>31</sup>

En el Esquema 43 se muestra la coordinación del aldehído  $\eta^1$  al complejo de dieno (**A**) propiciando un cambio en la coordinación del fragmento dieno que va de  $\eta^4$  a  $\eta^1:\eta^1$  butenodiilo, posteriormente se lleva a cabo la migración del hidrógeno del aldehído al átomo de oxígeno del mismo grupo funcional, formando el hidroxycarbeno (**B**) de la subclase Fisher. A continuación se sugiere un reacomodo por parte de hidroxycarbeno mediante la migración del hidrógeno hacia el metileno del metalacilo, dando paso a una especie intermedia de 16 e- (**C**). Un ataque posterior del enlace olefínico al átomo de iridio, provocado por el par de electrones del átomo de nitrógeno genera una especie “*zwitterionica*” (**D**). Ésta por su elevada inestabilidad sufre la pérdida de CO<sub>2</sub> dando la especie (**E**) y mediante arreglos da la formación de los dos metalaciclos, generando los productos **120a**, **120b**, **121a** y **121b**.

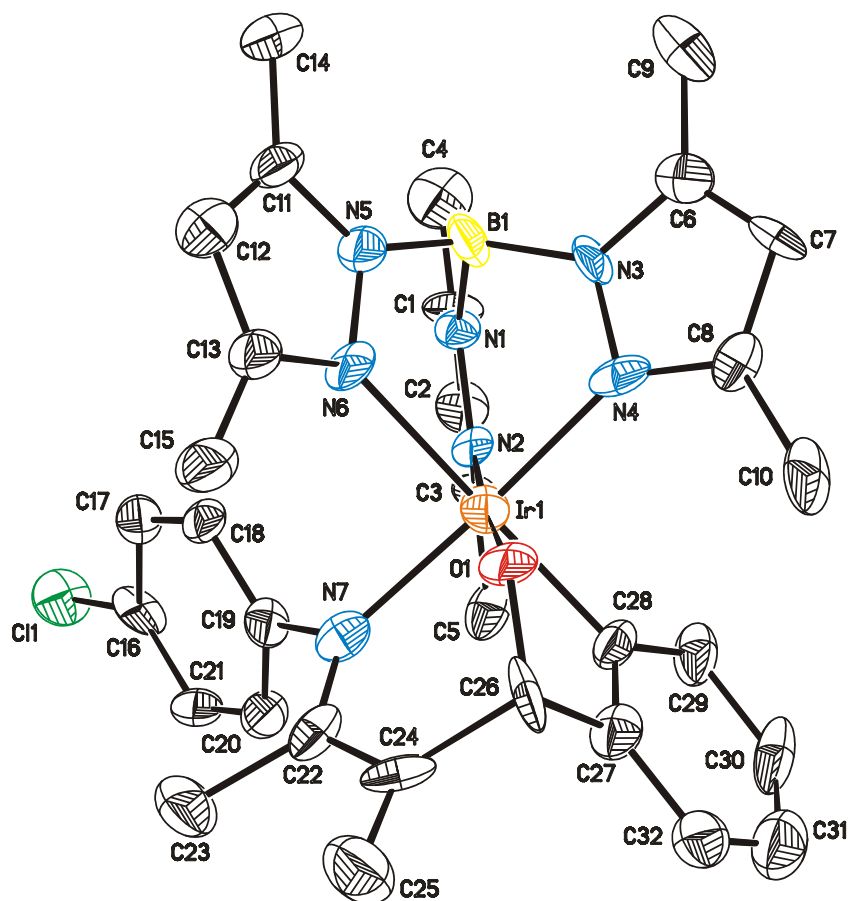


**Esquema 43.** Probable mecanismo de reacción para obtener los complejos **120a**, **120b**, **121a** y **121b**.

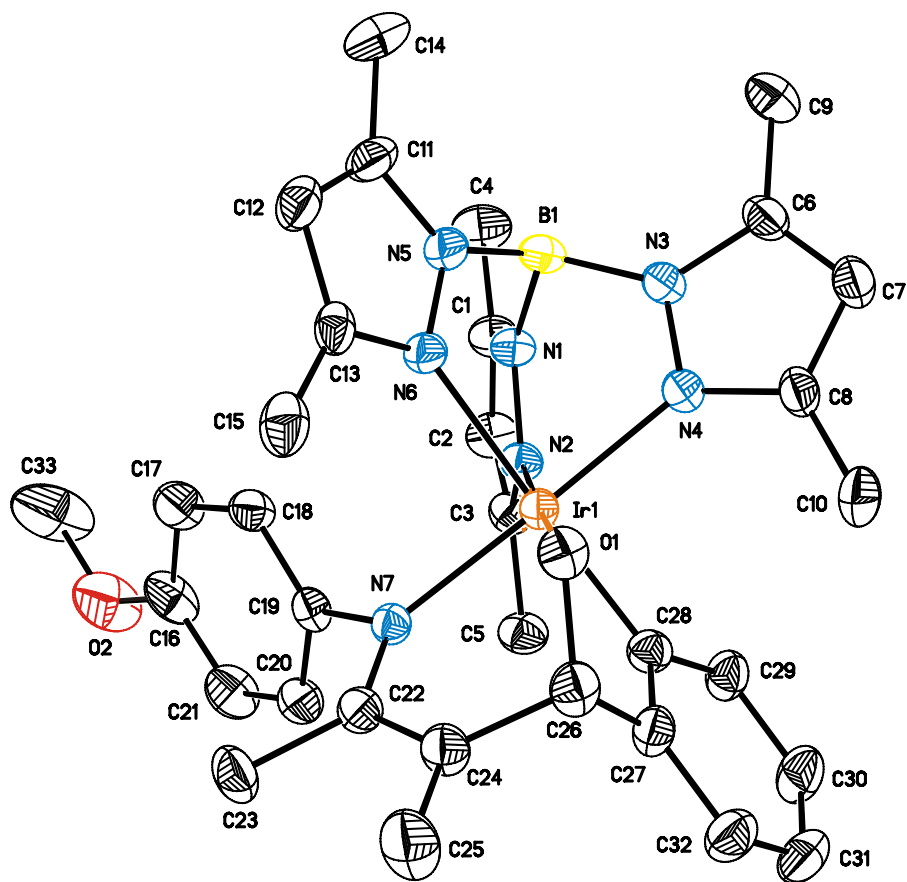
La única evidencia que tenemos sobre este mecanismo, es la existencia de complejos análogos a los obtenidos en este trabajo<sup>37</sup>, dichos complejos son especies en donde el aldehído se coordina de forma  $\eta^1$ , por otro lado también sabemos que el aducto fosfina de la oxazolidinona sirvió como experimento de atrapamiento el cual mostró el cambio de coordinación del dieno que va de  $\eta^4$  a  $\eta^1:\eta^1$  butenodiilo y que finalmente este es un comportamiento usual para este tipo de dienos.

#### 4.7 Difracción de rayos X de los complejo 120a y 120b.

La caracterización inequívoca de los complejos **120a** y **120b** se hizo por difracción de Rayos X. En la figura 30 y 31 se muestran las representaciones ORTEP de dichos complejos.



**Figura 30.** Estructura de rayos X para el complejo **120a**, representación ORTEP (elipsoides con 30% probabilidad). Los átomos de hidrógeno y la molécula de diclorometano han sido omitidos para mejor claridad.



**Figura 31.** Estructura de rayos X para el complejo **120b**, representación ORTEP (elipsoides con 30% probabilidad). Los átomos de Hidrógeno han sido omitidos para tener más claridad.

En ambas estructuras, se puede apreciar la geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de iridio. Este hecho se debe al ángulo que forman los átomos O(1)-Ir(1)-C(28) con un valor de  $82.2^\circ$ , siendo menor con respecto a la que presentaría un octaedro normal con valor de  $90^\circ$ . La razón de esta distorsión se debe a la tensión que se genera con la formación del metalociclo de cinco miembros. Otros ángulos involucrados en la unidad bicíclica están próximos al valor ideal entre los átomos O(1)-Ir(1)-N(7) con  $91.4^\circ$  respectivamente. La distancia Ir-C (28) en el complejo **120a** es de  $2.057\text{\AA}$  y para **120b** de  $2.025\text{\AA}$ , relativamente más larga que Ir(1)-O(1) con valores de  $1.972$  y  $2.030\text{\AA}$  respectivamente. Referente a los enlaces exocíclicos de cada uno de los complejos, éstos muestran una distancia de enlace entre C (24)-C(25) de  $1.33(2)\text{\AA}$ . Este valor es indicativo

de un doble enlace. Los valores de 1.57, 1.52 Å de las distancias de enlace C (22)-C(23) están de acuerdo con la naturaleza del enlace simple entre estos átomos de carbono.

Por otra parte, la distancia de enlace Ir-N(6) de 2.184 Å es mayor que la distancia de los enlaces Ir-N(2) e Ir-N(4) con valores de 2.022 y 2.039 Å, respectivamente. Esto es reflejo de la alta influencia del ligando arilo en posición trans.

Las distancias y ángulos de enlace más importantes de estos complejos se muestran en la tabla 10.

**Tabla 10.** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los compuestos **120a** y **120b**.

<b>Distancias de enlace</b>	<b>120a</b>	<b>120b</b>	<b>Ángulos de enlace</b>	<b>120a</b>	<b>120b</b>
Ir(1)-N(6)	2.184(14)	2.192(4)	N(2)-Ir(1)-N(4)	85.5(6)	86.15(15)
Ir(1)-N(2)	2.022(16)	2.095(4)	N(2)-Ir(1)-N(6)	90.3(6)	90.25(15)
Ir(1)-N(4)	2.039(12)	2.063(4)	N(2)-Ir(1)-N(7)	97.0(6)	95.57(14)
Ir(1)-N(7)	2.068(14)	2.080(4)	N(4)-Ir(1)-N(6)	86.5(5)	86.44(15)
Ir(1)-C(28)	2.057(15)	2.025(5)	N(4)-Ir(1)-N(7)	175.5(5)	177.37(14)
Ir(1)-O(1)	1.972(12)	2.030(4)	N(4)-Ir(1)-C(28)	91.9(6)	91.68(19)
C(26)-O(1)	1.33(2)	1.420(6)	N(4)-Ir(1)-O(1)	89.6(5)	91.29(14)
C(24)-C(25)	1.33(2)	1.329(7)	O(1)-Ir(1)-C(28)	82.2(7)	82.18(16)
C(22)-C(23)	1.57(2)	1.515(7)	O(1)-Ir(1)-N(2)	175.0(5)	177.31(13)

Con base en los datos obtenidos se puede deducir que la coordinación octahédrica es la que prefiere el centro metálico de iridio, siendo ésta una característica que presentan los complejos con ligantes trispirazolilborato. Así mismo, se deduce que se trata de una molécula cuyo estado de oxidación para el metal es de (III), por tanto es una especie estable de 18 electrones.

## 5 CONCLUSIONES

- Se sintetizaron dos nuevos complejos de iridio (**119a** y **119b**) a partir de la reacción de los dienos exocíclicos *N*-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  demostrándose que estos dienos exocíclicos se coordinan de  $\eta^4:\pi^2$  al fragmento del ligando iridio- trispirazoliborato de dimetilo. Estos derivados reaccionan con fosfina para experimentar un cambio en el modo de coordinación del fragmento dieno a  $\eta^2:\sigma^2$  que fue deducido por RMN.
- Cuando se hacen reaccionar los complejos  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrN}$ -(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona (**119a** y **119b**) con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  Y *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{COH}$ , respectivamente, se forman bicíclos derivados con grupos arilo, alcoxi e imina terminales como resultado de un acoplamiento del grupo carbonilo del aldehído con el dieno, una descarboxilación y la subsecuente orto-metalación del anillo fenilo del aldehído, obteniéndose los complejos **120a**, **120b**, **121a** y **121b**.
- Mediante difracción de Rayos X se observó que los complejos **120a** y **120b** presentaron simetrías octaédricas estables que cumplen con la regla de los 18 e<sup>-</sup>, en donde el estado de oxidación del iridio es de (III). Además se comprobó que en presencia de un exceso de aldehído en la mezcla de reacción, solo una molécula de cada sustrato es incorporada al producto final.
- Con base a los hechos experimentales realizados durante esta tesis podemos deducir que este tipo de reacciones con derivados de *N*-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas son generales para aldehídos aromáticos.

## **6 PARTE EXPERIMENTAL**

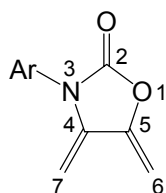
Los espectros de IR se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer system 2000 FT-IR en matriz de KBr y hatr. Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un espectrómetro modelo eclipse marca Jeol a 400 MHz para protón y 100 MHz para carbono, en CDCl<sub>3</sub> como disolvente y TMS (tetrametilsilano) como referencia interna.

La mayoría de las asignaciones de <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos de desacoplamiento <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-gated, COSY, COSY-largo alcance y HETCOR <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMQC y HMBC).

Todos los experimentos para la obtención de nuevos complejos de iridio, se realizaron bajo atmósfera de N<sub>2</sub> utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con nitrógeno). Algunos de los disolventes y reactivos líquidos utilizados se secaron, destilaron y desgasificaron antes de usarse siguiendo procedimientos convencionales.

El estudio de difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker-Smart 6000 CCD a temperatura ambiente. El análisis elemental se llevó a cabo en un aparato Perkin Elmer Serie II CHNS/O 2400.

## 6.1 Método general para la obtención de *N*-(aril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-onas.



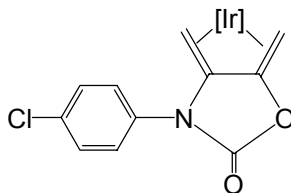
**118a** : Ar = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
**118b** : Ar = p-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

### Síntesis.

En un matraz de 25 mL de dos bocas, provisto de un embudo de adición, agitación magnética y atmósfera de nitrógeno, a temperatura ambiente se colocaron en 10 mL de dioxano anhidro (secado con sodio en benzofenona), 2.5 g (0.02 mol) de carbonato de litio (secado previamente a 100°C), 3.0 g, (0.034 mol) de 2,3-butanodiona y 5.29 g (0.052 mol) de trietilamina. La mezcla resultante se agita durante treinta minutos. Por otra parte se disolvieron (0.052 mol) del arilisocianato en 10 mL de dioxano anhidro y con un embudo de adición se agrega la solución en un tiempo aproximado de una hora a la mezcla anterior, terminada la adición se continua la agitación durante 24 h más a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtra y se evapora a vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel previamente tratada con trietilamina al 10% en hexano y se eluye en una mezcla hexano:acetato de etilo (95:5) obteniéndose un sólido color blanco.



## 6.2 Síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$ 119a.



### Síntesis.

En un matraz schlenk se colocaron (0.104 g, 0.155 mmol) de  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{Coe})_2\}_2]$  en 20 mL de THF seco, enfriando a  $-20^\circ\text{C}$ , luego se agregaron (0.068 g, 0.306 mmol) de *N*-(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona. Después de 20 min. de agitación, la mezcla de reacción se tornó café. A continuación se transfirieron al matraz de reacción (0.080 g, 0.239 mmol) de hidrottris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato ( $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$ ) en 20 mL de THF, la mezcla se agitó durante 4 h a  $20^\circ\text{C}$ . Al término de este tiempo, el solvente fue removido con vacío y el sólido extraído con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL, 50/50). El sólido fue removido por centrifugación y la solución resultante se enfrió a  $-20^\circ\text{C}$ . Se obtiene un polvo de color café, (0.075 g, 68%) de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido café

P. M. 710.72g/mol

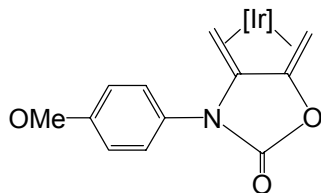
IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2529.0, 1779.1.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  (ppm): 7.67, 7.43 (2 d, 2 H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 4  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.81, 5.69, 5.54 (3 s, 1H cada, 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.31(d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz), 3.29 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz), 0.94 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz), 0.67 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.38, 2.31, 2.27, 2.19, 1.58 (6 s, 1:2:1:1:1, 3 H cada, 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  (ppm): 155.6 (C=O), 153.7, 151.6, 149.5, 143.4, 143.2, 143.1 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 134.8, 132.2 ( $\text{C}_{\text{qPh}}$ ), 129.4, 124.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 166$  Hz, 2 y 2  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 107.8, 107.3, 106.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 172$  Hz,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 107.0, 98.0 ( $\text{C}_{\text{qdien}}$ ), 15.1, 14.4, 14.3, 13.0, 12.6 (1:1:1:2:1,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz,  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), -11.3, -11.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 153.0$  Hz, Ir- $\text{CH}_2$ ).

**Anal. Cal.** para  $C_{26}H_{30}BClN_7O_2Ir \cdot CH_2Cl_2$ : C, 40.74, H, 4.05, N, 12.32, **Exp:** C, 41.0, H, 4.6, N, 11.8.

**6.3 Síntesis del complejo [Tp<sup>Me2</sup>Ir(CH<sub>2</sub>=C(N(4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)-C(O)O)C=CH<sub>2</sub>)] 119b.**



**Síntesis.**

En un matraz schlenk se colocaron (0.10 g, 0.15 mmol) de [Ir(μ-Cl)(Coe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en 20 mL de THF, enfriando a -20°C, luego se agregaron (0.065 g, 0.31 mmol) de *N*-(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetil-1,3-oxazolidin-2-ona. Después de 20 min. de agitación, la mezcla de reacción se tornó café claro. A continuación se transfirieron al matraz de reacción (0.078 g, 0.233 mmol) de hidrottris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato (KTp<sup>Me2</sup>) en 20 mL de THF, la mezcla se agitó durante 4 hrs. a 20°C. Al término de este tiempo, el solvente es removido con vacío y el sólido extraído con una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (20 mL, 50/50). El sólido fue removido por centrifugación y la solución resultante se enfrió a -20°C. Se obtuvo un polvo de color café claro, (0.067 g, 63%) de rendimiento.

**Datos espectroscópicos y analíticos :**

Sólido café claro

P. M. 706.633g/mol

**IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2526.8, 1778.6.

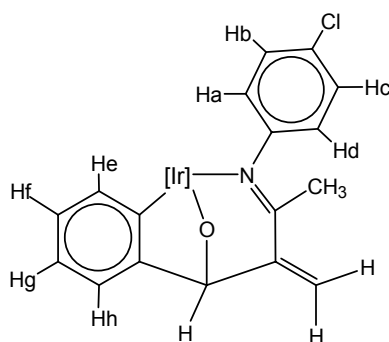
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> 25°C) δ (ppm):** 7.59 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 2CH<sub>Ph</sub>), 6.96 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2Hz, 2CH<sub>Ph</sub>), 5.81, 5.69, 5.54 (3s, 1H cada, 3 CH<sub>pz</sub>), 3.89 (s, 3 H, OMe), 3.27, 3.26, 0.92, 0.64 (4 d, 1H cada, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2, 6.7, 6.6, 6.2 Hz resp, 2 CH<sub>2</sub>), 2.38, 2.32, 2.31, 2.27, 2.20, 1.61 (6 s, 3H cada, 6 CH<sub>3pz</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 25°C) δ (ppm):** 156.2 (C=O), 153.8, 151.6, 149.6, 143.3, 143.1, 143.0(C<sub>qpz</sub>), 158.1, 129 (C<sub>qph</sub>), 124.8, 114.4 (CH<sub>Ph</sub>), 107.7, 107.3, 106.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub>

= 176.8 Hz, CH<sub>pz</sub>), 106.0, 99.2 (C<sub>qdien</sub>), 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 15.1,14.3, 12.9, 12.6 (1:2:2:1,CH<sub>3pz</sub>), -11.7, -12.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub>= 154 Hz, 2 CH<sub>2</sub>).

**Anal. Cal.** para C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Ir·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 42.49, H, 4.46, N, 12.39, **Exp.:** C, 43.1, H, 5.0, N, 11.4.

#### 6.4 Síntesis del complejo 120a.



#### Síntesis.

En un matraz schlenk se colocaron (0.100g, 0.140mmol) de  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  *N*-(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilén-1,3-oxazolidin-2-ona en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (30 $\mu\text{l}$ ) de benzaldehído recién destilado y seco. La suspensión se agitó durante 12 h a 60°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agregó dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se fue purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel. La recristalización se llevó a cabo en cloroformo a -20°C formando 0.06 g de prismas cristalinos de color rojo, 54% de rendimiento.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo

P. M. 747.68 g/mol

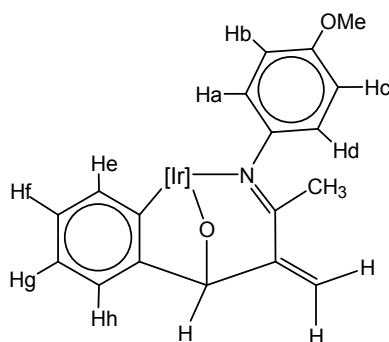
**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2522, 1724.8, 1551.6.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  25°C)  $\delta$  (ppm):** 7.24 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7, 1.1$  Hz; He), 6.89 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.32$  Hz; Hh), 6.89 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz; Hf) 6.75 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.06, 1.48$  Hz; Hg), 6.97 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6, 2.2$  Hz; Hc), 6.66 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.98, 2.6$  Hz; Hb), 6.53 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6, 2.6$  Hz; Hd), 5.98 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.98, 2.9$  Hz, Ha), 6.16 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.96 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.87, 5.42, 5.39 (s, 1H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.21 (s, 1H, O-CH), 2.47, 2.45, 2.37, 2.28, 1.63, 1.35 (s, 3H cada, 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2.05 (s, 3H, Me-C=N).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz): 175.4 (C=N), 160.8 (C-Ir), 152.1, 151.8, 150.6, 143.9, 143.5, 142.7 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 151.1 (C-N), 150.7 (C=CH<sub>2</sub>), 141.4 (C-C(H)O), 138.9 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 157.5$  Hz ; CHh), 132.2 (C-Cl), 127.6 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 162.2$  Hz; CHd), 127.4 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 159.5$  Hz ; CHb), 125.9 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 163.3$  Hz ;CHc) 125.0(d,  $^1J_{\text{CH}} = 161.0$  Hz ; CHa), 122.9(d,  $^1J_{\text{CH}} = 156.8$  Hz ; CHg), 122.6(d,  $^1J_{\text{CH}} = 150.0$  Hz ; CHf), 121.8 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 159.1$  Hz, CH<sub>2</sub>), 118.5(d,  $^1J_{\text{CH}} = 152.9$ Hz ; CHE), 108.6, 106.9, 105.2 ( $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 89.7 (OCH), 23.7 (CH<sub>3</sub> -C=N), 18.6, 13.0, 12.9, 12.8, 12.5, 12.1 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**Anal. Cal.** para:  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BN}_7\text{OIrCl}$ : C, 49.71, H, 4.69, N, 12.68; **Exp:** C, 48.9, H, 5.3, N, 11.7.

