



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

## **COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON LIGANTES CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS. APLICACIONES EN CATALISIS**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:  
**Q. MOISES SABINO MORALES ESPINOSA**

TUTOR  
DR. DAVID MORALES MORALES  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., DICIEMBRE 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens</b>	<b>Facultad de Química, UNAM</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dra. Larissa Alexandrova</b>	<b>Instituto de Inv. en Materiales, UNAM</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Noé Zuñiga Villarreal</b>	<b>Instituto de Química</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dra. Virginia Montiel Palma</b>	<b>UAEMorelos</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Dr. José Ivan Castillo Pérez</b>	<b>Instituto de Química, UNAM</b>

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

**Laboratorio de Química Inorgánica 3, Instituto de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, circuito exterior s/n, 04510 Coyoacán, México, D.F.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Dr. David Morales Morales**

## **SUSTENTANTE:**

**Moisés Sabino Morales Espinosa**

*“Nunca consideres el estudio como una obligación,  
Sino como una oportunidad para penetrar en el bello  
Y maravilloso mundo del saber.”*

*Albert Einstein (1879-1955)*

**A MIS PADRES, HERMANOS Y AMIGOS  
POR SU PACIENCIA, CARIÑO Y APOYO.**

## AGRADECIMIENTOS

*A mis padres, María del Carmen Espinosa Chavarría y Julián Morales Valerio. Por su amor, por todo su apoyo durante mi estancia en la Maestría, por motivarme a seguir adelante, por su comprensión, paciencia y grandes consejos. Muchas gracias. Los amo mucho.*

*A mis hermanos Valeria del Carmen y Jesús Antonio. A mí cuñada Viri y mi sobrino Dorian. Por estar a mi lado todos estos años, por compartir buenos momentos, gracias por su cariño, compañía y amor. Los amo.*

*A mis primos Memo y Cesar. Por su compañía, por las innumerables experiencias y por los juegos de futbol, gracias.*

*A mi tía Teresa Espinosa. Gracias por tantas pláticas de aliento, por los grandes consejos y por compartir tus experiencias.*

*A toda mi familia. Todos han contribuido de forma importante en mi formación profesional y como persona. Su alegría, su confianza, sus ánimos, por toda su ayuda y por el buen ambiente en las reuniones, gracias por ser excelentes personas.*

*A mis amigos de “La Bandota”. Renesme, Beto “japo”, Luis ángel, Liliana, Moni, Nadia, José, Vilmita, Ale, Alan, Sergio, Filio, Jaime, Octavio, Nidia, Blanca, Darío, Jaz y Liz, que han sido una parte importante en mi vida, que a lo largo de este tiempo se han convertido en mi segunda familia, gracias por todos esos momentos de fiesta, festejos de cumpleaños, intercambios, viajes. Por todo el camino que nos queda por recorrer, ¡Salud!*

*A Esmeralda Valerio. Por ser una gran amiga y una gran persona, por toda la confianza que me has brindado, por los buenos momentos, por las pláticas de aliento y apoyo en momentos malos. Muchas gracias.*

*A Laura Adriana Prado Guerrero. Gracias por tu amistad y compañía, por las pláticas tan amenas y divertidas, por la forma tan peculiar de demostrar cariño. Por tu ayuda y el ambiente agradable que ponías en el laboratorio, muchas gracias*

*Al “grupo de rueda” y a mis amigos de baile. Que se han convertido en una parte importante en este camino llamado “vida”, todos han sido personas fantásticas, Manuel, Nidia, Sairi, Felipe, Walita, Karen, Dafne, Quique, Maritza, Danny, Pilar, Tzitzí, Alfred, Yanin, Mauricio, Carmin, Aron y Pianuchis. Gracias por brindarme su amistad, confianza y por esos ratos agradables de baile.*

*A Grisel Peñaloza. En el inicio y en el cierre de este nuevo ciclo me has apoyado mucho, gracias por alimentarme, por tus consejos, tu amistad, tu cariño y gracias por confiar en mí.*

*A carolina “Pollita”. Gracias por tu apoyo, amistad y cariño, por los desvelos de pláticas tan divertidas, por tus consejo tan positivos que me animaron en momentos difíciles, pero sobre todo gracias por escucharme.*

*Al Instituto de Química. Por la oportunidad que me ha brindado para desarrollarme como profesional y a todos los profesores e investigadores que lo conforman.*

*Al Dr. David Morales Morales. Por darme la oportunidad de realizar mi proyecto de maestría junto a su grupo de trabajo, por el apoyo que me ha brindado, por la confianza y conocimientos, gracias.*

*A todo el grupo de trabajo del Laboratorio de Química Inorgánica 3 del I.Q. Por toda la ayuda que me han brindado. Gracias a Marco “Toluco”, Fany, Robert, “Happy”, Kikin, Toño, Lucero, Marín, Lore, Itzel, Jair, Jorge. Por sus consejos, por el buen ambiente y su amistad, gracias.*