## 6.5 Síntesis del complejo 120b.



### Síntesis.

En un matraz schlenk se colocaron (0.100 g, 0.140 mmol) de  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  *N*-(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (30  $\mu\text{l}$ ) de benzaldehído recién destilado y seco. La suspensión se agitó durante 12 h a 60°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agregó dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo fue purificado por cromatografía en columna sobre sílica gel. La recristalización se llevó a cabo en cloroformo a -20°C formando 0.04 g, 35% de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos :

Sólido de color rojo

P. M. 769.22 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2527, 1723.3, 1549.7.

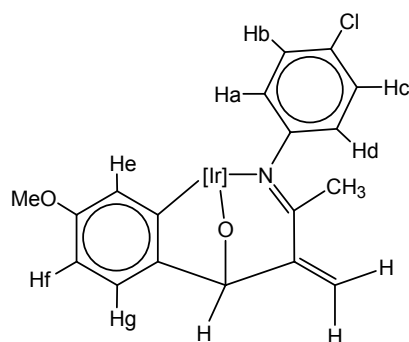
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  25°C)  $\delta$  (ppm):** 7.24 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5, 1.1$  Hz; He), 6.89 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.96$  Hz; Hh), 6.88 (dd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; Hf) 6.74 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.32$  Hz; Hg), 6.49 (s, 2H; Hc, Hd), 6.18(d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.16$  Hz; Hb), 5.93 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.16$  Hz; Ha), 6.10 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.90 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.87, 5.42, 5.36 (s, 1H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.21 (s, 1H, O-CH), 3.65 (s, 3H, OMe), 2.48, 2.43, 2.36, 2.28, 1.60, 1.34, (6s, 3H cada, 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2.06 (s, 3H, Me-C=N).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz): 174.2 (C=N), 160.8 (C-Ir), 157.9 (C-N), 151.9, 151.8, 151.7, 143.4, 143.2, 142.5, ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 150.8 (C=CH<sub>2</sub>), 145.7 (C-C(H)O), 141.6 (C-OMe), 138.8(d,  $^1J_{\text{CH}} = 156.4$  Hz; CHf), 128.3(d,  $^1J_{\text{CH}} = 160.6$  Hz; CHa), 123.8(d,  $^1J_{\text{CH}} = 162.9$  Hz; CHd), 122.7(d,  $^1J_{\text{CH}} = 156.0$  Hz; CHe), 122.4(d,  $^1J_{\text{CH}} = 157.5$  Hz; CHh), 120.9 (CH<sub>2</sub>), 118.3 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 154.9$  Hz; CHg), 113.0(d,  $^1J_{\text{CH}} = 160.7$  Hz; CHc), 111.8(d,  $^1J_{\text{CH}} = 157.2$  Hz; CHb), 107.8, 107.5, 105.9 (CH<sub>pz</sub>), 88.9 (OCH), 55.6 (OMe), 23.2 (MeC=N), 18.3, 13.0, 12.9, 12.8, 12.5, 12.14 (Me<sub>pz</sub>).

**Anal. Cal.** para: C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Ir: C, 51.56, H, 5.11, N, 12.75; **Exp:** C, 50.9, H, 5.7, N, 12.0.



## 6.6 Síntesis del complejo 121a.



### Síntesis.

En un matraz schlenk se colocan (0.100 g, 0.140 mmol) de  $\text{KTP}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  *N*-(*p*-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregan (30  $\mu\text{l}$ ) de *p*-anisaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 60°C. El disolvente se evapora bajo vacío, después se agregó dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel. La recristalización se lleva a cabo en dietil éter, 0.09 g, 50% de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos :

Sólido color rojo

P. M. 802.72 g/mol

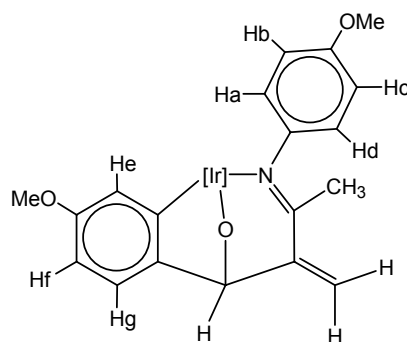
**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2528.6, 1722.8, 1580.5.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  (ppm):** 7.15 (d, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.72$  Hz; Hg), 6.49 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.16, 2.56$  Hz; Hf), 6.46 (s, He), 6.97 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4, 2.2$  Hz; Hc ), 6.66 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8, 2.2$  Hz; Hd), 6.55 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4, 2.56$  Hz, Hb ), 5.94 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.16, 2.56$  Hz, Ha), 6.12 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ) 5.92 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.86, 5.42, 5.39 (s, 1H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.16 (s, 1H, CH-O), 3.65 (s, 3H, OMe), 2.47, 2.42, 2.37, 2.28, 1.65, 1.40 (6s, 3H cada, 6  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.05 (s, 3H,  $\text{MeN}=\text{C}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )  $\delta$  (ppm):** 175.4 (C=N), 155.1 (C-Ir), 151.7, 151.6, 150.7, 143.8, 143.3, 142.7 ( $\text{C}_{\text{q}_{\text{pz}}}$ ), 153.3 (C-N), 152.1 (C=CH<sub>2</sub>), 150.4 (C-C(H)O), 142.5 (C-OMe), 132.1 (C-Cl), 128.3(d,  $^1J_{\text{CH}} = 162.2$  Hz; CHb), 128.2(d,  $^1J_{\text{CH}} = 181.0$  Hz; CHd), 126.6(d,  $^1J_{\text{CH}} = 166$  Hz; CHc), 124.1(d, 2C,  $^1J_{\text{CH}} = 164.0$  Hz; CHe, a), 118.5(d,  $^1J_{\text{CH}} = 153.7$  Hz, CHh), 108.4(d,  $^1J_{\text{CH}} = 156.8$  Hz; CHg), 121.3 (t,  $^1J_{\text{CH}} = 157.6$  Hz, CH<sub>2</sub>), 107.8, 107.6, 106.1 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 176.1$  Hz, CH<sub>pz</sub>), 88.1 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 142.2$  Hz, O-CH), 55.4 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 143.0$  Hz, OMe), 23.0 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 129.9$  Hz, Me-C=N), 18.7, 13.0, 12.9, 12.7, 12.4, 12.1 (q,  $^1J_{\text{CH}} = 128.3$  Hz, Me<sub>pz</sub>).

**Anal. Cal.** para:  $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{BN}_7\text{O}_2\text{IrCl}$ : C, 49.35, H, 4.77, N, 12.21.; **Exp:** C, 50.0, H, 5.7, N, 11.5.

## 6.7 Síntesis del complejo 121b.



## Síntesis.

En un matraz schlenk se colocaron (0.100 g, 0.140 mmol) de  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  *N*-(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (30  $\mu\text{l}$ ) de *p*-anisaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 60°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel. La recristalización se llevó a cabo en cloroforma a -20°C, 0.024 g, 29% de rendimiento.

## Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 798.22 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2525.2, 1728.1, 1579.0.

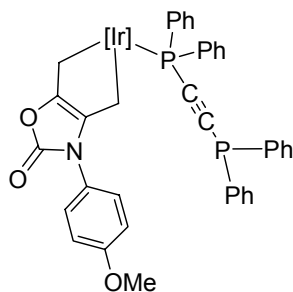
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  25°C)  $\delta$  (ppm):** 7.15 (d, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz; Hg), 6.50(s, 2H, Hc, d)6.46 (s, 1H, He), 6.48(d, 1H, Hf), 6.18 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, Ha), 5.90 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz, Hb), 6.07(s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.88 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.86, 5.42, 5.36 (s, 1H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.18 (s, 1H, O-CH), 3.66, 3.65 (s, 3H cada, 2 OMe), 2.48, 2.42, 2.37, 2.29, 1.64, 1.40 (s, 3H cada, 6  $\text{Me}_{\text{pz}}$ ), 2.07 (s, 3H, Me-N=C).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25°C)  $\delta$  (ppm):** 174.4 (C=N), 157.9 (C-N), 155.1 (C-Ir), 153.5 (C-C(H)O), 152.1, 151.8, 150.6, 143.5, 143.2, 142.5 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 151.9 (C= $\text{CH}_2$ ),

145.6, 143.1 (C-OMe), 124.0(d,  $^1J_{CH} = 156.8$  Hz, CHe), 118.5(d,  $^1J_{CH} = 150.7$  Hz, CHf), 108.3 (d,  $^1J_{CH} = 159.9$  Hz, CHg), 128.3(d,  $^1J_{CH} = 161.2$  Hz, CHd), 123.8(d,  $^1J_{CH} = 163.0$  Hz, CHb), 113.1(d,  $^1J_{CH} = 159.9$  Hz, CHa), 111.9 (d,  $^1J_{CH} = 160.6$  Hz, CHc), 120.7 (CH<sub>2</sub>), 107.9, 107.5, 106.0 (CH<sub>pz</sub>), 88 (O-CH), 55.6, 55.5 (OMe), 23.2 (Me-N=C), 18.5, 13.0, 12.9, 12.8, 12.5, 12.2 (Me<sub>pz</sub>).

**Anal. Calcd.** para: C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>BN<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Ir: C, 51.13, H, 5.17, N, 12.27.; **Exp:** C, 50.9, H, 5.7, N, 12.9.

## 6.8 Síntesis del complejo de fosfina 122.



### Síntesis.

En un matraz schlenk se colocaron (0.05 g, 0.071 mmol) de  $\text{KTp}^{\text{Me}2}\text{Ir}$  *N*-(*p*-metoxiaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado) inmediatamente después se agregaron (0.028 g, 0.071 mmol) de  $(\text{Ph})_2\text{PC}\equiv\text{CPC}(\text{Ph})_2$ . La suspensión se agitó durante 12 h a 60°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agregó dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo, el solvente se evaporó a vacío, el residuo obtenido fue recristalizado con acetato de etilo/hexano a -20°C (0.040 g, 51%) de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color beige

P. M. 929.866 g/mol

**IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ :** 2533, 1748, 827.

**$^{31}\text{P}$  RMN, ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm):** 9.3 (P-Ir), -19.8 (C-P).

**$^1\text{H}$  RMN, ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)  $\delta$  (ppm):** 7.93-6.9 (m, 20H, P-Ph), 6.83, 7.35 (d, 2H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ArOMe}}$ ), 5.69, 5.50, 5.39 (3 s, 1H cada,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.78 (s, 3H, OMe), 2.53 (s ancha, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.98, 2.77 (2 dd,  $^2J_{\text{HH}} = 14.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 8.5$  y 3.0 Hz resp.,  $\text{CH}_2$ ), 2.04 (d, 3H,  $J_{\text{HP}} = 1.1$  Hz,  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2.40, 2.37, 2.27, 1.46, 1.30 (6 s, 3H cada, 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR, ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz)  $\delta$  (ppm): 171.3 (C=O), 159.4, 157.8, (2 C,  $\text{C}_{\text{qPhOMe}}$ ), 150.3, 136.5 (Ir- $\text{CH}_2\text{-C}=\text{C}$ ), 152.5, 152.1, 150.6, 144.2, 143.8, 143.3 ( $\text{C}_{\text{qPz}}$ ), 132.0, 130.6, 129.1 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 62.7$  Hz, 3  $\text{C}_{\text{qPPh}}$ ), 128-134 ppm (dobletes traslapados,  $\text{CH}_{\text{PPh}}$  y 1  $\text{C}_{\text{qPPh}}$ ), 125.6, 114.4 (4  $\text{CH}_{\text{PhOMe}}$ ), 109.1, 108.4, 108.2( $\text{CH}_{\text{Pz}}$ ), 100.3 (dd,  $^1J_{\text{CP}} = 70$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 18$  Hz, Ir-P-C $\equiv$ ), 99.6 (d,  $^1J_{\text{CP}} = 144$  Hz, Ir-P-C $\equiv$ C), 55.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 14.5, 14.3, 13.2, 13.0, 12.9, 12.0 ( $\text{CH}_{3\text{Pz}}$ ), -9.7, -13.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ , Ir- $\text{CH}_2$ ).

**Anal. Cal.** para:  $\text{C}_{53}\text{H}_{53}\text{BN}_7\text{O}_3\text{P}_2\text{Ir}$ : C, 57.82, H, 4.85, N, 9.81; **Exp**: C, 56.9, H, 5.1, N, 7.9.













## **CAPÍTULO II**

**Síntesis y caracterización de complejos de Cu con Furoiltiureas.**

## **1 INTRODUCCIÓN**

El cobre es un elemento que se encuentra en los minerales polimetálicos en gran abundancia. Tanto a nivel ambiental como industrial, es necesario contar con sensores de especies metálicas para el análisis de procesos y así poder llevar a cabo el control de cuerpos de agua en el ambiente. La detección automatizada de las especies metálicas en medio acuoso es una tarea que en muchos casos no sólo lleva tiempo, sino grandes recursos materiales.<sup>9</sup>

El diseño de receptores de iones capaces de actuar selectivamente, requiere una correcta combinación de las propiedades energéticas y estereoquímicas de una determinada arquitectura molecular. Variaciones sutiles en los sustituyentes de una molécula receptora o un pequeño cambio en el tamaño de una cavidad altera dramáticamente la especificidad o selectividad de un receptor. El reconocimiento iónico por parte de especies químicas tiene variada aplicación, tanto en el campo de la química analítica dentro de sensores (electrodos selectivos de iones y sensores ópticos) y en el campo de los materiales. Estas estructuras o secuencias de funciones químicas pueden anclarse en la superficie de un material barato que se utilice como matriz<sup>39</sup>. Esta unión por lo general es covalente y se lleva a cabo mediante la funcionalización de polímeros, materiales vegetales de base celulósica e incluso, materiales inorgánicos de alta superficie específica como las arcillas pilareadas, zeolitas, etc. Muy pocos trabajos han sido llevados a cabo con este objetivo.

Es de gran importancia la obtención y el estudio de materiales selectivos a iones de metales de alta toxicidad, y que frecuentemente aparecen en aguas y suelos de zonas mineras. La obtención de sustancias y materiales funcionalizados que permitan la extracción selectiva iones metálicos conllevaría a la descontaminación y la recuperación de elementos que también pueden ser valiosos. Se han estudiado innumerables compuestos desde los éteres corona, seguidos por los criptandos y más recientemente los calixarenos<sup>8</sup>, así como otros compuestos orgánicos más simples y de fácil preparación Sin embargo, muy pocos han cumplido los requerimientos analíticos necesarios, especialmente en el aspecto de la selectividad y nivel de detección adecuados, por lo que la disponibilidad de ionóforos comerciales es muy escasa y costosa.

En nuestro grupo de trabajo se han obtenido nuevos ionóforos derivados de las tioureas con los cuales se han reportado sensores electroquímicos (ISE) selectivos a metales pesados, con especiales resultados en la detección de Hg (II).<sup>39,40</sup>

Esta investigación radica en obtener y caracterizar un conjunto de complejos de ionóforos basados en 1-furoiltioureas 3-monosustituidas y 3,3-disustituídas para ser estudiados con el ion Cu (II) bajo condiciones de reacción diferentes que radican en variaciones de las atmósferas químicas utilizadas para la síntesis. Este ion ha resultado interferente en todos los sensores desarrollados con esta familia de ionóforos y por ello es importante conocer más de cerca la existencia y propiedades de los complejos que se forman en la membrana como el efecto de su envenenamiento y en menor grado, la interferencia provocada por su presencia. En el diseño de su estructura se siguió la estrategia de provocar cambios principalmente en el entorno del grupo C=S, centro principal en la coordinación con iones de metales pesados y de transición.

Se ha observado que la obtención de los complejos de Cu (II) con tioureas en distintas condiciones de reacción, ha dado lugar a variaciones de los estados de oxidación del ion, por lo cual es de gran interés su estudio y caracterización, con el fin de comprobar si existe una influencia marcada sobre la reactividad del ion metálico y de los ionóforos anteriormente mencionados.

Aunado a lo expuesto anteriormente, también se pretende determinar la existencia de efectos catalíticos del cobre<sup>9</sup> sobre algún ligante derivado de furoiltioureas, con la finalidad de establecer la factibilidad de ser utilizado para realizar reacciones que promuevan la formación de enlaces intramoleculares y con esto, explorar otro tipo de utilidad de las furoiltioureas.

## 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Generalidades de las Tioureas.

Las tioureas y sus derivados son una familia de ligantes versátiles, apropiados para formar complejos con iones de metales de transición y post-transición.<sup>41-46</sup>

Los átomos de azufre y nitrógeno en una tiourea simple ((CH<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS) son los principales sitios donadores, capaces de participar en la coordinación debido a su isomerismo conformacional, efectos estéricos e interacciones intramolecular. Por ejemplo, 1-acil(aroil)-3-alquiltioureas de complejos con iones metálicos d<sup>8</sup> como Pt(II), Pd(II), Rh (III), en los que solo el átomo de azufre participa como donador<sup>45</sup>, similar a una tiourea simple. En el caso de la 1-acil-(aroil)-3,3-dialquiltioureas, el átomo de oxígeno, se involucra en la coordinación y este ligante se comporta como bidentado con las mismas especies. Para iones metálicos d10: Zn (II), Cd (II), Hg (II), Ag (I), Cu (I), la tiourea y ambas familias derivadas, muestran una coordinación selectiva con el átomo de azufre.<sup>11</sup>

La química de coordinación de tioureas sustituidas, involucra una clase bien conocida de ligantes, continúa atrayendo atención, debido a sus aplicaciones. Estos compuestos son usados en la separación de metales valiosos, particularmente metales del grupo del platino (Pt, Pd, Ru, Os, Rh, Ir)<sup>46</sup> en procesos de pre-concentración líquido-líquido para propósitos analíticos de iones metálicos y como precursores para radiofarmacéuticos (compuestos de <sup>99</sup>Tc, <sup>186</sup>Re, <sup>188</sup>Re).<sup>45</sup> Los complejos de tioureas sustituidas tienen aplicaciones biológicas como agentes antibacteriales<sup>47</sup>, antivirales<sup>48</sup> y antifúngicos<sup>49</sup>. En el campo de la ciencia de los materiales, las tioureas y sus derivados han sido estudiados como materiales ópticos no lineales.<sup>50,51</sup>

Estos complejos pueden ser empleados en la depositación de ZnS y CdS en películas delgadas en soluciones acuosas<sup>52</sup>, y en la preparación de nano partículas de CdS<sup>40</sup>. Los derivados de tiourea han sido aplicados para acelerar la evolución de hidrógeno a un electrodo de mercurio.<sup>53</sup>

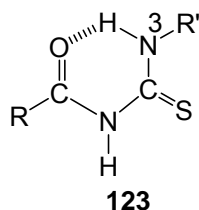
Más recientemente, las aroiltiureas han sido sucesivamente usadas en el control del medio ambiente, como ionóforos en electrodos selectivos (ESI's) para Cd (II), Hg (II) y Pb (II)<sup>54</sup>. Estas aplicaciones requieren una marcada modulación de la fuerza de coordinación y de la liposolubilidad del ligante.

La formación de complejos estables está usualmente relacionada con un electrodo de vida corta debido al envenenamiento, el cual favorece una baja liposolubilidad y la pérdida del ionóforo de la membrana.<sup>54</sup>

## 2.2 Furoiltiureas como ionóforos.

En el reconocimiento iónico la geometría molecular es determinante ya que la estructura de la molécula influye en sus propiedades físicas y químicas. Las 1-aciltiureas 3-monosustituídas no son la excepción.

Se ha demostrado que presentan una geometría quasi-planar, ocasionada por la presencia del puente de hidrógeno intramolecular entre el grupo NH-3 y el oxígeno carbonílico del grupo acilo, que estabiliza la conformación *E*, *Z* para estos compuestos<sup>40,55,56</sup> (Figura 32).

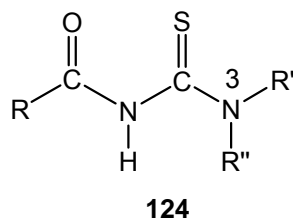


**Figura 32.** Conformación *E*, *Z* de 1-aciltiureas-3-monosustituídas.

Esta estructura “S” (de conformación *E*, *Z*) ha sido demostrada por estudios de RMN en disolución de CDCl<sub>3</sub> e incluso DMSO-d<sub>6</sub><sup>57</sup> y recientemente por difracción de rayos X.<sup>54</sup>

En el caso de las 1-aciltiureas-3,3-disustituídas, no es posible la formación de este puente de hidrógeno debido a la presencia de los dos grupos sustituyentes en N-3 y la conformación más estable es la *Z*, *Z* o en forma de “U” (Figura 33).