*Al Dr. Hugo Valdés. Por todos sus consejos, su asesoría y apoyo, muchas gracias.*

*Al posgrado de Doctorado y Maestría en Ciencias Química. Por la oportunidad de pertenecer al programa para crecer mejor como Químico, gracias.*

*A mis jurado, Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens, Dra. Larissa Alexandrova, Dra. Virginia Moniel Palma, Dr. Noé Zuñiga Villarreal y Dr. José Ivan Castillo Perez, por sus consejos, apoyo y paciencia, muchas gracias.*

*Al equipo técnico del Instituto de Química, UNAM; Q. Eréndira García-Ríos, a la M en C. Lucero Mayra Ríos Ruiz y a la M en C. Lucia del Carmen Márquez Alonso por los análisis de espectrometría de masas ESI-MS, a la Q. Roció Patiño-Maya por los análisis de IR, al I. Q. Luis Velasco Ibarra y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores por los análisis de espectrometría de masas IE-MS y FAB-MS, y a la Q. María de la Paz Orta Pérez y a la M en C. Alejandra Núñez Pineda (CCIQS) por los análisis elementales.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Por el financiamiento otorgado por medio del programa de posgrado Doctorado y Maestría en Ciencias Químicas para el desarrollo del proyecto.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México-Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-DGAPA-UNAM) por el financiamiento a través del proyecto **IN201711-3 e IN213214-3** y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento a través del proyecto **CB2010/154732**.*



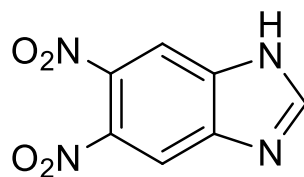
## Índice general

<b>Lista de compuesto</b> .....	XI
<b>Abreviaturas</b> .....	XIV
<b>Índice de esquemas</b> .....	XVI
<b>Índice de tablas</b> .....	XVII
<b>Índice de figuras</b> .....	XVIII
<b>Resumen</b> .....	1
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	2
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b> .....	5
2.1 Ligantes carbeno N-heterocíclicos.....	5
2.2 Estructura y propiedades de los NHC.....	8
2.3 Cuantificación de las propiedades electrónicas de los NHC.....	12
2.4 Aplicaciones de complejos con ligantes NHC.....	14
2.4.1 Complejos con ligantes NHC y su uso en catálisis.....	16
<b>Capítulo 3. Objetivos</b> .....	23
Objetivo General.....	23
Objetivos Particulares.....	23
<b>Capítulo 4. Hipótesis</b> .....	24
<b>Capítulo 5. Resultados</b> .....	25

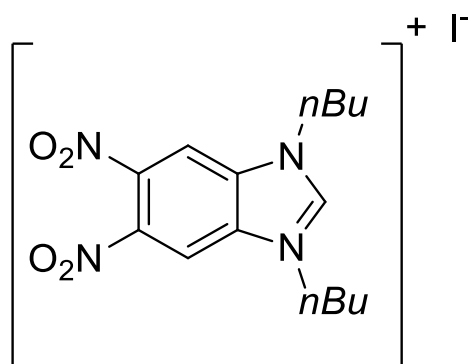
5.1.	Síntesis y caracterización del compuesto <b>4</b> .....	25
5.1.1	Análisis elemental del compuesto <b>4</b> .....	26
5.1.2	Espectro de RMH - <sup>1</sup> H del compuesto <b>4</b> .....	26
5.1.3	Espectro de RMN - <sup>13</sup> C del compuesto <b>4</b> .....	28
5.1.4	Espectrometría de masas del compuesto <b>4</b> .....	29
5.2.	Síntesis y caracterización del compuesto <b>5</b> .....	30
5.2.1	Análisis elemental del compuesto <b>5</b> .....	31
5.2.2.	Espectro de RMN - <sup>1</sup> H del compuesto <b>5</b> .....	31
5.2.3	Espectro de RMN - <sup>13</sup> C del compuesto <b>5</b> .....	33
5.2.4	Espectrometría de masas del compuesto <b>5</b> .....	34
5.3	Síntesis y caracterización del compuesto <b>6</b> .....	35
5.3.1	Análisis elemental del compuesto <b>6</b> .....	35
5.3.2	Espectro de RMN - <sup>1</sup> H del compuesto <b>6</b> .....	36
5.3.3	Espectro de RMN - <sup>13</sup> C del compuesto <b>6</b> .....	37
5.3.4	Espectrometría de masas del compuesto <b>6</b> .....	38
5.4.	Síntesis y caracterización del compuesto <b>7</b> .....	39
5.4.1	Análisis elemental del compuesto <b>7</b> .....	39
5.4.2.	Espectro de RMN - <sup>1</sup> H del compuesto <b>7</b> .....	40
5.4.3.	Espectro de RMN - <sup>13</sup> C del compuesto <b>7</b> .....	41
5.4.4.	Espectrometría de masas del compuesto <b>7</b> .....	42
5.4.5.	Espectroscopía IR del compuesto <b>7</b> .....	43
	<b>Capítulo 6. Evaluación catalítica</b> .....	<b>46</b>

<b>Capítulo 7. Conclusiones</b> .....	49
<b>Capítulo 8. Sección experimental</b> .....	51
8.1. Instrumentación.....	51
8.2. Síntesis de los compuestos <b>4, 5, 6, 7</b> .....	52
8.2.1. Síntesis del compuesto <b>4</b> .....	52
8.2.2. Síntesis del compuesto <b>5</b> .....	52
8.2.3. Síntesis del compuesto <b>6</b> .....	53
8.2.4. Síntesis del compuesto <b>7</b> .....	53
8.3. Actividad catalítica del compuesto <b>5</b> en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.....	53
8.4. Actividad catalítica con diferentes bases para la reacción de oxidación del alcohol bencílico.....	54
8.5. Actividad catalítica con alcoholes bencílicos <i>para</i> sustituidos.....	54
<b>Referencias</b> .....	56

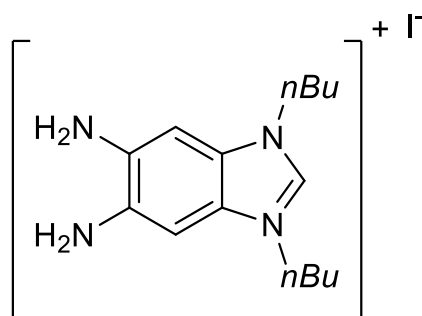
## Lista de compuestos



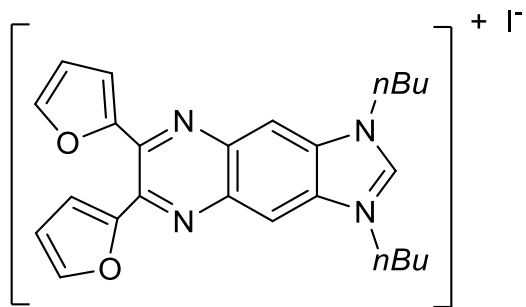
**1**



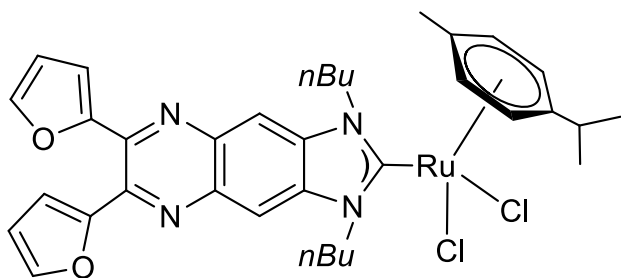
**2**



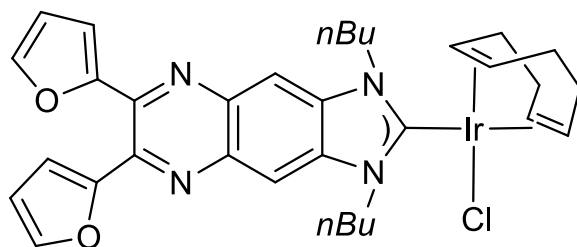
**3**



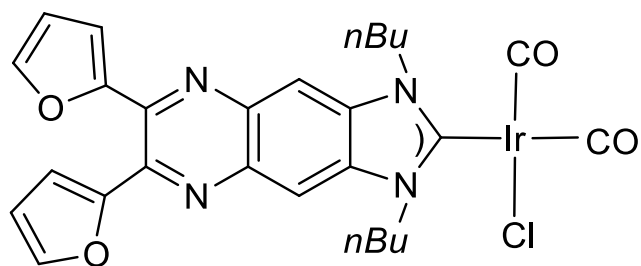
**4**



**5**



**6**



**7**

## Abreviaturas

COD	1,5-Ciclooctadieno
Ad	Adamantilo
MeCN	Acetonitrilo
Å	Angstrom
Ar	Arilo
Bn	Bencilo
FAB <sup>+</sup>	Bombardeo por átomos rápidos ( <i>Fast atom bombardment</i> por sus siglas en inglés)
NHC	Carbeno N-Heterocíclico (Por sus siglas en ingles)
cm	Centímetros
cat.	Catalizador
δ	Desplazamiento Químico
DMF	Dimetil formamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetil sulfóxido deuterado
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
C-C	Enlace carbono-carbono
C-M	Enlace carbeno-metal
EtOH	Etanol
Et	Etilo
eq.	Equivalentes
°C	Grados Celsius
G	Gramo

Ph	Grupo Fenilo
X	Halogenuro
Hz	Hertz
H <sub>2</sub>	Hidrógeno molecular
OH <sup>-</sup>	Ion Hidróxido
L	Ligante neutro
MeOH	Metanol
Me	Metilo
Mes	Mesitileno
mmol	Milimol
mg	Miligramo
μg	Microgramo
ml	Mililitro
μl	Microlitro
Min	Minutos
<i>n</i> Bu	<i>n</i> - butilo
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -propilo
ppm	Partes por millón
p.f.	Punto de fusión
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN- <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
RMN- <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de carbono
m/z	Relación masa/carga
t.a.	Temperatura ambiente
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> - butilo