**Figura 33.** Conformación Z, Z de 1-aciltioureas-3,3-disustituídas.

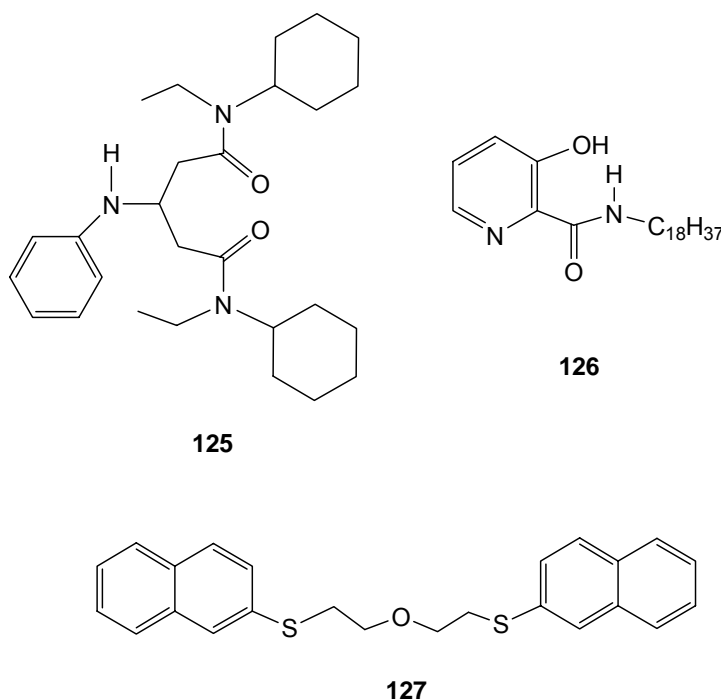
Por otro lado, las tioureas presentan en su estructura átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, siendo estos puntos los más proclives a reaccionar con electrófilos.<sup>58</sup>

Por reacciones de alquilación selectiva hacia átomos de oxígeno, se obtienen elevadas proporciones de derivados alquilados en el azufre debido a que este átomo del grupo tioureído es más nucleofílico. Esto indica la tendencia del sistema aciltioureído a reaccionar en su centro más blando. La configuración “S” presentada por esta familia de ionóforos, es la que ha dado buenos resultados como sensor de iones de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Hg^{2+}$ .

### 2.3 Familias de ionóforos para Cu (II).

Existen pocos ESI's para metales de transición y existen menos aún con átomos de azufre dentro de la estructura de los ionóforos.<sup>54</sup>

En la (Figura 34) se muestran algunos ejemplos de ionóforos para metales de transición.

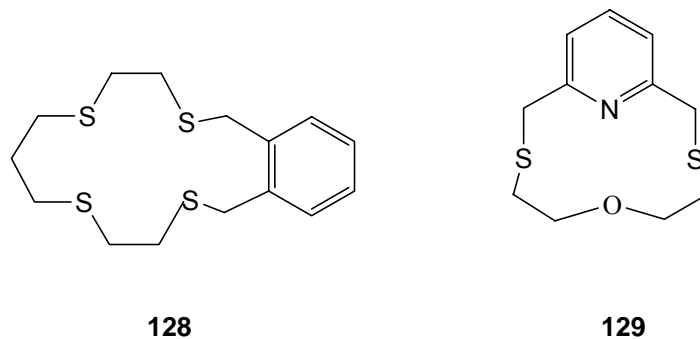


**Figura 34.** Ionóforos de algunos iones de metales de transición, Zn (II) (**125**), Cu(II) (**126**), Ag (I) (**127**).

Sensores (ESI's) de Cu (II), son los basados en ácido S-alkiltioglicólico (RSCH<sub>2</sub>COOH, R = C<sub>9-11</sub>). Estos ionóforos presentan una discriminación razonable hacia ciertos iones metálicos pero son dañados por interferencia de Pd (II), Pt (II), etc.<sup>59</sup>

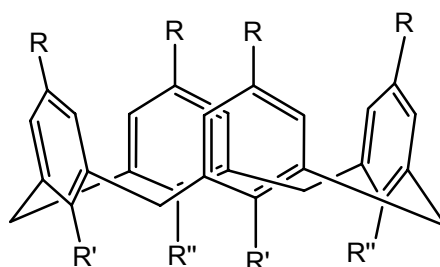
Una nueva generación basada en tetratioéteres macrocíclicos (**128**) (Figura 35)<sup>8</sup>, también presentan gran afinidad por Hg (II) y Ag (II) en solventes de extracción.

En la literatura se han reportado ionóforos basados en ditioéter macrocíclico con un grupo de piridina como coordinación adicional. Éste presenta una buena selectividad para Cu (II) aunque con una selectividad no satisfactoria para Ni (II) y Co (II) (**129**) (Figura 35).<sup>59</sup>



**Figura 35.** Ionóforos para sensores de Cu (II).

Dentro del grupo de ionóforos macrocíclicos para Cu (II) se reporta el calixareno con sustituyentes ditiocarbamoilo (**130**) (Figura 36), éstos son potencialmente selectivos pero su selectividad es inferior a la de los ionóforos anteriores.



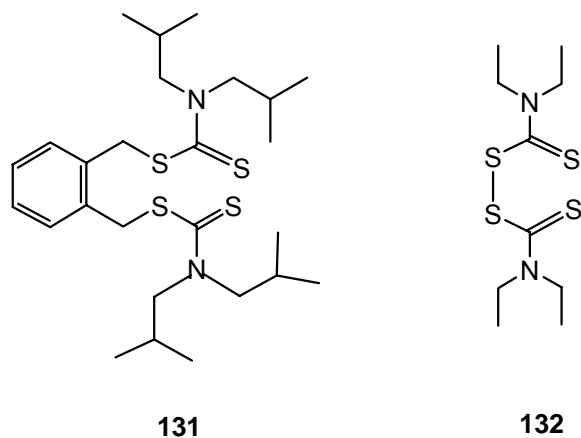
**130**

R = *terc*-butil, R', R'' = OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SC(S)N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

R = *terc*-butil, R' = OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SC(S)N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, R'' = OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**Figura 36.** Estructura del calixareno con sustituyentes ditiocarbamoilo.

Ionóforos no cíclicos con grupos ditiocarbamatos, como el diisobutil-*o*-xilenbis (ditiocarbamato) **131** (Figura 37) y una estructura en la que el ditiocarbamato esta directamente ligado por un puente de disulfito **132** (Figura 37) utilizan membranas basadas en agentes quelantes para la detección del ion Cu (II).



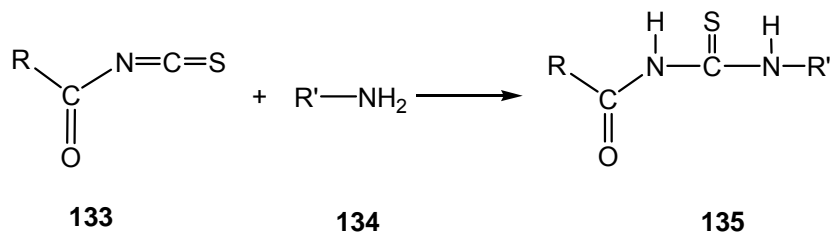
**Figura 37.** Ionóforos de Cu (II) no cíclicos.

Un gran número de ionóforos neutros con átomos de nitrógeno, incluyendo fenantrolina, piridina, amida, carboxamida y derivados de amina han demostrado una mayor selectividad hacia Cu (II) que hacia otros metales de transición.

### 2.3.1 Síntesis de furoiltiureas.

Las furoiltiureas se pueden sintetizar mediante las siguientes rutas de reacción:

- a) Reacción de acilisotiocianatos con aminas en disolventes polares (Esquema 44).<sup>60</sup>



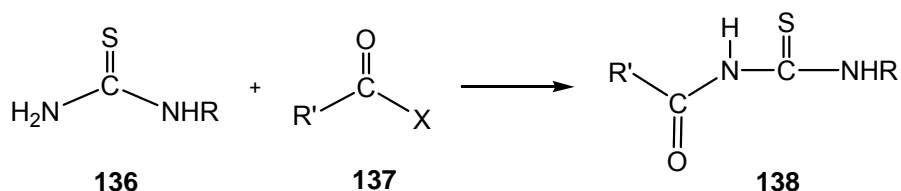
**Esquema 44.** Reacción de acilisotiocianatos de aminas.

Esta es la reacción más común y sencilla, para este tipo de compuestos, pues ofrece mejores rendimientos y es más factible para obtener tioureas 1,3-disustituídas y 1,3,3-trisustituídas. En general, los acilisotiocianatos son más reactivos que sus análogos alquil

y arilisotiocianatos. Ésta técnica es la más empleada para la síntesis de los ionóforos tratados en el presente trabajo.

Para la síntesis de 1-benzoiltioureas-3-monosustituídas y aciltioureas-3,3-disustituídas, se ha utilizado radiación de microondas<sup>61</sup>, para reducir los tiempos de reacción y mejorar los rendimientos obtenidos por técnicas convencionales.

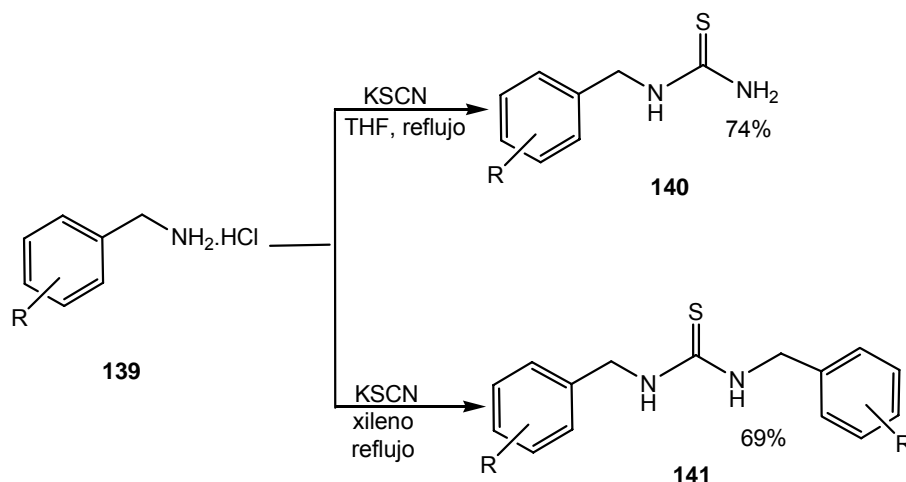
**b)** Acilación de la tiourea (Esquema 45).



**Esquema 45.** Reacción de acilación sobre tiourea.

En este caso, los agentes acilantes más utilizados son los halogenuros de ácido, los ésteres, los ácidos orgánicos y los anhídridos<sup>57</sup>. Sin embargo, la utilización de este método produce rendimientos muy bajos. Por último,

**c)** La condensación de halohidruros de amina con tiocianato de potasio (Esquema 46) donde se obtienen tioureas primarias y tioureas simétricas *N,N'*-disustituídas, reportada por Jaso y Meckler.<sup>62</sup>



**Esquema 46.** Síntesis de tioureas primarias y simétricas a partir de hidrohalegenuros de amonio.

Al tener una noción de los métodos de síntesis posibles de los derivados de las tioureas y especialmente las furoiltioureas, es indispensable tener conocimiento de sus propiedades espectroscópicas para lograr una mejor caracterización de las mismas.

#### 2.4 Espectroscopía de IR de tioureas 1-furoil-3-monosustituídas y 3,3-disustituídas.

El espectros vibracionales (IR y RAMAN) regularmente proveen información útil en la estructura electrónica y conformación de una molécula dada.

Las bandas características del grupo tioureido aparecen en la zona dactilar de los espectros IR, dificultando su asignación. La vibración de valencia del enlace C=S en tioureas no se localiza fácilmente por ser débil y se plantea que puede aparecer entre 1400 y 1150  $\text{cm}^{-1}$ , acoplada con otras absorciones.<sup>63,64</sup>

Moshen<sup>65</sup>, asignó cuatro bandas características del grupo tioureido, originadas por combinaciones de frecuencias de  $\nu_{\text{C=S}}$ ,  $\delta_{\text{NH}}$  y  $\nu_{\text{C-N}}$ . Estas frecuencias de absorción fueron estudiadas en solución de cloroformo y en estado sólido.

Las bandas tioureido propuestas por Moshen son:

**Banda I:** 1512-1550 (f) cm-1

**Banda II:** 1350 (m) cm-1

**Banda III:** 1135-1180 (m) cm-1

**Banda IV:** 930-970 (d) cm-1

Las bandas I a III son muy intensas. Por su parte, la banda IV es débil y representa la frecuencia de absorción C=S.

Aitken<sup>66</sup>, por su parte, realizó un estudio del espectro vibracional de la tiourea mediante análisis de coordenadas normales, encontrando que las absorciones correspondientes al grupo tioureído presentan tres bandas espectrales en 1414, 733 y 487 cm<sup>-1</sup> respectivamente. La banda en 733 cm-1 involucra principalmente a la vibración del enlace C=S.

Para el caso tioureas no sustituidas, Sathyanarayana<sup>67</sup> realizó una asignación basada en cálculos *ab-initio*, encontrando que la contribución de  $\nu_{C=S}$  en 737 cm<sup>-1</sup> es de un 71%.

Las bandas tioureido propuestas para la asignación de las señales en el presente trabajo son:

**Banda I:** 1525-1533 (f) cm-1       $\delta N-H$  EP +  $\nu N-C=S$

**Banda II:** 1354-1398 (m) cm-1       $\nu N-C-N$  +  $\delta R$  EP

**Banda III:** 1165-1170 (m) cm-1       $\delta N-H$  EP +  $\nu C=S$

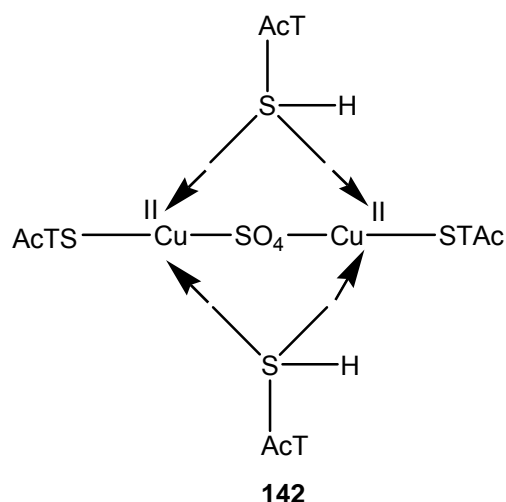
**Banda IV:** 756 (d) cm-1       $\nu C=S$

(R = furoil, EP = en plano).

## 2.5 Complejos de derivados de tioureas con Cu (II).

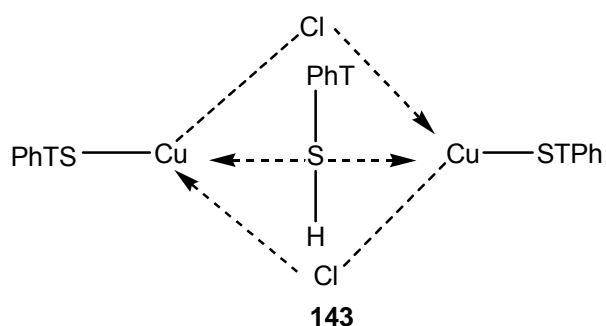
Los complejos de Cu (II) con tioureas y tioureas *N*- o *N,N'*-sustituidas son muy numerosos y en muchos de los casos son conocidos desde hace tiempo<sup>68</sup>. Entre los primeros reportes sobre estos complejos se encuentran los trabajos de Benerjee<sup>69,70</sup> con acetiltiourea y *N,N*-

diacetiltiourea donde se propone una coordinación a través del átomo de azufre como lo muestra la Figura 38, pero no fue comprobada por difracción de Rayos X. El complejo era ligeramente paramagnético ( $\mu_B \cong 0.33 \text{ MB}$ ).



**Figura 38.** Estructura propuesta por Banerjee. AcT =  $\text{CH}_3\text{CONHCNH}_2$ .

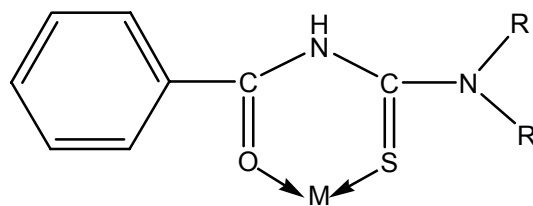
Otro complejo obtenido por Banerjee es el tri-(*N*-feniltiourea)-dicloruro de cobre donde la coordinación que el propone es también a través del átomo de azufre (Figura 39).



**Figura 39.** PhT =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}(\text{NH}_2)$ .

Beyer<sup>71</sup> reportó la síntesis y caracterización de complejos de Cu (II) con *N*-benzoiltioureas *N',N'*-dialquílicas con formación de quelatos a través del azufre y el oxígeno (Figura 40).





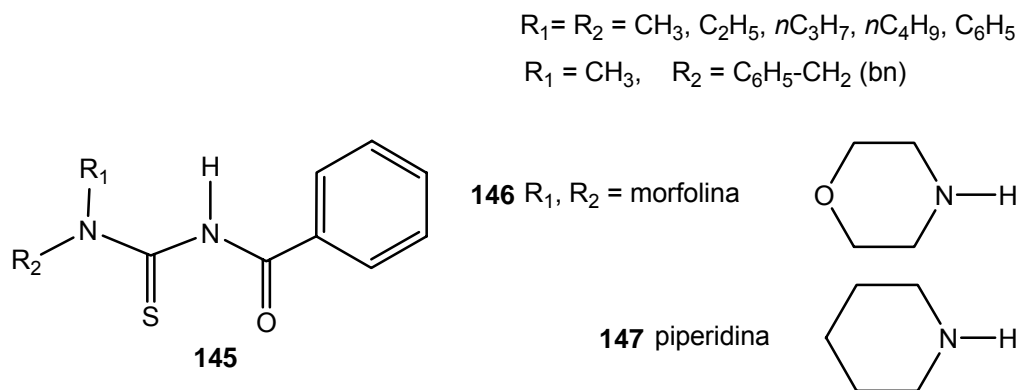
144

**Figura 40.** Estructura propuesta por Beyer.

Beyer propone un efecto quelante en la coordinación del metal. Este efecto puede verse comúnmente en la coordinación con metales de transición, tal como la reporta el grupo de Barbier<sup>72,73</sup> en sus estudios sobre la coordinación de Cu(II) con *N*-benzoiltioureas-*N',N'*-disustituídas. Posteriormente estos mismos autores obtuvieron complejos con tioureas *N'*-etoxicarbonil-*N',N'*-disustituídas en medio básico, para estudiar la influencia de la sustitución del benceno por un grupo electrodonador fuerte como el etoxi sobre las propiedades de estos compuestos (Figura 41).

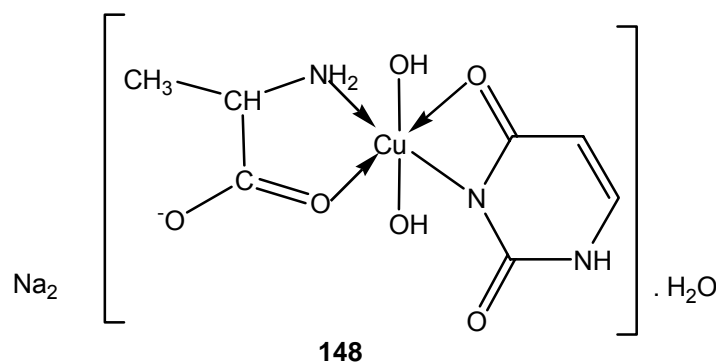
Ellos observaron un decrecimiento pronunciado en la  $\nu$  (C=O) en el complejo comparado con la del ligando libre y plantean una coordinación por el átomo de oxígeno.<sup>74</sup>

Se propone la estructura para las 1-furoiltioureas-3-monosustituídas con coordinación del tipo quelato con participación simultánea de los átomos de azufre y oxígeno<sup>72-74</sup>. Este grupo de trabajo utilizó ligantes bidentados muy fuertes, ya que en medio básico se libera el protón ácido de las tioureas *N*-acil-*N',N'*-disustituídas y proponen la estructura como buen ligante para Cobre (II). Los compuestos de cobre son mononucleares con  $\mu_B$  en el rango de 1.61-2.06, dato análogo a lo descrito por Beyer.<sup>71</sup>

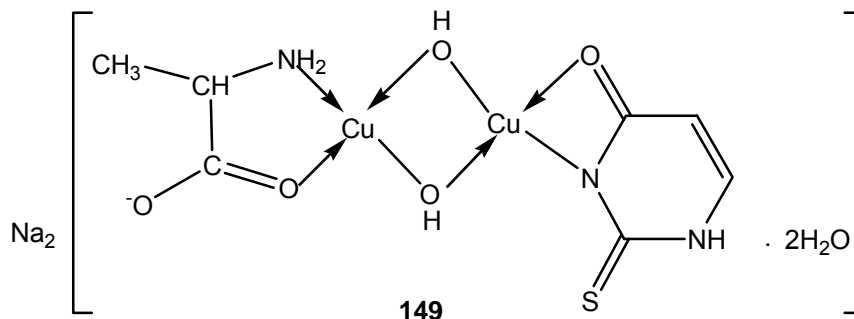


**Figura 41.** Ligantes bidentados utilizados por Barbier.

Srivastava<sup>75</sup> realizó estudios de complejos de Cu (II) con alanina y uracil o 2-tiouracil, en estos complejos la relación metal-ligante es 1:2 y para el caso del 2-tiouracil los complejos formados son insolubles en agua y en solventes orgánicos comunes. Los complejos con uracil (Figura 42) presentan estructura octaédrica con un  $\mu\text{B} = 1,98 \text{ MB}$  y el complejo de 2-tiouracil (Figura 43) presenta una estructura binuclear con un arreglo plano cuadrado alrededor de cada átomo de cobre y es diamagnético.