## Índice de esquemas

<b>Esquema 1.</b> Síntesis del primer carbeno estabilizado por un heteroátomo.....	6
<b>Esquema 2.</b> Síntesis de los primeros complejos metal-NHC, <b>(a)</b> complejo reportado por Wanzlick, <b>(b)</b> Complejo reportado por Öfele.....	6
<b>Esquema 3.</b> Síntesis del primer carbeno NHC libre y estable.....	7
<b>Esquema 4.</b> Comparación de los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación en reacciones de metátesis de olefinas.....	17
<b>Esquema 5.</b> Mecanismo de reacción general de acoplamiento cruzado catalizado por complejos de paladio.....	18
<b>Esquema 6.</b> Reacción de oxidación de alcoholes catalizada por rutenio.....	19
<b>Esquema 7.</b> Ciclo catalítico propuesto por Peris para la oxidación de alcohol bencílico.....	20
<b>Esquema 8.</b> Deshidrogenación de alcoholes bencílicos reportado por Peris.....	21
<b>Esquema 9.</b> Deshidrogenación de alcoholes bencílicos reportado por Hwang.....	22
<b>Esquema 10.</b> Liberación de H <sub>2</sub> a partir de MeOH.....	22
<b>Esquema 11.</b> Síntesis del compuesto <b>4</b> .....	25
<b>Esquema 12.</b> Síntesis del compuesto <b>5</b> .....	30
<b>Esquema 13.</b> Síntesis del compuesto <b>6</b> .....	35
<b>Esquema 14.</b> Síntesis del compuesto <b>7</b> .....	39
<b>Esquema 15.</b> Condiciones de reacción para la oxidación de alcoholes bencílicos <i>para</i> sustituidos.....	46

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Valores correspondientes al análisis elemental del compuesto <b>4</b> .....	26
<b>Tabla 2.</b> Valores correspondientes al análisis elemental del compuesto <b>5</b> .....	31
<b>Tabla 3.</b> Resultados del análisis elemental del compuesto <b>6</b> .....	35
<b>Tabla 4.</b> Valores de análisis elemental del compuesto <b>7</b> .....	39
<b>Tabla 5.</b> Frecuencias de vibraciones $\nu_{CO}$ en complejos NHC y sus valores de TEP....	44
<b>Tabla 6.</b> Rendimientos obtenidos para la oxidación del alcohol bencílico con diferentes bases.....	47
<b>Tabla 7.</b> Rendimientos obtenidos de la oxidación de derivados del alcohol bencílico <i>para</i> sustituidos.....	48

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema general de un carbeno N-Heterocíclico, NHC.....	2
<b>Figura 2.</b> Catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación.....	3
<b>Figura 3.</b> Complejos con ligantes NHC poliaromáticos.....	4
<b>Figura 4.</b> Estados fundamentales de los carbenos libres.....	5
<b>Figura 5.</b> Ejemplo de complejos metal-carbeno de Fischer y Schrock.....	8
<b>Figura 6.</b> Modelo de enlace metal-carbeno.....	9
<b>Figura 7.</b> Estructura electrónica de los NHC, los efectos electroattractor- $\sigma$ y electrodonador- $\pi$ de los átomos de nitrógeno ayudan a estabilizar el carbeno en un estado “singulete”.....	10
<b>Figura 8.</b> Diferentes moléculas de NHC.....	11
<b>Figura 9.</b> Complejos usados para determinar el TEP de ligantes NHC.....	13
<b>Figura 10.</b> Preparación de complejos Ir(NHC)(CO) <sub>2</sub> Cl.....	13
<b>Figura 11.</b> Diferentes aplicaciones de complejos con ligantes NHC.....	14
<b>Figura 12. I)</b> Polímeros organometálicos de Pd y Pt con un ligante bis NHC. <b>II)</b> Compuesto catiónico de Au que puede inducir la apoptosis.....	15
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del compuesto <b>4</b> (300 MHz, t.a. CDCl <sub>3</sub> ).....	27
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del compuesto <b>4</b> (300 MHz, t.a. CDCl <sub>3</sub> ).....	28
<b>Figura 15.</b> Espectro de masas FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>4</b> .....	29
<b>Figura 16.</b> Espectro de RMN - <sup>1</sup> H del compuesto <b>5</b> , (300 MHz, t.a.CDCl <sub>3</sub> ).....	32
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN - <sup>13</sup> C de compuesto <b>5</b> , (300 MHz, t.a.CDCl <sub>3</sub> ).....	33
<b>Figura 18.</b> Espectro de masas FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>5</b> .....	34
<b>Figura 19.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del complejo <b>6</b> (300 MHz, t.a.CDCl <sub>3</sub> ).....	36
<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del compuesto <b>6</b> (300 MHz, t.a, CDCl <sub>3</sub> ).....	37

<b>Figura 21.</b> Espectro de masas FAB <sup>+</sup> del compuesto <b>6</b> .....	38
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del compuesto <b>7</b> (300 MHz, t.a, CDCl <sub>3</sub> ).....	40
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN- <sup>13</sup> C del compuesto <b>7</b> (500 MHz, t.a.CDCl <sub>3</sub> ).....	41
<b>Figura 24.</b> Espectro de masas ESI del compuesto <b>7</b> .....	42
<b>Figura 25.</b> Espectro IR del compuesto <b>7</b> .....	43
<b>Figura 26.</b> Rendimientos obtenidos de la reacción de oxidación de los alcoholes bencílicos <i>para</i> sustituidos.....	48

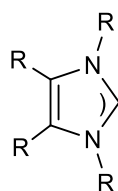
## Resumen

El presente trabajo describe la preparación de una serie de complejos de Ir(I) y Ru(II), con ligantes carbeno N-heterocíclicos (NHC) derivados de 2,3-di(furano-2-yl)quinoxalina. La caracterización de todos los compuestos preparados durante este proyecto se realizó mediante las técnicas espectroscópicas de RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masas ( $\text{FAB}^+$ ) y análisis elemental.

La actividad catalítica del complejo de Ru(II) fue evaluada en la reacción de oxidación de alcoholes bencílicos, obteniendo porcentajes de conversión de moderados a bajos. Además, se estudiaron las propiedades electrónicas del nuevo ligante NHC mediante el parámetro electrónico de Tolman (TEP).

# Capítulo 1. Introducción

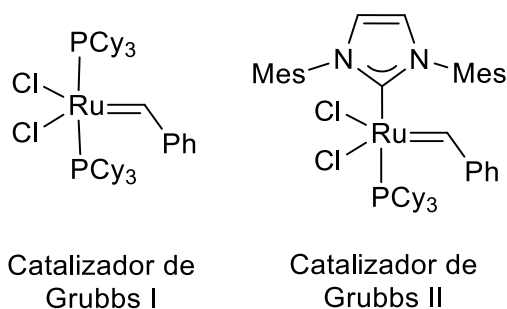
Los carbenos N-heterocíclicos son ligantes muy versátiles desde varios puntos de vista. En primer lugar, sus propiedades electrónicas y estéricas se pueden modular fácilmente mediante los distintos grupos funcionales que se encuentran unidos al heterociclo (**Figura 1**).<sup>1</sup> Actualmente la ruta sintética para la obtención de ligantes NHC es relativamente sencilla y fácilmente alcanzable, lo que ha generado una gran variedad topológica de NHC. En segundo lugar, los NHC también pueden coordinarse a prácticamente todos los metales de transición.<sup>2</sup> Esto ha propiciado que los NHC sean utilizados para aplicaciones muy diversas, las cuales van desde aplicaciones médicas hasta catalíticas,<sup>2,3</sup> siendo esta última el área en donde más se ha explotado el potencial de los NHC. Finalmente, los NHC forman enlaces muy fuertes con la mayoría de los metales de transición, lo que genera centros ricos en electrones y evita la disociación del NHC, todo esto favorece la estabilidad de los complejos, y puede incrementar su actividad catalítica.<sup>4</sup>



R = Alquil, Aril

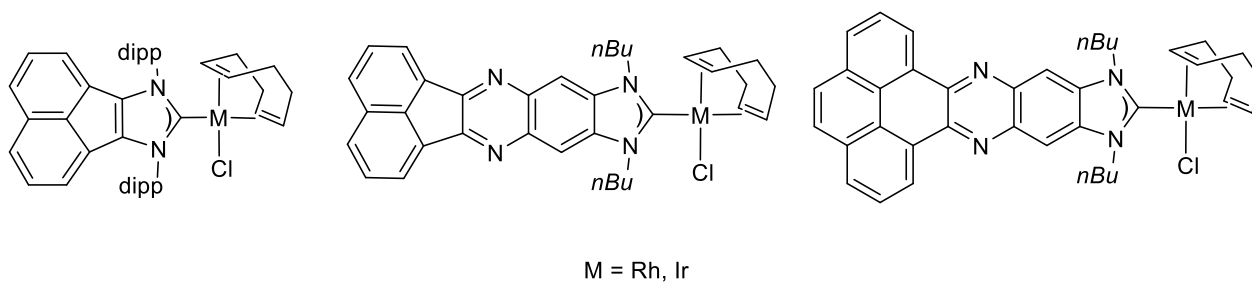
**Figura 1.** Esquema general de un carbeno N-Heterocíclico, NHC. <sup>1</sup>