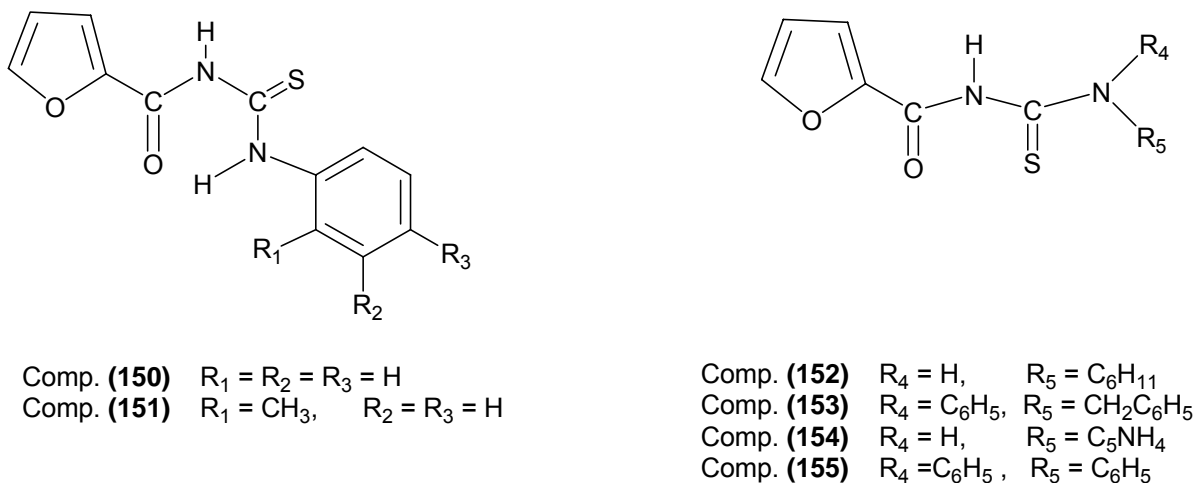
**Figura 42.** Complejo de Cu (II)-alanina-uracil.



**Figura 43.** Complejo de Cu (II)-alanina-2-tiouracil.

Como referencia al trabajo que se describirá a continuación, se tiene conocimiento de que en reportes anteriores fueron obtenidos complejos de cobre con furoiltiureas parecidas a las que se presentan en esta tesis.

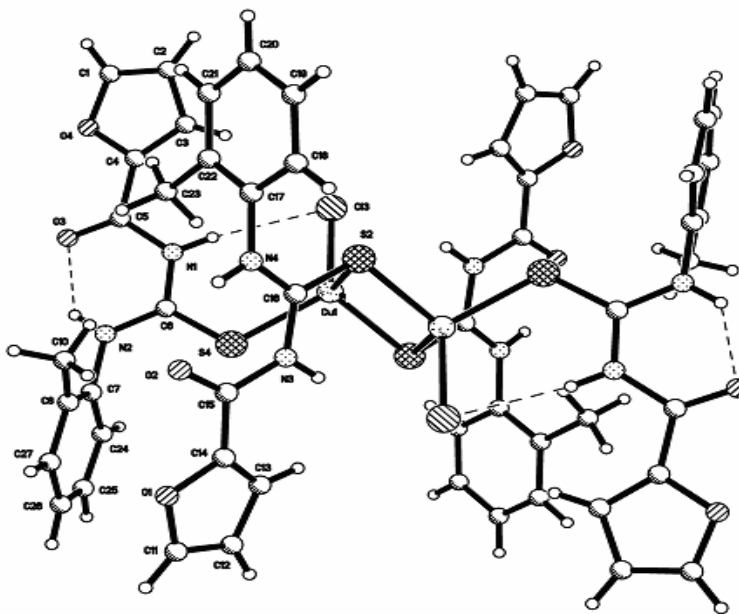
En la Figura 44 se muestran los ligandos utilizados para generar los complejos con cobre en presencia de oxígeno y cuya fórmula molecular es la misma para todos ellos ( $\text{CuL}_2\text{Cl}_2$ ).



**Figura 44.** Ligandos derivados de furoiltiureas como ionóforos para cobre (II).

Es importante recalcar que el complejo derivado de una furoiltiourea monosustituída (1-furoil-3-(o-tolil)-tiourea **151**) fue caracterizado por Rayos X, en donde se observó que la estructura química de dicho complejo, consistió en una unidad dimérica del tipo  $M_2L_4Cl_2$ .<sup>8</sup>

La relación Cu:Cl fue de 1:1, lo cual pudiera sugerir la presencia del ion Cu(I). Este centro metálico aparece coordinado en forma tetraédrica con tres átomos de azufre y uno de cloro. Los átomos del núcleo central del complejo forman un anillo metalaciclo de cuatro centros, compuestos por dos átomos de Cu y dos de S, en forma alterna. De modo que estos átomos de S forman un puente entre los átomos metálicos, ocupando dos centros de coordinación para cada uno (Figura 45).<sup>8</sup>



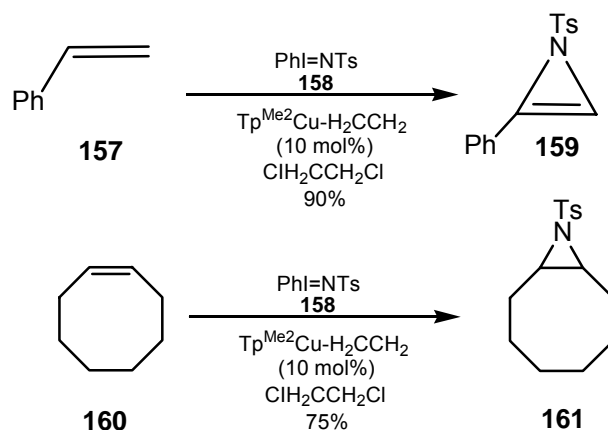
**Figura 45.** Estructura de rayos x para el complejo **151**.

En general, en los complejos metálicos mononucleares, las tioureas han mostrado una gran efectividad como ligantes a través de la coordinación por el átomo de azufre. Esto se debe a que el átomo de azufre en el grupo tioureido (CS) tiende a ser más nucleofílico que el correspondiente grupo CS en las tioamidas.<sup>40</sup>

## 2.6 Efectos catalíticos del cobre sobre compuestos orgánicos y tioureas.

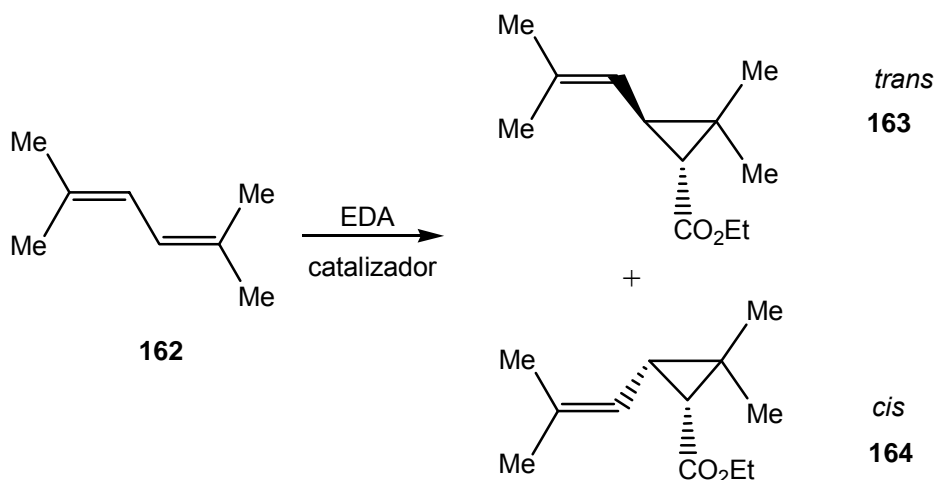
El cobre es un metal muy útil en síntesis orgánica como catalizador. La gran versatilidad que ofrece este metal ha permitido lograr avances muy importantes en el desarrollo de estrategias sintéticas que promueven la eficiencia de diferentes tipos de reacciones.

La generación in situ de complejos de cloruro de cobre y sales de poli (pirazolil) borato de sodio, resultan ser buenos catalizadores para llevar a cabo la efectiva aziridización de olefinas<sup>76</sup>. Una influencia significativa de la combinación del estado de oxidación del cobre y de la hapticidad del ligando poli (pirazolil) borato fue observada en la eficiencia de esta reacción. Brookhart<sup>77</sup> reportó el uso de un complejo de Cu (I)-tris(pirazolil) **156** borato con etileno como catalizador para la reacción de ciclopropanación y aziridinación del estireo y el cicloocteno (Esquema 47). A pesar de ser una buena alternativa sintética, tiene una limitante ya que el catalizador debe ser preparado usando técnicas de Schlenk.



**Esquema 47.** Aziridación usando el catalizador Tp<sup>Me2</sup>-Cu.

Por otro lado, también han sido reportados catalizadores basados en metales como rodio y cobre que han sido examinados para la reacción de ciclopropanación intramolecular de olefinas. Los complejos de Cu (I) con salicilaldiminas, bis (oxazolinas), y bipyridinas han mostrado tener un efecto similar al mencionado anteriormente. Se ha demostrado que el complejo Tp<sup>Me2</sup>Cu (I) cataliza la conversión de olefinas en los correspondientes ciclopropanos, con un 55:45 % de selectividad *cis:trans* (Esquema 48).<sup>78</sup>

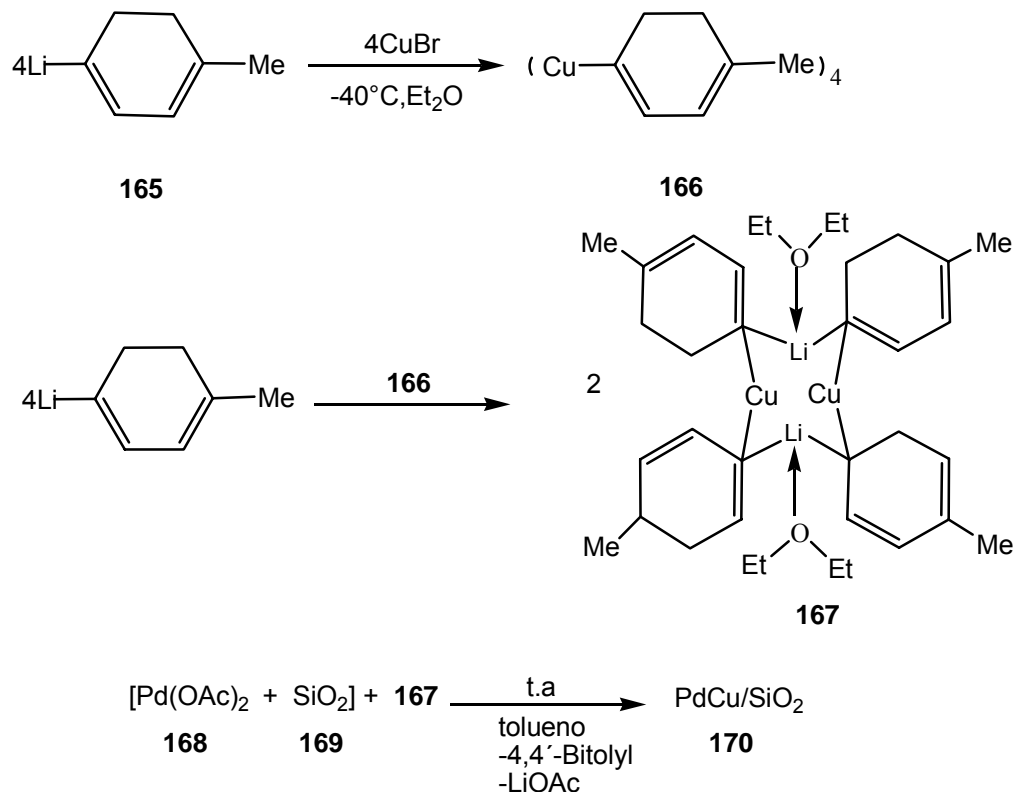


**Esquema 48.** Conversión de olefinas en ciclopropanos por acción del catalizador  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Cu(I)}$ .

Estos precursores catalíticos fueron preparados in situ haciendo reaccionar  $\text{CuI}$  con una sal de talio o potasio del correspondiente  $\text{TpX}$  ( $\text{X} = \text{Me}_2, \text{Ms}$ ). Este pre-catalizador fue tratado con una mezcla de etil diazoacetato y estireno ( $[\text{Cu}]:[\text{EDTA}]:[\text{estireno}]=1:50:250, 0.05 \text{ mmol de Cu}$ ).

Nosova<sup>79</sup> desarrolló un catalizador bimetálico paladio-cobre soportado en alúmina para hacer una semihidrogenación selectiva de vinil acetileno a butadieno en fase gas a bajas temperaturas. Este catalizador bimetálico soportado en sílica ha sido preparado por reacción de un cuprato de litio y una sal de  $\text{Pd}$  (II) para dar un intermediario organometálico, en el cual el cobre y el paladio están unidos por ligantes orgánicos como se muestra en el Esquema 49.<sup>79</sup>

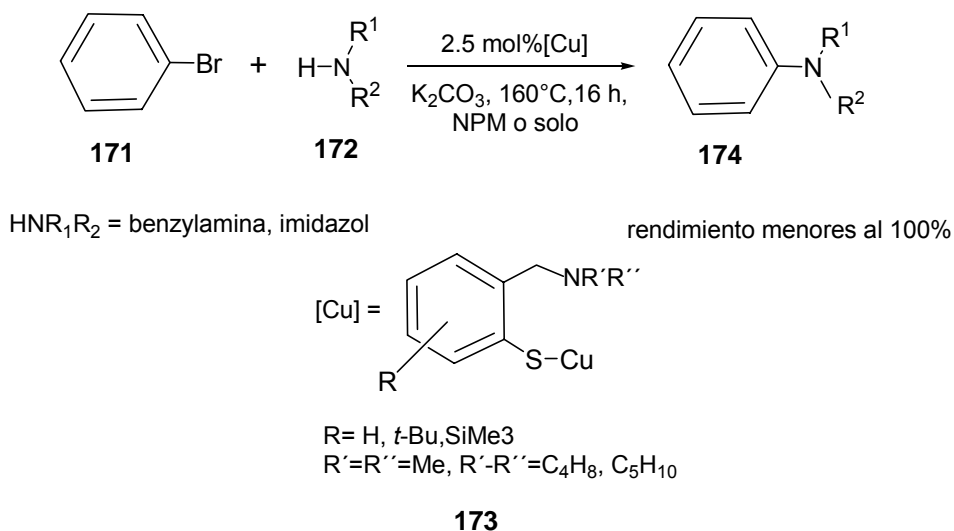
El catalizador  $\text{PdCu/SiO}_2$  ha sido utilizado en la semihidrogenación de varios acetilenos y alcoholes propargílicos.



**Esquema 49.** Preparación del Di(4-tolil)cuprato de litio y PdCu/SiO<sub>2</sub>.

Otros complejos de gran utilidad catalítica son los derivados de aminoarentiolato y tiolato con Cu (I) que son conocidos por su eficiencia para la formación de enlaces C-C y C-N, respectivamente. De manera específica, los complejos de aminotiolato-Cu(I) son térmicamente estables y funcionales en la N-arilación de benzilamina e imidazol catalizada por este metal.<sup>80</sup>

Usando estos sistemas catalíticos, se obtienen productos por acoplamiento C-N. Los complejos de aminoarentiolato-Cu (I) (CuSR), son los primeros complejos usados para catalizar acoplamientos C-N (Esquema 50).

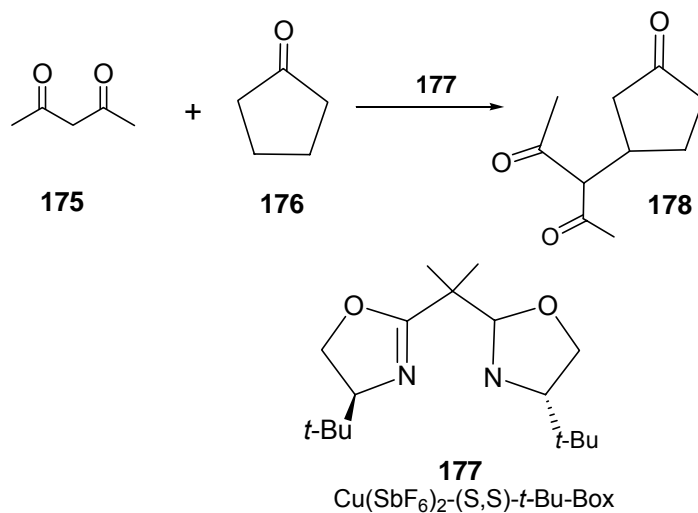


**Esquema 50.** N-arilación de benzilamina e imidazol catalizada por complejos de aminotiolato-Cu (I)

Existen reportes de catalizadores basados en Cu (II) para adiciones de Michael, Saegusa describió la acción catalítica de CuO<sub>2</sub> o Cu (acac)<sub>2</sub> combinados con isocianatos para adiciones de metacrilato y acrilonitrilo. Jorgensen desarrolló catalizadores por combinación de Cu(OTf)<sub>2</sub> con (S,S) -*t*-Bu-Box y Chrisoffers ha descrito estudios similares basados en enaminas de compuestos β-dicarbonílicos combinados con catalizadores de cobre.<sup>81</sup>

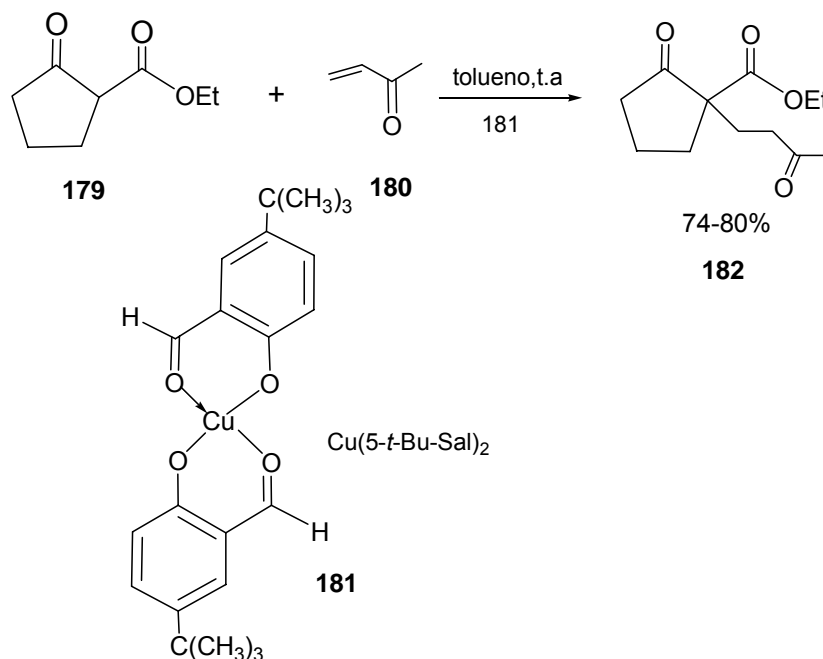
La catálisis iónica de este tipo de reacciones ha sido llevada a cabo utilizando nucleófilos con cetonas insaturadas y sales de cobre y níquel, Cu (SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> y Ni (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Esquema 51).





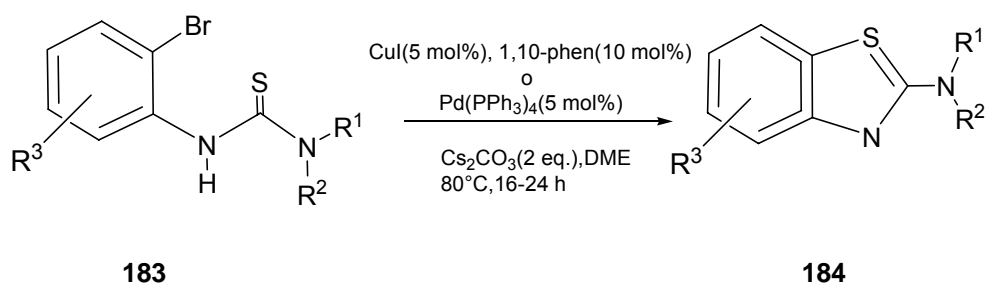
**Esquema 51.** Catalizador iónico Cu (SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-(S,S)-*t*-Bu-Box para adiciones de Michael.

Los complejos de Cu (II) con salicilaldehído, Cu(sal)<sub>2</sub>, resultan ser buenos catalizadores covalentes, el catalizador **181** cataliza las reacciones de adición de Michael de la 2-etoxicarbonilciclopentanona, **179**, con cuatro aceptores : butenona, acrilonitrilo, etil acrilato y dietil azodicarboxilato (Esquema 52).



**Esquema 52.** Catalizador covalente Cu (5-*t*-Bu-Sal)<sub>2</sub> para adiciones de Michael.

Finalmente, los catalizadores de cobre y paladio promueven la formación de un enlace C-S intramolecular por acoplamiento cruzado entre un haluro de arilo y una funcionalidad tiourea, esto fue demostrado mediante la síntesis de 2-aminobenzotiazoles, donde el protocolo del catalizador basado en cobre es generalmente superior y más eficiente que un catalizador basado en paladio, la reacción catalizada con cobre también ha generado estudios encaminados a explorar la utilidad de sales de este metal para reemplazar las sales de paladio en reacciones de formación de enlaces entre carbono y un heteroátomo.(Esquema 53).<sup>9</sup>



**Esquema 53.** Síntesis de 2-aminobenzotiazoles catalizada por catalizadores de Cu y Pd.

Con base a lo expuesto anteriormente, a continuación se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de complejos de cobre a partir de furoiltioureas y se comentarán los efectos observados bajo las distintas condiciones de reacción utilizadas.

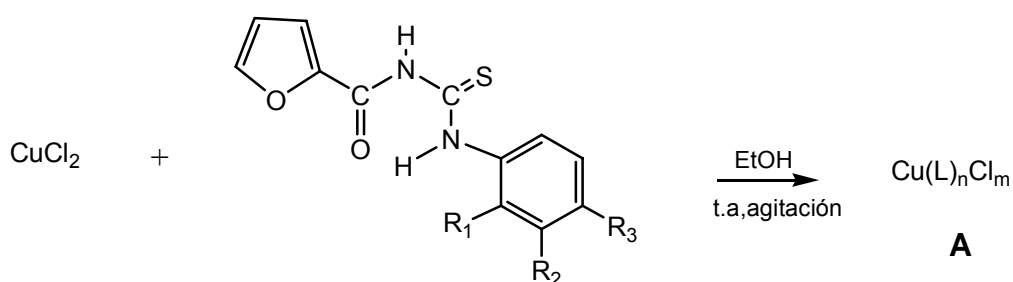
### **3 OBJETIVOS**

1. Sintetizar compuestos de coordinación mediante la combinación de de furoiltiureas como ligantes con cloruro de cobre (II) a temperatura ambiente, en dos condiciones de reacción: en atmósfera inerte y con flujo de oxígeno.
2. Determinar gravimétricamente la fórmula empírica y el punto de fusión de los complejos obtenidos en ambas condiciones para su comparación y confrontarlos con los reportados anteriormente.<sup>46</sup>
3. Observar el resultado que produce la interacción de las furoiltiureas con el Cu (II) con el fin de detectar efectos catalíticos de conversión en algún ligante.