El primer carbeno fue aislado por Bertrand<sup>5</sup> en 1988, y en 1991 Arduengo<sup>6</sup> reportó la estructura molecular de un NHC libre obtenida mediante difracción de rayos X. Años más tarde, en 1995 Herrmann<sup>1</sup> describió la primera actividad catalítica de un complejo con un ligante NHC. Desde entonces, los NHC han sido empleados para el diseño de catalizadores metálicos altamente eficientes, por ejemplo, los catalizadores de Grubbs de segunda generación incorporan un NHC en lugar de fosfina (**Figura 2**)<sup>7</sup>. Este intercambio de ligante repercute directamente en la actividad catalítica del catalizador, incrementando su eficiencia y selectividad en reacciones de metátesis de olefinas. Además de este ejemplo, los complejos con NHC han sido comúnmente empleados como catalizadores en reacciones de acoplamiento cruzado, (des)hidrogenación, transferencia de hidrógeno, entre otras.<sup>7</sup>



**Figura 2.** Catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación.<sup>7</sup>

Teniendo en cuenta el gran intervalo de aplicaciones de los complejos con NHC, uno de los objetivos de este trabajo es desarrollar una serie de moléculas NHC derivadas de 2,3-di(furano-2-yl)quinoxalina. Recientemente se han descrito una serie de moléculas NHC poliaromáticas (**Figura 3**),<sup>8</sup> los cuales han permitido el estudio del efecto de las interacciones no covalentes en catálisis y de las propiedades electrónicas de los NHC. La influencia de las interacciones no covalentes en las propiedades electrónicas se ha estudiado con ligantes NHC poliaromáticos derivados de quinoxalina.<sup>9</sup>



**Figura 3.** Complejos con ligantes NHC poliaromáticos.<sup>8,9</sup>

De manera relevante, los compuestos derivados de quinoxalina han sido ampliamente usados en el área farmacéutica y para la elaboración de materiales electroluminiscentes. La presencia de los anillos fusionados genera compuestos estables y ricos en electrones.<sup>10</sup>

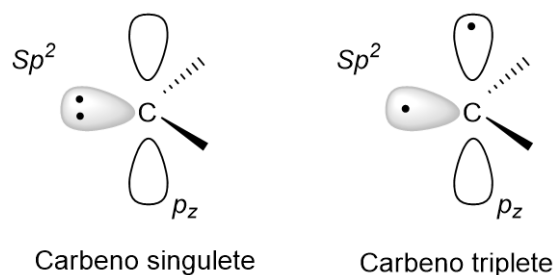
Por todo lo anteriormente mencionado, en esta tesis se describe la síntesis de una serie de complejos de Ir(I) y Ru(II) con ligantes NHC derivados de la 2,3-di(furano-2-yl)quinoxalina. Adicionalmente, se presenta el estudio de las propiedades electrónicas del ligante NHC y la actividad catalítica del complejo de Ru(II).



# Capítulo 2. Antecedentes

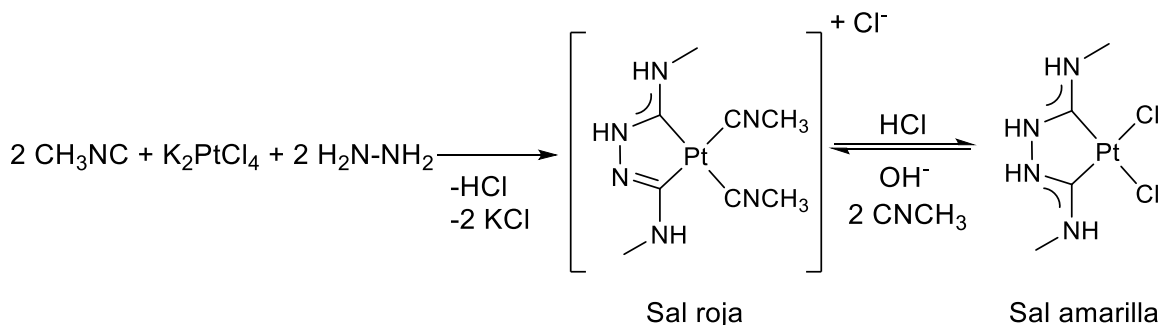
## 2.1. Ligantes carbeno N-heterocíclico

Los carbenos se definen como compuestos neutros que contienen un átomo de carbono divalente, con una capa de valencia de seis electrones, cuyo par de electrones puede tener un estado fundamental “triplete” (espines paralelos) o “singulete” (espines antiparalelos) (**Figura 4**). Su octeto incompleto de electrones convierten a los carbenos en especies muy reactivas y se han considerado como intermediarios de alta reactividad en reacciones orgánicas.<sup>11</sup>



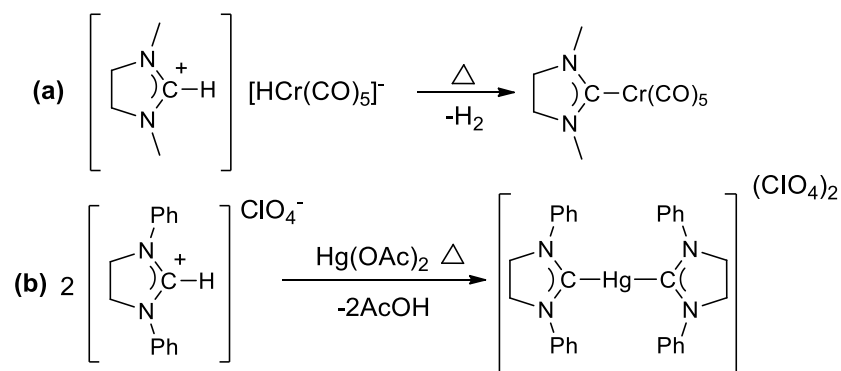
**Figura 4.** Estados fundamentales de los carbenos libres.<sup>11</sup>