#### 4. Discusión de resultados

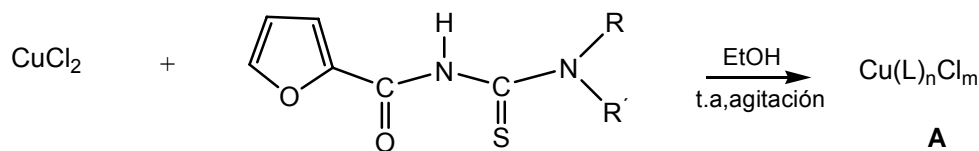
##### 4.1 Obtención de complejos de Cu con furoiltiureas.

Este trabajo consistió en la síntesis de complejos de Cu haciendo reaccionar el cloruro de cobre (II) disuelto en etanol con diferentes furoiltiureas respectivas, en atmósfera de N<sub>2</sub> y con flujo de O<sub>2</sub> (Esquema 54).



Ai	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
<b>185</b>	H	H	H
<b>186</b>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>187</b>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b>188</b>	F	H	H
<b>189</b>	H	F	H

$$n = 1,2 \quad m = 1,2$$



Ai	R	R
<b>190</b>	H	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
<b>191</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
<b>192</b>	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
<b>193</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>194</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

$$n = 1,2 \quad m = 1,2$$

**Esquema 54.** Síntesis de los compuestos **185-194**.

Los análisis elementales de los complejos anteriores no se corresponden con una misma fórmula empírica en todos los casos, ya que se encontraron diferentes relaciones estequiométricas entre Cu:L y Cu:Cl.

Estos datos se presentan en la tabla 11 junto con la fórmula empírica resultante del análisis gravimétrico. En esta tabla se marca en color gris claro aquellos complejos en donde se encontraron diferencias debidas a las condiciones de reacción utilizadas.

**Tabla 11.** Análisis elementales y fórmulas empíricas obtenidas para los complejos de Cu (II) con flujo de O<sub>2</sub> y atmósfera de N<sub>2</sub>.

	O <sub>2</sub>				N <sub>2</sub>			
	%H	%C	%N	Fórmula	%H	%C	%N	Fórmula
<b>185</b>	3.24	46.20	8.12	CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.12	46.0	8.30	CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>186</b>	3.74	51.12	8.39	CuL <sub>2</sub> Cl	3.59	49.94	7.95	CuL <sub>2</sub> Cl
<b>187</b>	3.89	49.58	7.93	CuL <sub>2</sub> Cl	3.85	49.56	8.03	CuL <sub>2</sub> Cl
<b>188</b>	3.19	45.96	7.56	CuL <sub>2</sub> Cl	3.42	45.68	7.44	CuL <sub>2</sub> Cl
<b>189</b>	2.86	45.52	7.98	CuL <sub>2</sub> Cl	2.83	45.86	7.96	CuL <sub>2</sub> Cl
<b>190</b>	2.28	34.25	9.88	CuLCl <sub>2</sub>	2.25	35.24	10.23	CuLCl <sub>2</sub>
<b>191</b>	5.15	44.37	7.8	CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.73	37.09	6.18	CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>192</b>	7.75	55.24	7.5	CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.70	53.52	6.80	CuL <sub>2</sub> Cl
<b>193</b>	4.21	68.02	7.55	*	3.64	57.11	6.14	CuL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>194</b>	3.33	51.75	5.72	CuL <sub>2</sub> Cl	3.71	57.94	6.66	CuL <sub>2</sub> Cl

\*Nota: No corresponde al complejo de Cu sino al ligante libre<sup>46</sup>.

La fórmula empírica del compuesto **186** coincide con los datos reportados en trabajos anteriores<sup>46</sup> donde se reportó la estructura de Rayos X de monocristal para este complejo. Sin embargo, los datos de análisis elemental reportado en aquel trabajo varían un poco debido al grado de pureza de este complejo. Este hecho sugiere que la misma estructura debe presentarse en los complejos **186-189** y **194**, ya que se obtienen las mismas relaciones empíricas Cu:L y Cu:Cl. Es de destacar que estos complejos que comprenden a la fórmula  $\text{CuL}_2\text{Cl}$ , presentan grupos fenilo en el ligante.

Sin embargo, todos corresponden a la relación  $\text{Cu:L} = 1:2$  independientemente de la naturaleza aromática o alifática del grupo presente en el ligante, incluso en los ligantes 3,3 disustituídos, que tienen mayor probabilidad de rotación debido a la ausencia del puente de hidrógeno intramolecular, también se mantiene en la regularidad de relación  $\text{Cu:L} = 1.2$ .

La excepción se presenta en el complejo **190** cuya relación es  $\text{Cu:L} = 1:1$ , debido a que el anillo de piridina puede actuar como un segundo centro de coordinación comportándose como un ligante bidentado.

#### **4.2 Estados de oxidación Cu (II) y Cu (I) para los complejos con furoiltioureas.**

Los complejos con 1-furoil-3-feniltiourea **185**, 1-furoil-3-(2-piridil)tiourea **190**, 1-furoil-3-ciclohexiltiourea **191** y 1-furoil-3-dodeciltiourea **192** son los únicos que tienen una estructura molecular donde el Cu tiene un estado de oxidación (II), ya que existen dos átomos de cloro en la fórmula. Todos los demás complejos con ligantes de carácter aromático (**186**, **187**, **188**, **189** y **194**) se corresponden a complejos de Cu (I).

Por otra parte, el complejo **185** presentó en ambas condiciones una relación  $\text{Cu:Cl} = 1:2$ , lo que implica la formación de un complejo de Cu(II). No se tiene ninguna explicación respecto a la diferencia en su comportamiento con los demás ligantes que presentan grupos aromáticos similares y dan lugar a complejos de Cu (I).

El complejo anteriormente mencionado, es de color amarillo cuando se obtiene en presencia de  $N_2$  y es verde cuando se aísla en atmósfera de  $O_2$ . Con el tiempo y en presencia de aire, el color amarillo se va tornando verdoso, lo que hace pensar en una posible diferencia entre ambos complejos. Todos estos resultados inexplicables hasta el momento generan la necesidad de un estudio más profundo de los fenómenos en un futuro.

Los complejos obtenidos con sustituyentes alifáticos (**191**, **192**) tienden a formar complejos de Cu (I) y Cu (II), posiblemente existen mezclas, ya que los análisis elementales dan valores intermedios entre los correspondientes a las fórmulas empíricas de los complejos de Cu (I) y Cu(II).

Por otra parte, para el compuesto **193a** aislado en presencia de  $O_2$ , se obtienen datos de análisis elemental muy parecidos a los del ligante libre. Sin embargo, el punto de fusión del producto obtenido ( $197^\circ C$ ) no corresponde al del ligante libre ( $70.5^\circ C$ ), lo que implica que el ligante se ha reordenado en estas condiciones y ha dado lugar a un nuevo compuesto orgánico. No ocurre así en atmósfera inerte, en donde los datos del análisis elemental se corresponden al complejo de Cu (II).

En general, los puntos de fusión de todos los complejos fueron mucho más altos que los correspondientes ligantes libres. Los datos de puntos de fusión y rendimientos de los complejos de Cu (II) se muestran en las tablas 12 y 13 junto con los datos ya reportados.

**Tabla 12.** Rendimientos, puntos de fusión y algunas características de los compuestos obtenidos en presencia de O<sub>2</sub>.

No.	R, H	% Rend.	P.F.(°C)	Color	Solubilidad			
					Hexano	Éter	Cloroformo	Diclorometano
185	Fenil	27(81 <sup>*</sup> )	181(181-183 <sup>*</sup> )	Polvo verde limón(verde <sup>*</sup> )	insoluble	Ligeramente soluble	soluble	Ligeramente soluble
186	o-tolil	40(82 <sup>*</sup> )	235(171-174 <sup>*</sup> )	Polvo café (amarillo <sup>*</sup> )	insoluble	Ligeramente soluble	soluble	Ligeramente soluble
187	p-tolil	33	174	Polvo amarillo claro	insoluble	Ligeramente soluble	soluble	Ligeramente soluble
188	3-(2-fluorofenil)	34	182	Polvo amarillo claro	insoluble	Ligeramente soluble	soluble	soluble
189	3-(3-fluorofenil)	41	179-180	Polvo amarillo canario	insoluble	Ligeramente soluble	Ligeramente soluble	soluble
190	2-piridil	67(77 <sup>*</sup> )	207-210(176-178 <sup>*</sup> )	Polvo verde olivo(café <sup>*</sup> )	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
191	Ciclohexil	33(75)	156(157-158)	Polvo naranja(beige <sup>*</sup> )	Ligeramente soluble	soluble	soluble	soluble
192	Dodecil	15	97-98	Verde claro	Ligeramente soluble	soluble	soluble	Soluble
193	Fenil-bencil	70	197(189-191 <sup>*</sup> )	Polvo gris(verde <sup>*</sup> )	insoluble	Ligeramente soluble	Ligeramente soluble	Soluble
194	Difenil	26(67 <sup>*</sup> )	203-204(230-232 <sup>*</sup> )	Polvo rojo escarlata(café <sup>*</sup> )	insoluble	Ligeramente soluble	soluble	Ligeramente soluble

\* Datos reportados en trabajos anteriores<sup>46</sup> (los complejos sintetizados se obtuvieron en presencia de O<sub>2</sub>)



**Tabla 13.** Rendimientos, puntos de fusión y algunas características de los compuestos obtenidos en presencia de N<sub>2</sub>.

No.	R, H	% Rend.	P.F.(°C)	Color	Solubilidad			
					Hexano	Éter	Cloroformo	Diclorometano
185	Fenil	30(81*)	185(181-183*)	Polvo amarillo limón	insoluble	Ligeramente soluble	Soluble	Soluble
186	o-tolil	46(82*)	257-260(171-174*)	Polvo rosa claro	insoluble	Ligeramente soluble	Ligeramente soluble	Ligeramente soluble
187	p-tolil	37	174-175	Polvo gris	insoluble	Ligeramente soluble	Soluble	Soluble
188	3-(2-fluorofenil)	45	182	Polvo amarillo claro	insoluble	Ligeramente soluble	Soluble	Soluble
189	3-fluorofenil	7	181	Polvo amarillo canario	insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
190	2-piridil	75(77*)	193(176-178*)	Polvo café claro	insoluble	Soluble	Ligeramente soluble	Soluble
191	Ciclohexil	54(75)	129(157-158)	Polvo amarillo paja	insoluble	Soluble	Soluble	Soluble
192	dodecil	11	95-97	Polvo verde claro	Ligeramente soluble	Soluble	Soluble	Soluble
193	Fenil-bencil	15(75*)	186-187(189-191*)	Polvo verde claro	insoluble	Insoluble	Insoluble	Soluble
194	difenil	29(67*)	194(230-232*)	Polvo mostaza	Ligeramente soluble	Ligeramente soluble	Soluble	Soluble

\* Datos reportados en trabajos anteriores<sup>46</sup> (los complejos sintetizados se obtuvieron en presencia de O<sub>2</sub>).

En las tablas anteriores se observa que los rendimientos de los complejos son moderados y menores que los obtenidos anteriormente. La variedad de colores que presentan dichos complejos reflejan una de las características más notorias de compuestos de Cu.

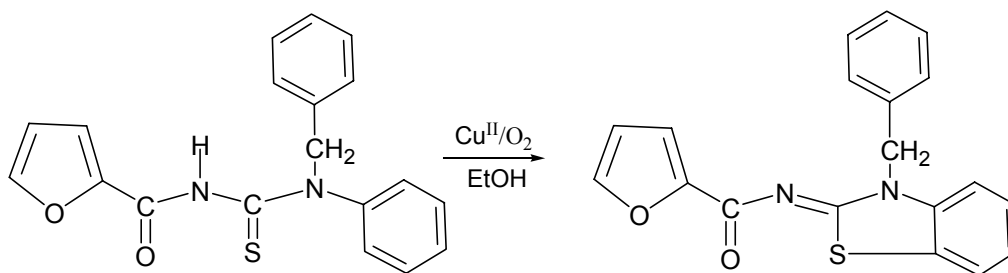
Es necesario recalcar que las variaciones en los colores tanto en los productos obtenidos en atmósfera de nitrógeno como en atmósfera de oxígeno pueden deberse a fenómenos de transición electrónica interna del complejo entre el Cu y el S.

Los potenciales de reducción Cu (II)/Cu (I) cambian con la morfología del ligante presente en el complejo afectando la velocidad de transferencia electrónica interna del ligante hacia el ion. En ligantes que contienen átomos de S se ve más afectado este potencial.<sup>47</sup>

#### **4.3 Efecto del ion Cu (II) en los ligantes derivados de furoiltiureas.**

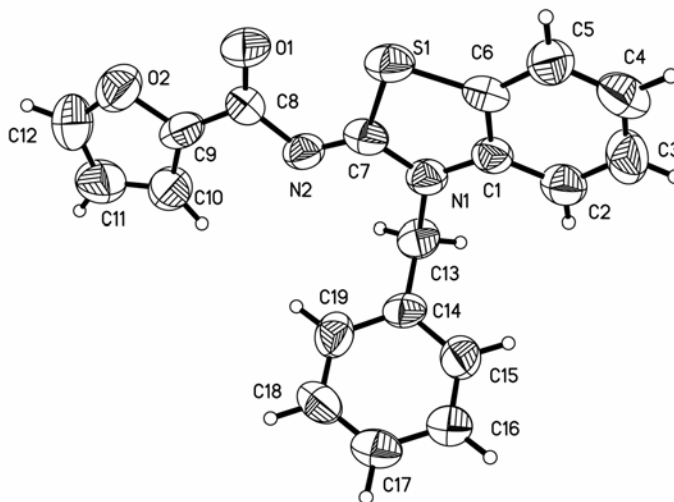
Sobre la base de lo reportado en la literatura<sup>8</sup> y de los resultados anteriores, se corrobora que los ionóforos derivados de furoiltiureas en general, se coordinan al átomo de cobre por el azufre tiocarbonílico. Sin embargo, en este trabajo se obtuvo un resultado que diverge de este comportamiento general, ya que se aisló el compuesto (**193a**) como un producto orgánico y no como un complejo de cobre, esta situación puede ser justificada debido a un efecto catalítico que provoca la presencia del ion Cu (II).

Particularmente, el ligante 1-furoil-3-bencil-3-feniltiurea **151** no sólo se coordinó al Cu (II) sino que de este modo, se facilitó una reacción de ciclación intramolecular, la cual es catalizada por la presencia del ion metálico. El mecanismo de reacción para la formación de este compuesto requiere de otro tipo de estudios para poder proponerse, sin embargo se sugiere la formación de un derivado de benzotiazol como resultado de la acción catalítica de la sal de Cu (II) que actúa como oxidante catalítico y el oxígeno como oxidante estequiométrico (Esquema 56). De esta forma se puede predecir que el ion Cu (II) se reduce a Cu (I) y por acción del oxígeno regresa nuevamente a Cu (II).



**Esquema 56.** Formación del compuesto **193a**.

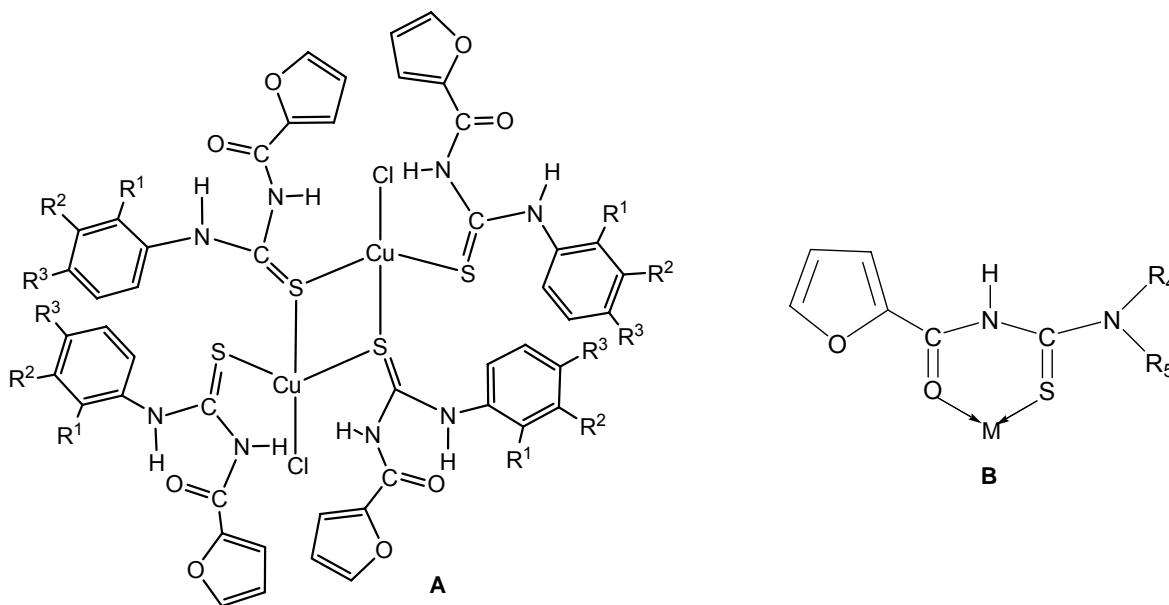
La estructura de Rayos X (Figura 46) lograda para el compuesto **193a** y la fórmula empírica obtenida, confirma la existencia de una ciclización llevada a cabo por un ataque del grupo CS a la posición orto del anillo fenilo, generándose un reacomodo molecular que dio lugar a la formación del heterociclo benzotiazol.



**Figura 46.** Estructura de Rayos X del compuesto **193a**.

Los datos cristalográficos y de la geometría molecular se presentan en el apéndice, realmente no hay aspectos interesantes o novedosos a comentar respecto a la geometría del anillo benzotiazol. Sin embargo, tenemos que considerar que los datos de difracción de rayos X para este compuesto no han sido reportados previamente.

Es curioso el hecho de que la reacción de ciclización se logra solamente en presencia de flujo de O<sub>2</sub> y que en atmósfera inerte se aisló un complejo de Cu (II). En lo que respecta para complejos de cobre con furoiltiureas, se plantea que sus estructuras pueden ser como las que se presentan en la Figura 47. Para las furoiltiureas monosustituídas se propone una estructura homóloga a **A** y para las 3,3-disustituídas la forma **B**, sin embargo, para corroborar estas estructuras es necesario la realización de estudios más profundos.

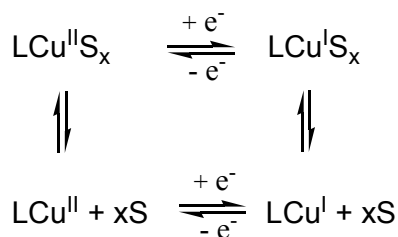


**Figura 47.** Estructuras propuestas para los complejos de cobre con furoiltiureas monosustituídas(**A**) y furoiltiureas 3,3-disustituídas (**B**).

Por otro lado, se sugiere que existen fenómenos de transición electrónica, que hacen que no solo difiera el número de coordinación y la esteoquímica del Cu (II) y el Cu (I), sino que también ambos estados de oxidación son lábiles.

Para este argumento se sugiere un mecanismo dual en el cual puede manifestarse una primera etapa en la cual se podría pensar que ocurre la expansión o contracción del número

de coordinación del cobre, seguida por una transferencia de electrones o viceversa. Este mecanismo puede representarse como se muestra en el Esquema 57.



**Esquema 57.** Probable mecanismo para la formación de los complejos **185-194**.

Donde L es el ligante furoiltiourea, "S" representa una molécula de solvente (EtOH) u otra especie unidentada lábil,  $x = 1, 2$ ;  $\text{LCu}^{\text{II}}$  representa una posible especie intermediaria Cu (II) con un número de coordinación reducida y  $\text{LCu}^{\text{I}}\text{S}_x$  representa un intermediario de Cu (I) con número de coordinación expandido.

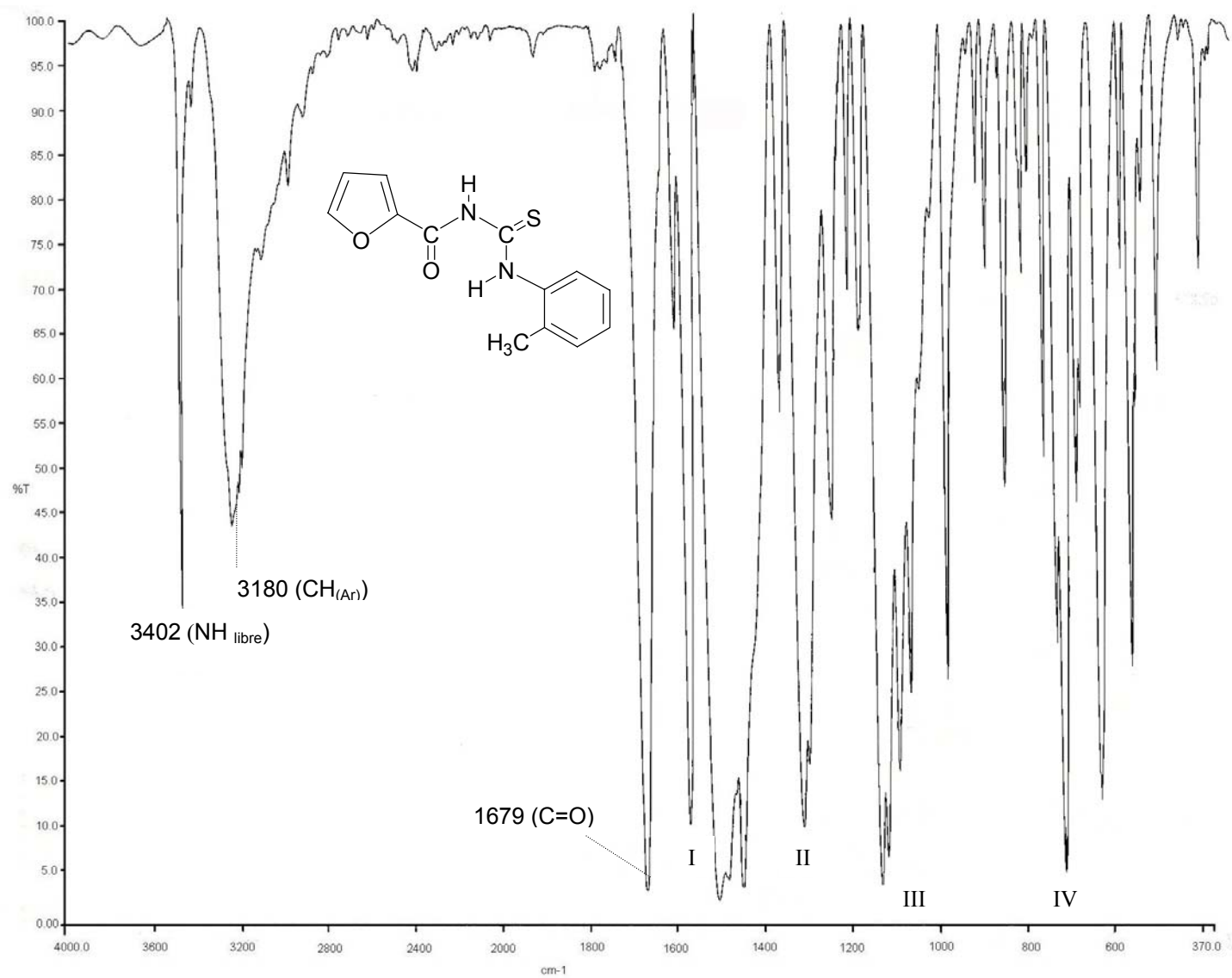
El cambio de  $\text{Cu (II)L} \rightarrow \text{Cu (I)L}$  implica además un cambio de número de coordinación y por tanto de geometría del complejo, lo cual puede explicar los cambios observados en el color y en los puntos de fusión obtenidos en ambas condiciones.

Resulta interesante que la mayoría de los complejos presentas PF sin descomposición, lo que indica su alta estabilidad.

#### **4.4 Caracterización de los complejos de Cu por espectroscopía de IR.**

Los complejos de Cu fueron caracterizados principalmente por espectroscopía de IR. Para todos los casos, los espectros presentan las bandas características de los grupos funcionales presentes en los complejos.

A modo de ejemplo se presentan los espectros de un ligante 3-monosustituído 1-furoil- 3-(o-tolil) tiourea y su complejo correspondiente **186** (tanto en atmósfera inerte como en presencia de oxígeno), los espectros son muy parecidos (figuras 48, 49 y 50). En ellos se pueden observar los cambios más significativos en las frecuencias de los grupos funcionales. La banda que corresponde al NH (libre) presenta un patrón de frecuencia e intensidad análogas al ligante libre. La banda del CH (Ar) presenta un comportamiento similar, mientras que el resto de las bandas no presentan cambios relevantes. La asignación de la banda de tioureído IV no puede asignarse con toda certeza, solo se sabe que se localiza en las proximidades del valor de  $750\text{ cm}^{-1}$  según lo reportado en la literatura.<sup>40</sup>



**Figura 48.** Espectro de IR para el ligante 1-furoil-3-(o-tolil) tiourea (**151**).

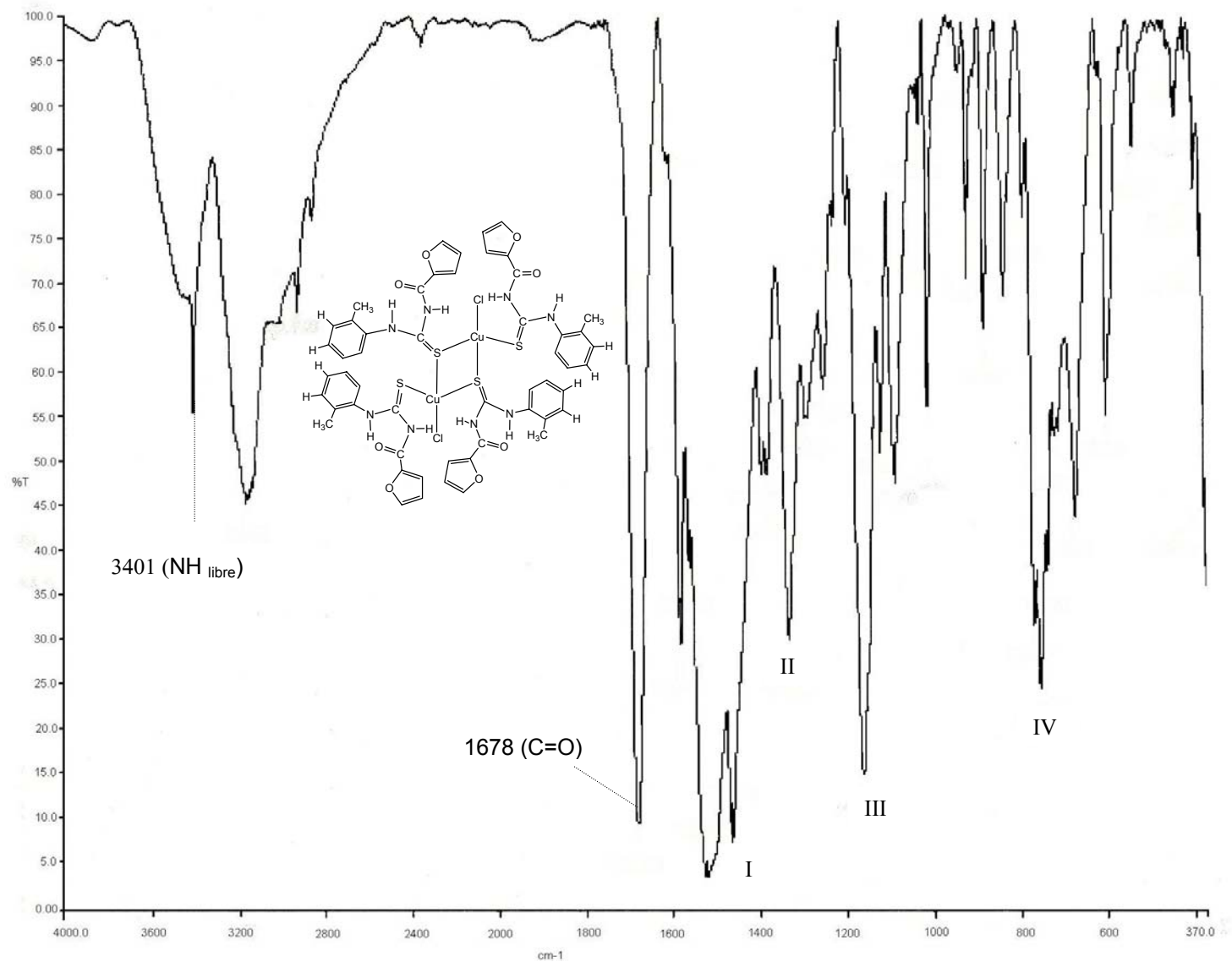
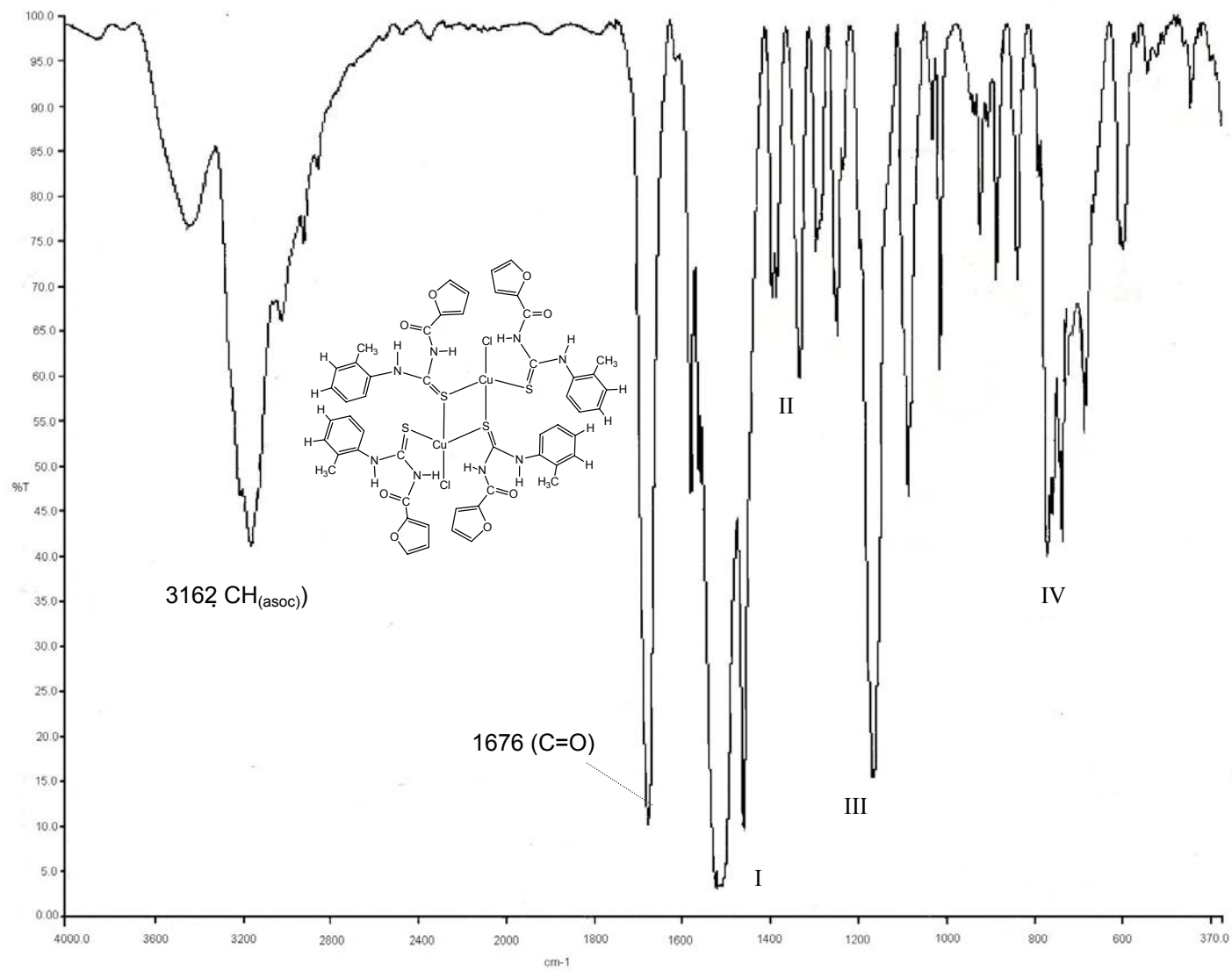


Figura 49. Espectro de IR para el complejo **193a** obtenido en presencia de oxígeno.





**Figura 50.** Espectro de IR para el complejo **193a** obtenido en atmósfera inerte.

Al inicio de este trabajo, se dijo que los espectros vibracionales (IR y RAMAN) regularmente proveen información útil en la estructura electrónica y conformación de una molécula dada, sin embargo, no fue posible utilizar la espectroscopía de RAMAN debido a la deficiente calidad de resolución de estos espectros.

Para el caso de los complejos de los ligantes 3,3-disustituídos, las bandas de vibración tienen cambios marcados en su frecuencia e intensidad, esto indica que la coordinación del metal se lleva a cabo de manera diferente que en los ligantes 3-monosustituídos y depende directamente de los efectos estéricos de este tipo de ligantes.

Los datos obtenidos de los espectros IR de los complejos de Cu se presentan en la tabla 14 A y 14 B, en donde se incluyen las vibraciones más importantes de los ligantes libres, para facilitar su comparación y observar las mayores afectaciones que produce la coordinación con el ion metálico.

**Tabla 14.A.** Bandas de absorción **IR** de 1-furoiltiureas-3-monosustituídas y sus respectivos complejos de Cu.

No	$\nu_{\text{NH(libre)}}$	$\nu_{\text{CH(Ar)}}$	$\nu_{\text{NH(asoc)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>185</b>	3300(f)	3121(d)	3023(m)	1670(f)	1609(f), 1582(f)	1526(f)	1355(f)	1166(f)	1017(m)
	3239(m)	3131(m)	3028(m)	1677(f)	1595(f), 1561(f),	1529(f)	1395(f)	1153(f)	1083(m)
	3244(m)	3129(m)	3030(m)	1677(f)	1551(f), 1594(f)	1538(f)	1396(f)	1154(f)	1089(m)

No	$\nu_{\text{NH(libre)}}$	$\nu_{\text{CH(Ar)}}$	$\nu_{\text{NH(asoc)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>186</b>	3402(m)	3180(m)		1679(f)	1584(f)	1521(f)	1333(f)	1161(f)	1012(f)
	3401(m)	3159(m-d)		1678(f)	1579(f)	1523(f)	1332(f)	1161(f)	1012(m)
		3162(m)		1676(f)	1561(m), 1578(m)	1524(f)	1332(m)	1167(f)	1012(m)

No	$\nu_{\text{NH(libre)}}$	$\nu_{\text{CH(Ar)}}$	$\nu_{\text{NH(asoc)}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>187</b>	3406(f)	3172(d)	3059(m)	1679(f)	1603(f), 1586(f)	1510(f)	1357(f)	1166(f)	1004(f)
	3432 (f)	3162(f)	3029(m)	1679(f)	1598(f), 1561(f)	1533(f)	1354(f)	1151(f)	1024(m)
	3439(m)	3164(f)	3029(m)	1679(f)	1599(f), 1561(f)	1533(f)	1355(f)	1151(f)	1023(m)

No	$\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$	$\nu_{\text{CH}(\text{Ar})}$	$\nu_{\text{NH}(\text{asoc})}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>188</b>	3311(f)	3128(f)	2975(f)	1676(f)	1582(f)	1524(f)	1351(f)	1167(f)	1022(m)
		3123(f)	2966(m)	1684(f)	1615(f), 1562(f)	1531(f)	1354(f)	1175(f)	1028(m)
		3123(m)	2966(m)	1683(f)	1615(f), 1561(f)	1533(f)	1354(f)	1175(f)	1035(m)

No	$\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$	$\nu_{\text{CH}(\text{Ar})}$	$\nu_{\text{NH}(\text{asoc})}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>189</b>	3294(f)	3124(d)	2851(d)	1672(f)	1614(f), 1561(f)	1526(f)	1383(f)	1167(f)	1013(f)
		3129(f)		1683(f)	1602(f), 1565(f)	1533(f)	1395(f)	1192(f)	1014(d)
		3130(m)		1683(f)	1602(f), 1565(f)	1533(f)	1396(m)	1193(f)	1014(d)

No	$\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$	$\nu_{\text{CH}(\text{Ar})}$	$\nu_{\text{NH}(\text{asoc})}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>190</b>	3252(f)	3112(f)	3019(f)	1702(f)	1606(f), 1555(f)	1529(f)	1319(f)	1199(f)	1004(f)
		3115(f)	2919(f)	1642(f)	1591(f), 1561(f)	1527(f)	1310(f)	1174(f)	952(f)
		3113(m)	2918(m)	1639(f)	1578(f), 1561(f)	1525(f)	1309(f)	1168(f)	1016(m)

No	$\nu_{\text{NH}}(\text{libre})$	$\nu_{\text{CH}}(\text{Ar})$	$\nu_{\text{NH}}(\text{asoc})$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
191	3322(f)	3121(m)	3047(m)	1667(f)	1589(f)	1532(f)	1397(m)	1179(f)	1014(m)
	3249(f)	3125(f)	3060(m)	1678(f)		1543(f)	1396(d)	1186(f)	1018(d)
	3257(f)	3126(f)		1679(f)	1555(f)	1542(f)	1397(f)	1188(f)	1016(m)

No	$\nu_{\text{NH}}(\text{libre})$	$\nu_{\text{CH}}(\text{Ar})$	$\nu_{\text{NH}}(\text{asoc})$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
192	3309(f)	3195(f)	3047(f)	1672(f)	1588(f), 1646(f)	1536(f)	1345(f)	1181(m)	1013(f)
	3219(f)		3093(f)	1680(f)	1567(f), 1560(f)	1532(f)	1391(m)	1179(m)	932(m)
	3218(f)		3093(f)	1681(f)	1568(f),	1532(f)	1391(m)	1179(m)	1011(m)

**Tabla14.B.** Bandas de absorción **IR** de 1-furoiltiureas-3,3-disustituídas y sus respectivos complejos de Cu.

No	$\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$	$\nu_{\text{CH}(\text{Ar})}$	$\nu_{\text{NH}(\text{asoc})}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>193</b>	3373(f)	3116(m)	3052(m)	1711	1586(f), 1561(m)	1526(f)	1350(f)	1157(m)	1026(f)
<b>a</b>		3148(d)	3061(d)	1616(f)	1562(m)	1509(f)	1357(f)	1176(m)	1013(m)
		3148(d)	3061(d)	1709(f)		1537(f)	1358(f)	1176(f)	1013(m)

No	$\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$	$\nu_{\text{CH}(\text{Ar})}$	$\nu_{\text{NH}(\text{asoc})}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	Bandas Tioureido			$\nu_{\text{furano}}$ (resp. del anillo)
						I	II	III	
<b>194</b>	3248(f)	3122(m)	3035(8m)	1698(f)	1591(m), 1562(m)	1489(f)	1370(f)	1154(d)	1024(m)
	3249(m)	3181(f)	3098(m)	1702(f)	1592(m), 1562(d)	1500(f)	1390(f)	1150(m)	1020(m)
	3229(d)	3129(m)	3058(m)	1706(f)	1590(m), 1566(m)	1495(f)	1395(f)	1148(f)	1023(m)

De los datos que se muestran en la tabla 14A se observan algunas bandas que presentan cambios significativos y se ven afectadas debido a la coordinación con el metal. Para los complejos con ligantes de tioureas 3-monosustituídas se observa que en general, la banda NH libre desaparece o bien se observa una disminución de su frecuencia hacia la zona del NH asociado. La banda carbonílica también se ve poco afectada en su intensidad y frecuencia, no desaparece en ningún caso, lo que indica que no participa en la coordinación con el ion Cu en estos complejos.

Por lo que respecta al compuesto **193a** derivado de la 1-furoil-3-bencil-3-feniltiourea, en el espectro de IR se observan frecuencias de vibración con cambios significativos con respecto al ligante libre y al complejo de cobre obtenido en atmósfera de nitrógeno. Dichas variaciones son más notorias en las frecuencias de vibración del grupo C=O ( $1616\text{ cm}^{-1}$ ) y la banda I tioureído ( $1509\text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica una transformación del ligante, como anteriormente se dijo.

Debido a que no se cuenta con la posibilidad de realizar un estudio de IR en la zona de  $500\text{-}50\text{ cm}^{-1}$  (IR lejano) no se puede observar la banda correspondiente a la  $\nu\text{S-Cu}$ .

## 5 CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de 9 complejos de Cu con ligantes de 1-furoiltiouras 3-monosustituídas y 3,3-disustituídas obtenidos en presencia de oxígeno con rendimientos relativamente moderados.
  - Se aislaron 10 complejos de Cu con ligantes de 1-furoiltiouras 3-monosustituídas y 3,3-disustituídas obtenidos en atmósfera de nitrógeno. Los rendimientos de estos fueron más bajos que los correspondientes en atmósfera de O<sub>2</sub> y también mucho más bajos que los reportados anteriormente.
  - La fórmula empírica de todos los complejos anteriores no fueron coincidentes, ya que se encontraron diferentes relaciones estequiométricas entre Cu:L y Cu:Cl. La fórmula empírica obtenida fue CuL<sub>2</sub>Cl para los complejos **186-189** y **194** que corresponden a complejos de Cu (I). Para **185**, **190** y **191** se obtuvo fórmula CuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> correspondiente a complejos de Cu (II).
  - Estos complejos presentan una marcada variedad de color lo cual indica que existen diferencias en la estructura electrónica de los mismos. Los fenómenos de transición electrónica Cu-L se presentan comúnmente para el sistema Cu(II)/Cu(I) y hacen que difiera el número de coordinación.
- 6 El producto **193a**, aislado en presencia de O<sub>2</sub> no dio ningún complejo de Cu. Sin embargo en atmósfera inerte se obtuvo un complejo cuyos datos de análisis elemental se corresponden al complejo con CuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El producto obtenido en presencia de O<sub>2</sub> corresponde al 3-bencil-2-furoilamido-benzotiazol.
- 7 Se reportaron las frecuencias de vibración de IR más características de los complejos obtenidos y se compararon con los ligantes correspondientes. Las diferencias más importantes son observadas en las bandas tioureido.



## **6 PARTE EXPERIMENTAL**

Los análisis espectroscópicos de los compuestos incluidos en este trabajo se realizaron en el Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato BÜCHI Melting Point B-545; Gradient Point 3.0°C/min y no son corregidos. Los espectros de IR se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer system 2000 FT-IR en matriz de KBr.

Análisis Elemental. Para las aroiltiouras se empleó un equipo Perkin Elmer, Series II, CHNS/O 2400 perteneciente a la UAEH donde sólo se determinaron los porcentajes de C, N e H.

## 6.1. Síntesis y caracterización de los complejos de Cu.

### Cloruro de Bis-[1-furoil-3-feniltiourea]-cobre (II) (185a).

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-feniltiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

#### Datos espectroscópicos y analíticos.

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$

M.M. : 626.76 g/mol

Rendimiento: 27%, (0.4909g)

Color: verde limón

Punto de Fusión (°C): 181°C.