En 1915 Chugaev<sup>12</sup> sintetizó el primer complejo con un ligante carbeno estabilizado por un heteroátomo, llamado “sal de Chugaev” (**Esquema 1**). La "sal roja" de Chugaev se sintetizó mediante la reacción de tetraquismetilisocianuro de Pt(II) con hidracina. El tratamiento de la "sal roja" con HCl genera el compuesto que se denominó “sal amarilla”, desafortunadamente en esa época no se contaba con las técnicas espectroscópicas necesarias para demostrar tal hallazgo.<sup>12,13</sup> Las estructuras moleculares de ambas sales se determinaron en 1970 proporcionando evidencia de la formación de complejos de diaminocarbeno. El método de Chugaev se ha usado actualmente para la preparación de una serie de complejos de paladio<sup>14a, b</sup> y platino<sup>14c, d</sup> con ligantes dicarbeno.



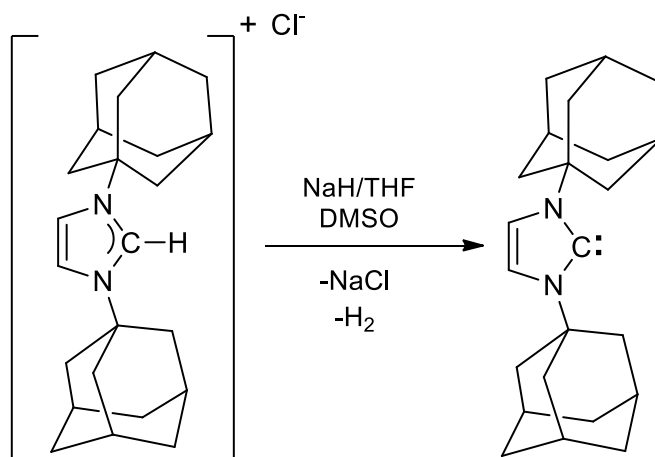
**Esquema 1.** Síntesis del primer carbeno estabilizado por un heteroátomo.<sup>12</sup>

En la década de 1950 los carbenos fueron introducidos por Doering<sup>15</sup> en la química orgánica y más tarde, en 1964 por Fischer<sup>13</sup> en la química organometálica, desde entonces los carbenos han desempeñado un papel importante para el desarrollo de nuevos materiales y catalizadores. Estos estudios inspiraron los trabajos de Wanzlick<sup>16</sup> y Öfele<sup>17</sup> quienes en 1968 reportaron los primeros complejos de Hg y Cr con NHC (**Esquema 2**).



**Esquema 2.** Síntesis de los primeros complejos metal-NHC, **(a)** complejo reportado por Wanzlick, **(b)** Complejo reportado por Öfele.<sup>16,17</sup>

En 1991 Arduengo<sup>6</sup> describió la síntesis del primer carbeno N-heterocíclico libre (**Esquema 3**), el cual es estabilizado gracias a los grupos voluminosos sobre los átomos de nitrógeno que protegen estéricamente al carbeno libre. Esto llevó a una gran cantidad de estudios experimentales y teóricos con nuevos NHC estables, como los imidazolilidenos derivados de imidazoles.

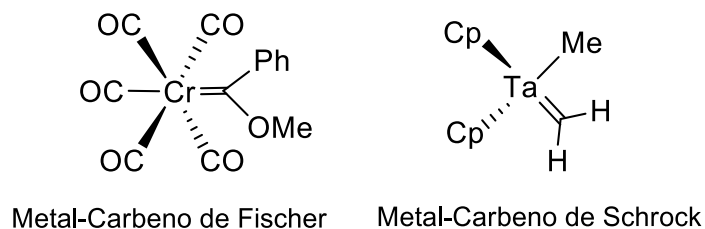


**Esquema 3.** Síntesis del primer carbeno NHC libre y estable.<sup>6</sup>

Desde entonces los NHC han actuado como excelentes ligantes con metales de transición, lo que ha generado múltiples aplicaciones, como por ejemplo en algunas transformaciones catalíticas importantes como lo describen Herrmann<sup>1</sup> y Enders<sup>2</sup> en 1995 y 1996, respectivamente. Describieron las primeras aplicaciones catalíticas de este tipo de complejos, como su aplicación en hidroformilación, hidrogenación, isomerización, síntesis de furano y metátesis de olefinas.