Análisis elemental (%): C, 46.20 (Calc. 45.98); H, 3.24 (Calc. 3.19); N, 8,12 (Calc. 8.93).

IR cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$  3239(m),  $\nu_{\text{CH}(\text{arom.})}$ : 3131(m),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ :3028(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1677(f),  $\nu_{\text{C=C}(\text{Ar})}$ : 1595(f), 1561(f). Bandas Tioureido I :1529(f), **II** :1395(f) , **III** : 1153(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1083(m).

### Cloruro de Bis-[1-furoil-3-feniltiourea]-cobre (II) (185b).

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-feniltiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

#### Datos espectroscópicos y analíticos.

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$

M.M. : 626.76 g/mol

Rendimiento: 30%, (0.5551g)

Color: amarillo limón

Punto de Fusión (°C): 185°C.

Análisis elemental (%): C, 46.0 (Calc. 45.98); H, 3.12 (Calc. 3.19); N, 8,30 (Calc. 8.93).

IR cm-1:  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$  3244(m),  $\nu_{\text{CH}(\text{arom.})}$ : 3129(m),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ :3030(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1677(f), Bandas Tioureido I :1538(f), II :1396(f) , III : 1154(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1089(m).

#### **Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(o-tolil)-tiourea]-cobre (I) (186a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(o-tolil)tiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

#### **Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}$

M.M. : 619.58 g/mol

Rendimiento: 40%, (0.7528g)

Color: Café

Punto de Fusión (°C): 235°C.

Análisis elemental (%): C, 51.12 (Calc. 50.40); H, 3.74 (Calc. 3.90); N, 8.39 (Calc. 9.04).

IR cm -1:  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$  3401(m),  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ : 3159(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1678(f), Bandas Tioureido I :1523(f), II :1332(f) , III : 1161(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1012(m).

#### **Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(o-tolil)-tiourea]-cobre (I) (186b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(o-tolil)tiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}$

M.M. : 619.58 g/mol

Rendimiento: 46%, (0.8445g)

Color: rosa claro

Punto de Fusión (°C): 257-260°C.

Análisis elemental (%): C, 49.94( Calc. 50.40); H, 3.59 (Calc. 3.90); N, 7.95 (Calc. 9.04).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{CH(Ar.)}}$ : 3162(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1676(f), Bandas Tioureido I :1524(f), II :1332(m) , III : 1167(m-f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1012(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(p-tolil)-tiourea]-cobre (I) (187a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(p-tolil)tiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}$

M.M. : 619.58 g/mol

Rendimiento: 33%, (0.6198g)

Color: amarillo claro.

Punto de Fusión (°C): 174°C.

Análisis elemental (%): C, 49.58 (Calc. 50.40); H, 3.89 (Calc. 3.90); N, 7.93 (Calc. 9.04).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH(libre)}}$ : 3432(f),  $\nu_{\text{CH(Ar.)}}$ : 3162(f) ,  $\nu_{\text{NH(asoc.)}}$ : 3029(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1679(f), Bandas Tioureido I :1533(f), II :1354(f) , III : 1151(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1024(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(p-tolil)-tiourea]-cobre (I) (187b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(p-tolil)tiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la

agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}$

M.M. : 619.58 g/mol

Rendimiento: 37%, (0.6826g)

Color: gris.

Punto de Fusión (°C): 174-175°C.

Análisis elemental (%): C, 49.56 (Calc. 50.40); H, 3.85 (Calc. 3.90); N, 8.03 (Calc. 9.04).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$  3439(m),  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ : 3164(f) ,  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 3029(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1679(f), Bandas Tioureido I :1533(f), II :1355(f) , III : 1151(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1023(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(2-fluorofenil)tiourea]cobre (I) (188a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(2-fluorofenil)tiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SF})_2\text{Cl}$

M.M. : 627.504 g/mol

Rendimiento: 34%, (0.6389g)

Color: amarillo claro.

Punto de Fusión (°C): 182°C.

Análisis elemental (%): C, 45.96 (Calc. 45.93); H, 3.19 (Calc. 2.89); N, 7.56 (Calc. 8.92).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ : 3123(f) ,  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 2966(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1684(f),1562(f) , Bandas Tioureido I :1531(f), II :1354(f) , III : 1175(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1028(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(2-fluorofenil)-tiourea]cobre (I) (188b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(2-fluorofenil)tiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular: Cu(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SF)<sub>2</sub>Cl

M.M. : 627.54 g/mol

Rendimiento: 45%, (0.8396g)

Color: amarillo claro

Punto de Fusión (°C): 182°C.

Análisis elemental (%): C, 45.68 (Calc. 45.93); H, 3.42 (Calc. 2.89); N, 7.44 (Calc. 8.92).

IR cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{CH(Ar.)}}$ : 3123(m) ,  $\nu_{\text{NH(asoc.)}}$ : 2966(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1683(f), Bandas Tioureido I :1533(f), II :1354(f) , III : 1175(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1035(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(3-fluorofenil)tiourea]cobre (I) (189a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(3-fluorofenil)tiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular: Cu(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SF)<sub>2</sub>Cl

M.M. : 627.504 g/mol

Rendimiento: 41%, (0.7681g)

Color: amarillo canario.

Punto de Fusión (°C): 179-180°C.

Análisis elemental (%): C, 45.52 (Calc. 45.93); H, 2.86 (Calc. 2.89); N, 7.98 (Calc. 8.92).  
IR cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{CH(Ar.)}}$ : 3129(f) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1683(f), Bandas Tioureido I :1533(f), II :1395(f) , III :  
1192(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1014(d).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-(3-fluorofenil)tiourea]cobre (I) (189b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-(3-fluorofenil)tiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular: Cu(C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SF)<sub>2</sub>Cl

M.M. : 627.54 g/mol

Rendimiento: 7%, (0.1259g)

Color: amarillo canario

Punto de Fusión (°C): 181°C.

Análisis elemental (%): C, 45.52 (Calc. 45.93); H, 2.86 (Calc. 2.89); N, 7.98 (Calc. 8.92).

IR cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{CH(Ar.)}}$ : 3130(m) ,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1683(f), Bandas Tioureido I :1533(f), II :1396(f) , III :  
1193(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1014(d).

**Cloruro de [1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea]cobre (II) (190a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de tiourea 1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S})\text{Cl}_2$

M.M. : 381.692 g/mol

Rendimiento: 67%, (0.9675g)

Color: verde olivo

Punto de Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ): 207-210 $^{\circ}\text{C}$ .

Análisis elemental (%): C, 34.25 (Calc. 34.61); H, 2.28 (Calc. 2.38); N, 9.88 (Calc. 11.0).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ : 3115(f),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 2919(f),  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1642(f), Bandas Tioureido I :1527(f), **II** : 1310 , **III** : 1174(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 952(f).

**Cloruro de [1-furoil-3-(2-piridil)-tiourea]cobre (II) (190b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron 0.001 mol de 1-furoil-3-(2-piridil)tiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.001 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S})\text{Cl}_2$

M.M. : 381.692 g/mol

Rendimiento: 75%, (0,2873g)

Color: café claro.

Punto de Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ ): 193 $^{\circ}\text{C}$ .

Análisis elemental (%): C, 35.24 (Calc. 34.61); H, 2.25 (Calc. 2.38); N, 10.23 (Calc. 11.0).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ : 3113(m),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 2918(f),  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1639(f), Bandas Tioureido I :1525(f), **II** : 1309(f) , **III** : 1168(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1016(m).



**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-ciclohexiltiourea]cobre (II) (191a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de tiourea 1-furoil-3-ciclohexiltiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$

M.M. : 663.07 g/mol

Rendimiento: 33%, (0.6541 g)

Color: naranja

Punto de Fusión (°C): 156°C.

Análisis elemental (%): C, 44.37 (Calc. 43.47); H, 5.15 (Calc. 4.86); N, 7.8 (Calc. 8.44).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$ :3249(f),  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ : 3125(f),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 3060,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1678(f), Bandas Tioureido I :1543(f), II :1396(d) , III : 1186(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1018(d).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-ciclohexiltiourea]cobre (II) (191b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-ciclohexiltiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$

M.M. : 663.07 g/mol

Rendimiento: 54%, (1.0785g)

Color: amarillo paja.

Punto de Fusión (°C): 129°C.

Análisis elemental (%): C, 37.09 (Calc. 35.9); H, 4.73 (Calc. 3.93); N, 6.18 (Calc. 6.81).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$ : 3257(f),  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ : 3126(f),  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1679(f), Bandas Tioureido I : 1542(f), **II** : 1397(f), **III** : 1188(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1016(m).

#### **Cloruro de [1-furoil-3-dodeciltiourea]cobre (I) (192a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de tiourea 1-furoil-3-dodeciltiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

#### **Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2\text{Cl}$

M.M. : 775.948 g/mol

Rendimiento: 15%, (0.3606g)

Color: verde claro

Punto de Fusión (°C): 97-98°C.

Análisis elemental (%): C, 55.24 (Calc. 55.7); H, 7.75 (Calc. 7.79); N, 7.5 (Calc. 7.21).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$ : 3219(f),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 3093,  $\nu_{\text{C=O}}$ : 1680(f), Bandas Tioureido I : 1532(f), **II** : 1391(d), **III** : 1179(m),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 932(m).

#### **Cloruro de [1-furoil-3-dodeciltiourea]cobre (II) (192b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-dodeciltiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$

M.M. : 811.398 g/mol

Rendimiento: 11%, (0.2607g)

Color: verde claro

Punto de Fusión (°C): 95-97°C.

Análisis elemental (%): C, 53.52 (Calc. 53.29); H, 7.70 (Calc. 7.45); N, 6.8 (Calc. 6.9).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$ :3218(f),  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 3093,  $\nu_{\text{C=O}}$ :1681(f), Bandas Tioureido I :1532(f), II :1391(m) , III : 1179(m),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1011(m).

**193a**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.003 mol de 1-furoil-3-fenil-3-benciltiourea tiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.003 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$

M.M. : 334.366 g/mol

Rendimiento: 70% (0.2336 g)

Color: gris

Punto de Fusión (°C): 197.

Análisis elemental (%): C, 55.24 (Calc. 55.7); H, 7.75 (Calc. 7.79); N, 7.5 (Calc. 7.21).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ : 3061(d),  $\nu_{\text{C=O}}$ :1616(f), Bandas Tioureido I :1509(f),II :1357(f) , III : 1176(m),  $\nu_{\text{Furano}}$  : 1013(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3-fenil-3-benciltiourea]cobre (II) (193b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron 0.002 mol de 1-furoil-3-fenil-3-benciltiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.002 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la

agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}_2$

M.M. : 806.91 g/mol

Rendimiento: 15%(0.2336g)

Color: verde claro.

Punto de Fusión (°C): 186-187°C.

Análisis elemental (%): C, 57.11 (Calc. 56.54); H, 3.64 (Calc. 3.99); N, 6.14 (Calc. 6.94).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{CH(Ar.)}}$ : 3148(d),  $\nu_{\text{NH(asoc.)}}$ : 3061(d),  $\nu_{\text{C=O}}$ :1709,(f), Bandas Tioureido I :1537(f), **II** :1358(f) , **III** : 1176(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1013(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3,3-difeniltiourea]cobre (I) (194a).**

En un matraz balón de 50 ml se disolvieron 0.001 mol de tiourea 1-furoil-3,3-difeniltiourea en 20 ml de etanol. A continuación se le agregó una solución de 0.001 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar al aire. Las aguas madres se guardan a -20°C para su cristalización.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular:  $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2\text{Cl}$

M.M. : 758.39 g/mol

Rendimiento: 26%, (0.2004g)

Color: rojo escarlata.

Punto de Fusión (°C): 203-204°C.

Análisis elemental (%): C, 51.75 (Calc. 57.01); H, 3.33 (Calc. 3.72); N, 5.72 (Calc. 7.38).

IR  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_{\text{NH(libre)}}$ :3249,  $\nu_{\text{CH(Ar.)}}$ :3181(f) ,  $\nu_{\text{NH(asoc.)}}$ : 3098 (m),  $\nu_{\text{C=O}}$ :1702(f), Bandas Tioureido I :1500(f), **II** :1390(f), **III** : 1150(m),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1020(m).

**Cloruro de Bis-[1-furoil-3,3-difeniltiourea]cobre (I) (194b).**

En un matraz schlenk y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se disolvieron 0.001 mol de 1-furoil-3,3-difeniltiourea en 20 ml de etanol, agitando para disolver. A continuación se le agregó una solución de 0.001 mol de cloruro de cobre (II) en 5 ml de etanol. Se mantuvo constante la agitación y se suspendió al adicionar la solución de cobre. Casi al instante se observa un precipitado colorido y amorfo, que indica la formación del complejo. Se filtra y el complejo se deja secar con vacío.

**Datos espectroscópicos y analíticos.**

Fórmula molecular: Cu(C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cl

M.M. : 758.39 g/mol

Rendimiento: 29%(0.1841 g)

Color: mostaza.

Punto de Fusión (°C): 194°C.

Análisis elemental (%): C, 57.94 (Calc. 57.01); H, 3.71 (Calc. 3.72); N, 6.66 (Calc. 7.38).

IR cm<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{NH}(\text{libre})}$ :3229(d),  $\nu_{\text{CH}(\text{Ar.})}$ :3129(m) ,  $\nu_{\text{NH}(\text{asoc.})}$ :3058(m),  $\nu_{\text{C=O}}$ :1706(f), Bandas  
Tioureido I :1495(f), II :1395(f), III : 1148(f),  $\nu_{\text{Furano}}$ : 1023(m).

## 7 BIBLIOGRAFÍA

1. *Tesis Doctoral*. Olivier Boutry. Contribución a la Química Organometálica de los elementos de níquel e iridio. Universidad de Sevilla, España, **1997**.
2. S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842.
3. S. Trofimenko, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 17.
4. *Tesis de Maestría*. A. Benavides Macias. ENCB-IPN. **1998**
5. Ashis Mandal B., Adriana Gómez, Gonzalo Trujillo, Francisco Méndez, Hugo A., M. J., Jiménez Rosales Rafael Martínez, Francisco Delgado y Joaquín Tamariz. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4105-4115.
6. M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C79.
7. J. Chatt, L.A. Duncanson, *J.Chem.Soc.* **1953**, 2939.
8. *Tesis de licenciatura*. Deisy Sánchez Ávila. Síntesis y caracterización de complejos de Cu con furoiltioureas de utilidad para el desarrollo de sensores potenciométricos. UAEH, México, **2004**.
9. L.L. Joyce, Ghotas Evindar and Robert A. Batey. *J.Chem. Soc.* **2004**, 4, 446-447.
10. *Tesis de licenciatura*. Alejandra Jagüey Domínguez. Síntesis de compuestos organometálicos de iridio (III) con ligantes polidentados del tipo  $Tp^{Me_2}$  y su reactividad con la bis (difenilfosfina) acetileno y carbonato de dimetilo. UAEH, México, **2004**.
11. *Tesis de licenciatura*. Daniel Mendoza Espinosa. Síntesis y estudio de la reactividad de compuestos organometálicos de Iridio con ligantes polidentados del tipo  $Tp^{Me_2}$  con la 2,4-pentanodiona. UAEH, México, **2004**.
12. V. M. Dziomko, V. N. Avilina, O. V. Ivanov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1969**, 184, 98.
13. I. I. Grandberg, S. V. Tabak, A. N. Kost, *Zh. Obshch. Khim.* **1963**, 33, 525.
14. C. W. Reiman, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 561.
15. S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.
16. Didier Astruc. Química Organometálica. Reverté. España, **2003**, pp. 225-231.
17. Elschenbroich-Salser. Organometallics: a concise introduction. Cambridge. Alemania, **1991**, pp. 252-269.

18. Manfred Bochmann. Organometallics 2: complexes with transition metal-carbon  $\pi$ -bonds. Oxford University Press. USA, **1994**, pp.6-28.
19. P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110,5732.
20. C. W. Reiman, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 561.
21. J. P. Colman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Transition Metal Chemistry*, Univ. Science Books: Mill Valley C. A, **1987**.
22. Robert H. Crabtree. Química organometálica de los metales de transición. Universitat Jaume. Francia 1997, pp. 163-167.
23. G. Erker, C. Kruger, G. Muller, *Adv. Organometal. Chem.* **1985**, 24, 1.
24. M.E. Squillacote, R.S. Sheridan, O.L. Chapman, F.A. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3657.
25. P.W. Mui, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6562.
26. R. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
27. G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Kruger, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3300.
28. A.D. Hunter, P. Legzdins, C.R. Nurse, F.W.B. Einstein, A.C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1791.
29. R. Pettit, G.F. Emerson, *Adv. Organometal. Chem.* **1964**, 1,1.
30. H. Yasuda, K. Tatsumi, A. Nakamura. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 120.
31. G.M. Diamond, M.L.H. Green, N.M. Walker, J.A.K. Howard, S.A. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2641.
32. L. Cananias de Carvalho, Y. Pérez, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, A.L. Beauchamp, *Organometallics* . **1985**, 4, 2021.
33. Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1193.
34. Salzer, A. *Helv. Chim. Acta*, **1987**, 70, 1487.
35. Pauson, P.L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1974**, 257.
36. Semmelhack, M. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 2715.
37. *Tesis Doctoral*. Verónica Salazar. Universidad de Sevilla, España, **1998**
38. Ishikawa, T.; Nishizuka, H.; Hawaii, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3559-3564.
39. O. Estévez-Hernández y et al. *Spectrochimica Acta. Elsevier.* **2005**.
40. Otazo-Sánchez, L. Pérez-Marín, O. Estévez-Hernández, S. Rojas-Lima, J. Alonso-Chamarro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, 2, 2211.

41. L.Beyer, E. Hoyer, H.Hartman, J.Liebscher; *Z.Chem.* **1981**, 21, 81.
42. P.Muhl, K. Gloe, F.Dietze, E.Hoyer, L.Beyer, *Z.Chem.* **1986**, 26, 81.
43. V. Carcu, M.Negoiu, T.Rosu, S.Serban, *J.Therm. Anal. Calorim.* **2000**, 61, 935.
44. D.Gambino, E.Kremer, E.J. Baran, *Spectrochim. Acta A* .**2002**, 58 , 3085.
45. K.R. Koch, *Coor. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 473.
46. L.C.R. dos Santos, J.Q. Caluete, A.G. de Souza, *Thermochim. Acta.* **1977**, 292, 71.
47. S.Bourne, K.R. Koch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.***1993**, 2071.
48. T.K. Venkatachalam, E.A. Sudbeck, F.M. Uckun, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 629.
49. R. Campo, J.J. Criado, E. Garcia, M.R. Hermosa, A. Jiménez-Sánchez, J.L. Manzano, E. Monte, E. Rodríguez-Fernández, F. Sanz, *J. Iorg. Biochem.* **2002**, 89, 74.
50. W.B. Hou, D. Xu, D.R. Yuan, M.G. Liu, *Cryst. Res. Technol.* **1994**, 299, 39.
51. S.G. Bhat, S.M. Dharmaprakash, *J. Cryst. Growth.* **1997**, 81, 390.
52. E. Dayalan, R. Narayan, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 179, 167.
53. Y. Qin, Y. Mi, E. Bakker, *Anal. Chim. Acta.* **2000**, 421, 207-220.
54. P. Buhlman, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1593-1687.
55. M. L. Fillieux-Blanchard, A. Durand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 12, 4710.
56. A. Macías, E. Otazo, G. Pita, R. Gra, I. P. Beletskaja, *Zhur. Org. Jimii.* **1982**, 8(5), 905.
57. *Tesis de maestría.* Osvaldo Estevez. Síntesis y caracterización de ionóforos para electrodos selectivos de iones. UH, Cuba, **1998**.
58. *Tesis de maestría.* H. Márquez Alvarez. Estudio de las reacciones de transaminación, condensación y alquilación de benzoiltiureas 3-mono y 3, 3-disustituidas, utilizando reacciones de microonda. UH, Cuba, **1998**.
59. *Tesis doctoral.* E. Otazo Sánchez. Estudio de la estructura y la acidez de aroiltiureas y aroilureas. CNIC, Cuba, **1983**.
60. I. B. Douglas, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.***1934**,56, 719.
61. *Tesis de maestría.* H. Márquez Alvarez. Estudio de las reacciones de transaminación, condensación y alquilación de benzoiltiureas 3-mono y 3, 3-disustituidas, utilizando reacciones de microonda. UH, Cuba, **1998**.
62. R. J. Heer, J. L. Kuhler, H. Meckler, C. J. Opalka; *Synthesis.* **2000**, 11, 1569-1574.



63. L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex molecules*, John Wiley & Sons, New York. **1975**, 394-410.
64. W. Walter, J. Voss. *Chemistry of Amides*, Interscience Public, London. **1970**, 335.
65. A. Moshen, M.E. Omar, S.A. Osman, *Pharmazie*. **1973**, 28, 30.
66. G. B. Aitken, J. L. Duncan y G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc.* **1971**, 2695.
67. A Vuay, D.N. Sathyanarayana. *Spectrochim. Acta*. **1993**, 49A, 1565.
68. S. K. Siddhanta y S. N. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.* **1961**, 38 747-765.
69. S. N. Banerjee y A. C. Sukthankar, *J. Indian Chem. Soc.* **1962**, 39, 197.
70. S. N. Banerjee y A. C. Sukthankar, *J. Indian Chem. Soc.* **1963**, 40, 579.
71. L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher and H. Hartmann, *Z. Chem.* **1981**, 21, 81.
72. A. Mohamadou, I. Déchamps-Oliver y J. P. Barbier, *Polyhedron*. **1994**, 13, 1363.
73. A. Mohamadou, I. Déchamps-Oliver y J. P. Barbier, *Polyhedron*. **1994**, 13, 3277.
74. E. Gullon, A. Mohamadou, I. Déchamps-Olivier y J. P. Barbier, *Polyhedron*. **1996**, 15, 947-952.
75. M.Gupta, M. N. Srivastava. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1996**, 26(2), 305-320.
76. Scott T.Handy y Mark Czopp. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 3, 10.
77. Perez, P.J., Brookhart M., Templeton J.L. *Organometallics*. **1993**, 12, 261.
78. M .Mar Díaz, Tomás R. Belderráin, Swiatoslaw Trofimenko y Pedro J. Pérez. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3167-3168.
79. Marieke P.R. Spee. Jaap Boersma, Michael D. Meijer y John W.Geus. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1647-1656.
80. Thomas Jerphagnon, Gerard P. M. Van Klink, y Gerard van Koten. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 7, 23.
81. Josep Comelles, Marcial Moreno, Anna Roglans y adelina Vallribera. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6834-6842.

## APÉNDICE A

Tabla 15. Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  para los complejos **119a** y **119b**.

<b>119a</b>	$\delta$ (J)	multiplicidad
<b>4CH<sub>ph</sub></b>	7.68, 7.44 ( $^3J_{HH} = 8.4$ y 8.8 Hz)	2d
<b>3CH<sub>pz</sub></b>	5.83, 5.69, 5.55	3s
<b>2CH<sub>2</sub></b>	3.31 ( $^2J_{HH} = 6.1$ Hz)	d
	3.30 ( $^2J_{HH} = 6.5$ Hz)	d
	0.94 ( $^2J_{HH} = 6.6$ Hz)	d
	0.67 ( $^2J_{HH} = 6.2$ Hz)	d
<b>6 Me<sub>pz</sub></b>	2.39, 2.32, 2.28, 2.20, 1.59 (1:2:1:1:1)	6s
<b>119b</b>	$\delta$ (J)	m
<b>2CH<sub>ph</sub></b>	7.59 ( $^3J_{HH} = 8.8$ Hz)	d
	6.96 ( $^3J_{HH} = 9.2$ Hz)	d
<b>3CH<sub>pz</sub></b>	5.81, 5.69, 5.54	3s
<b>OMe</b>	3.89	s
<b>2CH<sub>2</sub></b>	3.27 ( $^2J_{HH} = 6.2$ Hz)	d
	3.26 ( $^2J_{HH} = 6.7$ Hz)	d
	0.92 ( $^2J_{HH} = 6.6$ Hz)	d
	0.64 ( $^2J_{HH} = 6.2$ Hz)	d
<b>6Me<sub>pz</sub></b>	2.38, 2.32, 2.31, 2.27, 2.20, 1.61	6s

Tabla 16. Datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los complejos **119a** y **119b**.

<b>119a</b>	$\delta$ (J)
<b>CO</b>	155.6
<b>C<sub>q</sub><sub>pz</sub></b>	153.7, 151.6, 149.5, 143.4, 143.2, 143.1
<b>C<sub>q</sub><sub>ph</sub></b>	134.8, 132.2
<b>2 y 2 CH<sub>ph</sub></b>	129.4, 124.3 ( $^1J_{CH} = 166$ Hz)
<b>CH<sub>pz</sub></b>	107.8, 107.3, 106.7 ( $^1J_{CH} = 172$ Hz)
<b>C<sub>q</sub><sub>dieno</sub></b>	107.0, 98.0
<b>Me<sub>pz</sub></b>	15.1, 14.4, 14.3, 13.0, 12.6 (1:1:1:2:1, $^1J_{CH} = 127$ Hz)
<b>Ir-CH<sub>2</sub></b>	-11.3, -11.8 ( $^1J_{CH} = 154$ Hz)
<b>119b</b>	$\delta$ (J)
<b>CO</b>	156.2
<b>C<sub>q</sub><sub>pz</sub></b>	153.8, 151.6, 149.6, 143.3, 143.1, 143.0
<b>C<sub>q</sub><sub>ph</sub></b>	158.1, 129.0
<b>CH<sub>ph</sub></b>	124.8, 114.4
<b>CH<sub>pz</sub></b>	107.7, 107.3, 106.1 ( $^1J_{CH} = 176.8$ Hz)
<b>C<sub>q</sub><sub>dieno</sub></b>	106.0, 99.2
<b>OMe</b>	55.6
<b>Me<sub>pz</sub></b>	15.1, 14.3, 12.9, 12.6 (1:2:2:1)
<b>2CH<sub>2</sub></b>	-11.7, -12.0 ( $^1J_{CH} = 154$ Hz)

Tabla 17. Datos espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  para los complejos **120a** y **121b**.

<b>120a</b>	$\delta$ (J)	multiplicidad	<b>121a</b>	$\delta$ (J)	multiplicidad
<b>Ir-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	7.24( $J_{HH} = 7.7, 1.1$ Hz; He)	dd	<b>Ir-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></b>	7.15 ( $J_{HH} = 7.7$ Hz;Hg )	d
	6.89( $J_{HH} = 7.32$ Hz; Hh)	t		6.49 ( $J_{HH} = 7.2, 2.6$ Hz;Hf )	dd
	6.88( $J_{HH} = 7.9$ Hz; Hf)	d		6.46 (He)	d
	6.75( $J_{HH} = 7.3, 1.1$ Hz; Hg)	t			
<b>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	6.97( $J_{HH} = 8.4, 2.2$ Hz; Hc)	dd	<b>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	6.97 ( $J_{HH} = 8.4, 2.2$ Hz;Hc )	dd
	6.66( $J_{HH} = 8.8, 2.6$ Hz; Hb)	dd		6.66 ( $J_{HH} = 8.8, 2.2$ Hz;Hd )	dd
	6.53( $J_{HH} = 8.4, 2.6$ Hz; Hd)	dd		6.55 ( $J_{HH} = 8.44, 2.6$ Hz;Hb )	dd
	5.97( $J_{HH} = 8.8, 2.5$ Hz; Ha)	dd		5.96 ( $J_{HH} = 2.6, 9.2$ Hz;Ha )	dd
<b>CH<sub>2</sub></b>	6.16	s	<b>CH<sub>2</sub></b>	6.12	s
	5.96	s		5.92	s
<b>CH<sub>pz</sub></b>	5.87, 5.43, 5.39	s	<b>CH<sub>pz</sub></b>	5.86, 5.42, 5.39	s
<b>O-CH</b>	5.21	s	<b>O-CH</b>	5.16	s
<b>6Me<sub>pz</sub></b>	2.48, 2.43, 2.37, 2.29, 1.62, 1.33	6s	<b>OMe</b>	3.65	s
<b>MeC=N</b>	2.05	s	<b>6Me<sub>pz</sub></b>	2.47, 2.42, 2.38, 2.29, 1.66, 1.41	6s
			<b>MeC=N</b>	2.05	s
<b>120b</b>	$\delta$ (J)	multiplicidad	<b>121b</b>	$\delta$ (J)	multiplicidad
<b>Ir-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	7.24( $J_{HH} = 7.3$ Hz; He)	d	<b>Ir-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub></b>	6.46(He)	s
	6.89( $J_{HH} = 6.96$ Hz; Hh)	d		7.15( $J_{HH} = 8.4$ Hz;Hg)	d
	6.88 ( $J_{HH} = 7.3$ Hz; Hf)	t		6.47(Hf)	d
	6.74( $J_{HH} = 7.3$ Hz; Hg)	t			
<b>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	6.49(Hc,d)	s	<b>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	6.50 (Hc,Hd)	s
	6.18( $J_{HH} = 9.16$ Hz; Hb)	d		6.18( $J_{HH} = 9.16$ Hz;Ha )	d
	5.93(Ha)	d		5.90( $J_{HH} = 9.16$ Hz;Hb )	d
<b>CH<sub>2</sub></b>	6.10	s	<b>CH<sub>2</sub></b>	6.07	s
	5.96	s		5.87	s
<b>CH<sub>pz</sub></b>	5.87, 5.42, 5.36	s	<b>CH<sub>pz</sub></b>	5.86, 5.42, 5.36	s
<b>O-CH</b>	5.21	s	<b>O-CH</b>	5.16	s
<b>O-Me</b>	3.65	s	<b>2 OMe</b>	3.66, 3.65	s
<b>6Me<sub>pz</sub></b>	2.48, 2.43, 2.36, 2.28, 1.60, 1.34	6s	<b>6Me<sub>pz</sub></b>	2.48, 2.42, 2.37, 2.29, 1.64, 1.40	6s
<b>MeC=N</b>	2.06	s	<b>MeC=N</b>	2.06	s

**Tabla 18.** Datos espectroscópicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para los complejos **120a** y **121b**.

<b>120a</b>	$\delta$	<b>121a</b>	$\delta$
<b>C=N</b>	175.4	<b>C=N</b>	175.4
<b>Ir-C</b>	160.8	<b>Ir-C</b>	155.1
<b>C<sub>q</sub>pz</b>	152.0,151.8,150.6,143.9,143.4,142.7	<b>C<sub>q</sub>pz</b>	151.7,151.6,150.7,143.8,143.3,142.7
<b>C-N</b>	151.1	<b>C-N</b>	153.3
<b>C=CH<sub>2</sub></b>	150.7	<b>C=CH<sub>2</sub></b>	152.1
<b>C-(CH)O</b>	141.4	<b>C-(CH)O</b>	150.4
<b>CH-IrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	138.9,122.9,122.6,118.5	<b>C-OMe</b>	142.5
<b>C-Cl</b>	132.2	<b>C-Cl</b>	132.1
<b>CH-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	127.6,127.4,125.9,125.0	<b>CH-IrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub></b>	124.1,118.5,108.4
<b>CH<sub>2</sub></b>	121.8	<b>CH, N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	128.3,128.2,126.6,124.1
<b>CH<sub>pz</sub></b>	108.6,106.9,105.2	<b>CH<sub>2</sub></b>	121.3
<b>O-CH</b>	89.7	<b>CH<sub>pz</sub></b>	107.8,107.6,106.1
<b>Me-C=N</b>	23.7	<b>O-CH</b>	88.1
<b>Me<sub>pz</sub></b>	18.6,13.0,12.9,12.8,12.5,12.1	<b>OMe</b>	55.4
		<b>Me-C=N</b>	23.0
		<b>Me<sub>pz</sub></b>	18.7,13.0,12.9,12.7,12.4,12.1
<b>120b</b>	$\delta$	<b>121b</b>	$\delta$
<b>C=N</b>	174.2	<b>C=N</b>	174.4
<b>C-N</b>	157.9	<b>C-N</b>	157.9
<b>Ir-C</b>	160.84	<b>Ir-C</b>	155.1
<b>C-C(H)O</b>	145.7	<b>C-C(H)O</b>	153.5
<b>C<sub>q</sub>pz</b>	151.9,151.8,151.7,143.4,143.2,142.5	<b>C<sub>q</sub>pz</b>	152.1,151.8,150.6,143.5,143.2,142.5
<b>C=CH<sub>2</sub></b>	150.8	<b>C=CH<sub>2</sub></b>	151.9
<b>C-OMe</b>	141.6	<b>C-OMe</b>	145.6,143.1
<b>CH-IrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	138.8,122.7,122.4,118.3	<b>CH-IrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	124.0,118.5,108.3
<b>CH-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	128.3,123.8,113.0,111.8	<b>CH-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>	128.3,123.8,113.1,11.9
<b>CH<sub>2</sub></b>	120.9	<b>CH<sub>2</sub></b>	120.7
<b>CH<sub>pz</sub></b>	107.8,107.5,105.9	<b>CH<sub>pz</sub></b>	107.9,107.5,106.0
<b>O-CH</b>	88.9	<b>O-CH</b>	88.0
<b>O-Me</b>	55.6	<b>O-Me</b>	55.6,55.5
<b>Me-C=N</b>	23.2	<b>Me-C=N</b>	23.2
<b>Me<sub>pz</sub></b>	18.3,12.9,12.8,12.7,12.4,11.9	<b>Me<sub>pz</sub></b>	18.5,13.0,12.9,12.8,12.5,12.2

Tabla 19. Datos cristalográficos para los compuestos **120a** y **120b**.

Compuesto	120a	120b
Fórmula	C <sub>33</sub> H <sub>38</sub> BCl <sub>3</sub> IrN <sub>7</sub> O	C <sub>35</sub> H <sub>45</sub> BIrN <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
PM(g/mol)	858.06	814.79
Color	Rojo	Rojo
Tamaño	0.19x0.16x0.07	0.57x0.40x0.32
Grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	11.3259(12)	9.707(7)
<i>b</i> , Å	21.219(2)	26.84(3)
<i>c</i> , Å	15.0905(16)	14.283(7)
$\alpha$ , (°)	90	90
$\beta$	100.147(2)	107.93(2)
$\gamma$	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3569.9(7)	3540(5)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.57	1.53
$\Lambda(\text{Mo K}\alpha)$ , Å	0.71073	0.71073
<b>Colección de datos</b>		
<i>M</i> , mm <sup>-1</sup>	4.0	3.8
T(K)	293(2)	293(2)
Intervalo de $2\theta$ (°)	3.34-37.36	1.52-26.02
Reflexiones colectadas	10625	23256
Reflexiones únicas	2741 ( $R_{\text{int}} = 0.0894$ )	6940
Datos/Restricciones/Parámetros	419/0	429/0
$R1^a$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	4.5	3.5
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	11.1	7.8
$S^c$ (todos los datos)	0.962	1.01

$$^a R1(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR2(F^2) = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

<sup>c</sup>GOF =  $S = \left\{ \frac{\sum [(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)} \right\}^{1/2}$ , donde *n* es el número de reflexiones y *p* es el número de parámetros refinados.

## APÉNDICE B

Tabla 20. Datos cristalográficos para los compuestos 193a.

Compuesto	193a
Fórmula	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S
PM(g/mol)	334.366
Color	Gris
Grupo espacial	Ortorómbico
<i>a</i> , Å	5.401(2)
<i>b</i> , Å	15.836(6)
<i>c</i> , Å	18.669(7)
$\alpha$ , (°)	90
$\beta$	90
$\gamma$	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1596.7(10)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.391
<b>Colección de datos</b>	
<i>M</i> , mm <sup>-1</sup>	0.216
T(°K)	293(2)
Intervalo de 2 $\theta$ (°)	1.69-25.03
Reflexiones colectadas	9802
Reflexiones únicas	2817 ( $R_{\text{int}} = 0.1831$ )
Datos/Restricciones/Parámetros	2817/0
R1 <sup>a</sup> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0571,0.1146
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.1427,0.1511

**Tabla 21.** Coordenadas atómicas(x  $10^4$ ) y parámetros de desplazamientos isotrópicos ( $\text{\AA} \times 10^3$ ) para **193a**.

	x	y	z	U(eq)
O(2)	-4998(9)	-2196(3)	5976(3)	85(2)
S(1)	2412(3)	-1382(1)	7722(1)	64(1)
N(2)	-1082(10)	-637(3)	6835(3)	57(1)
N(1)	1605(9)	207(3)	7491(3)	56(1)
C(8)	-1891(11)	-1449(4)	6685(3)	58(2)
C(13)	545(11)	990(3)	7161(3)	60(2)
C(9)	-3831(12)	-1436(4)	6154(3)	64(2)
C(1)	3525(12)	182(4)	7973(3)	53(2)
C(6)	4316(12)	-644(4)	8150(3)	58(2)
C(5)	6266(12)	-791(4)	8608(3)	67(2)
C(14)	1945(11)	1257(3)	6496(3)	54(2)
C(18)	2535(15)	1203(4)	5218(3)	66(2)
C(15)	4019(13)	1780(4)	6516(4)	69(2)
C(2)	4799(13)	858(4)	8288(3)	67(2)
C(4)	7521(15)	-123(4)	8895(3)	76(2)
C(11)	-6803(15)	-1171(4)	5329(4)	95(3)
C(10)	-4931(13)	-785(4)	5759(4)	79(2)
C(16)	5352(13)	2003(4)	5923(4)	68(2)
C(12)	-6770(14)	-2003(5)	5483(4)	92(2)
C(17)	4560(14)	1710(4)	5270(4)	66(2)
C(19)	1224(13)	982(3)	5821(3)	69(2)
C(3)	6732(13)	701(5)	8740(3)	81(2)
O(1)	-1158(8)	-2109(2)	6966(2)	78(1)
C(7)	722(12)	-568(4)	7286(3)	55(2)

**Tabla 22.** Distancia de enlace ( $\text{\AA}$ ) **193a**.

O(2)-C(12)	1.362(7)
O(2)-C(9)	1.399(7)
S(1)-C(6)	1.750(6)
S(1)-C(7)	1.777(6)
N(2)-C(7)	1.292(7)
N(2)-C(8)	1.386(7)
N(1)-C(7)	1.371(7)
N(1)-C(1)	1.373(6)
N(1)-C(13)	1.499(6)
C(8)-O(1)	1.234(6)
C(8)-C(9)	1.442(8)
C(13)-C(14)	1.513(7)
C(9)-C(10)	1.399(8)
C(1)-C(2)	1.402(8)
C(1)-C(6)	1.416(7)
C(6)-C(5)	1.376(8)
C(5)-C(4)	1.366(8)
C(14)-C(19)	1.391(7)
C(14)-C(15)	1.393(8)

C(18)-C(17)	1.360(8)
C(18)-C(19)	1.375(8)
C(15)-C(16)	1.366(8)
C(2)-C(3)	1.365(8)
C(4)-C(3)	1.403(8)
C(11)-C(12)	1.349(9)
C(11)-C(10)	1.429(9)
C(16)-C(17)	1.373(8)

**Tabla 23.** Ángulos (°) para **193a**.

C(12)-O(2)-C(9)	106.5(5)
C(6)-S(1)-C(7)	91.5(3)
C(7)-N(2)-C(8)	116.6(8)
C(7)-N(1)-C(1)	114.8(5)
C(7)-N(1)-C(13)	119.6(5)
C(1)-N(1)-C(13)	125.5(5)
O(1)-C(8)-N(2)	126.7(5)
O(1)-C(8)-C(9)	122.5(6)
N(2)-C(8)-C(9)	110.8(6)
N(1)-C(13)-C(14)	112.2(4)
O(2)-C(9)-C(10)	108.5(6)
O(2)-C(9)-C(8)	118.6(6)
C(10)-C(9)-C(8)	133.0(6)
N(1)-C(1)-C(2)	128.6(6)
N(1)-C(1)-C(6)	114.1(6)
C(2)-C(1)-C(6)	117.3(6)
C(5)-C(6)-C(1)	122.2(6)
C(5)-C(6)-S(1)	128.4(5)
C(1)-C(6)-S(1)	109.4(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(6)
C(19)-C(14)-C(15)	115.8(6)
C(19)-C(14)-C(13)	121.1(6)
C(15)-C(14)-C(13)	123.1(6)
C(17)-C(18)-C(19)	120.4(6)
C(16)-C(15)-C(14)	123.8(6)
C(3)-C(2)-C(1)	119.8(6)
C(5)-C(4)-C(3)	119.3(7)
C(12)-C(11)-C(10)	106.7(7)
C(9)-C(10)-C(11)	106.4(6)
C(15)-C(16)-C(17)	117.9(7)
C(11)-C(12)-O(2)	111.9(7)
C(18)-C(17)-C(16)	120.9(6)
C(18)-C(19)-C(14)	121.2(6)
C(2)-C(3)-C(4)	121.9(7)
N(2)-C(7)-N(1)	121.3(5)
N(2)-C(7)-S(1)	128.7(5)
N(1)-C(7)-S(1)	110.0(5)



**Tabla 24.** Parámetros de desplazamientos anisotrópicos( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para **193a**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(2)	97(4)	59(3)	100(4)	-3(3)	-9(3)	-5(3)
S(1)	78(1)	48(1)	66(1)	12(1)	5(1)	7(1)
N(2)	69(4)	42(3)	59(3)	4(3)	5(3)	-1(3)
N(1)	72(4)	44(3)	53(3)	3(2)	2(3)	1(3)
C(8)	68(5)	60(4)	47(3)	2(3)	-1(3)	-5(4)
C(13)	73(5)	34(3)	72(4)	2(3)	-6(4)	13(3)
C(9)	74(4)	46(4)	70(4)	1(4)	20(4)	-8(4)
C(1)	66(4)	51(4)	43(3)	1(3)	7(4)	-2(3)
C(6)	66(5)	59(4)	47(4)	14(3)	4(4)	3(4)
C(5)	75(5)	63(4)	62(4)	-2(4)	4(4)	-5(4)
C(14)	66(5)	34(3)	62(4)	9(3)	4(4)	7(3)
C(18)	93(5)	61(4)	45(4)	2(3)	1(4)	13(5)
C(15)	94(6)	47(4)	66(5)	-1(3)	-15(4)	-3(4)
C(2)	92(6)	55(4)	54(4)	-1(3)	5(4)	3(4)
C(4)	77(5)	88(5)	64(4)	20(4)	-5(4)	11(5)
C(11)	120(8)	75(5)	89(5)	16(4)	-10(6)	11(5)
C(10)	80(5)	71(5)	86(5)	9(4)	-18(4)	-4(4)
C(16)	75(5)	65(4)	63(5)	10(4)	-1(4)	-6(4)
C(12)	78(6)	106(7)	92(6)	-18(5)	-21(5)	-10(5)
C(17)	77(5)	59(4)	61(5)	13(4)	11(4)	11(4)
C(19)	79(5)	50(4)	79(5)	0(4)	-23(4)	-2(3)
C(3)	90(6)	97(6)	57(4)	-21(4)	-3(4)	-12(5)
O(1)	102(3)	45(2)	85(3)	17(2)	-17(3)	5(3)
C(7)	66(5)	50(4)	49(4)	6(3)	9(4)	11(3)

**Tabla 25.** Coordenadas de hidrógeno ( $\times 10^{-4}$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ( $\text{Å} \times 10^{-3}$ ) para **193a**.

	x	y	z	U(eq)
H(13A)	594	1445	7509	72
H(13B)	-1174	890	7037	72
H(5)	6725	-1341	8722	80
H(18)	2035	1005	4772	80
H(15)	4526	1988	6957	83
H(2)	4329	1410	8190	80
H(4)	8884	-213	9190	92
H(11)	-7843	-901	5004	113
H(10)	-4525	-215	5774	94
H(16)	6751	2342	5961	81
H(12)	-7829	-2398	5278	111
H(17)	5419	1861	4858	79
H(19)	-171	641	5776	83
H(3)	7549	1154	8952	98