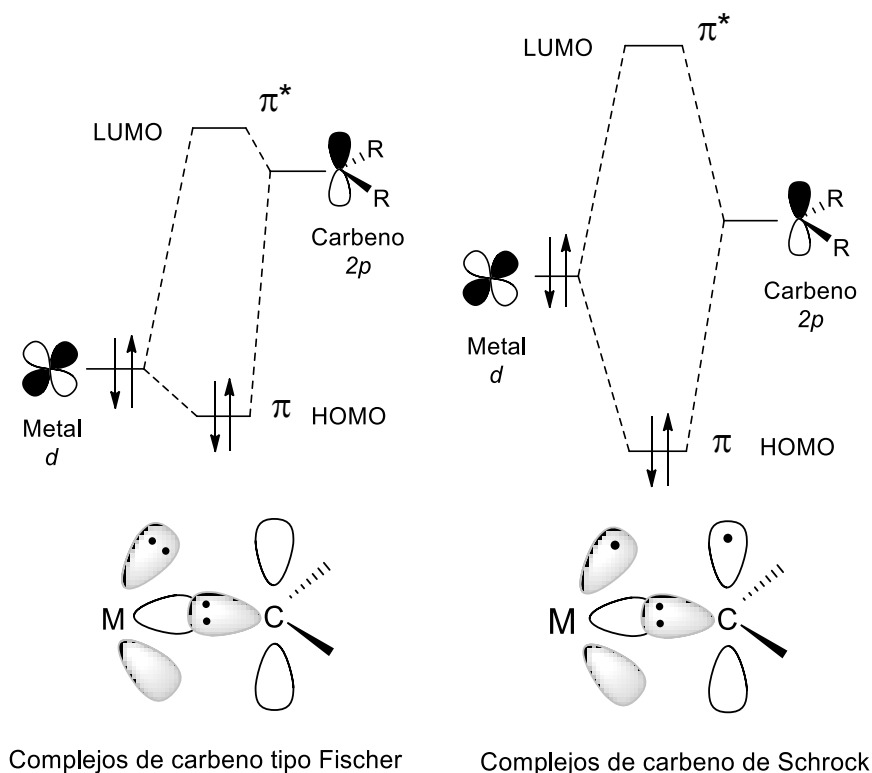
## 2.2. Estructura y propiedades de los NHC

Existen dos tipos de carbenos coordinados a metales; los carbenos tipo Fischer<sup>13</sup> y tipo Schrock.<sup>14</sup> Estructuralmente los carbenos tipo Fischer contienen sustituyentes arilo o heteroátomos (oxígeno, nitrógeno o azufre) que ayudan a estabilizar al carbeno, mientras que los carbenos tipo Schrock son normalmente compuestos deficientes en electrones sin sustituyentes electrodonadores en el carbeno (**Figura 5**).<sup>6</sup> Estas diferencias estructurales, le confieren propiedades químicas únicas a cada uno de los carbenos.



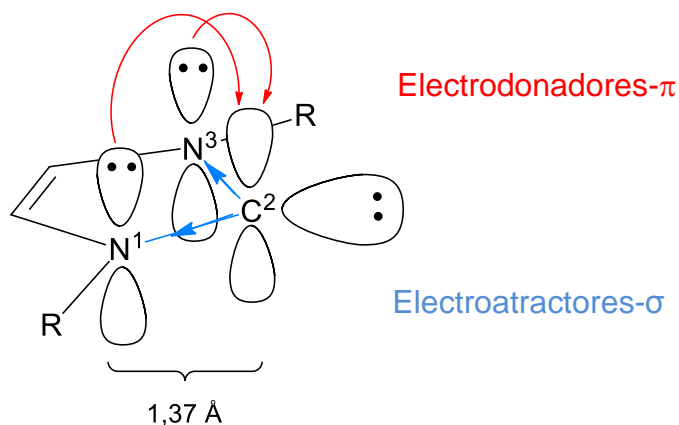
**Figura 5.** Ejemplo de complejos metal-carbeno de Fischer y Schrock.<sup>6</sup>

En ambos casos ocurre la donación  $\sigma$  del carbeno al metal y la retrodonación  $\pi$  de los orbitales  $d$  del metal al orbital  $2p$  del carbono carbénico. En los carbenos de Fischer los orbitales  $d$  son bajos en energía en comparación con los orbitales  $2p$  del carbeno, produciendo una diferencia energética grande, como resultado, el solapamiento entre orbitales es débil y la retrodonación es poco eficiente, haciendo al carbeno susceptible a ataques nucleofílicos.<sup>13,18</sup> Por otro lado, los carbenos de Schrock poseen orbitales  $d$  más altos en energía lo que permite un mejor solapamiento con los orbitales  $2p$  del carbeno. La deficiente retrodonación polariza el enlace  $M^+-C^-$  y le confiere al carbono propiedades nucleofílicas (**Figura 6**).<sup>14, 19</sup>



**Figura 6.** Modelo de enlace metal-carbeno.<sup>18, 19</sup>

Un caso particular de carbeno tipo Fischer son los carbeno N-heterociclicos (NHC). Generalmente, los NHC son resistentes a ataques nucleofílicos o electrofílicos, exhiben una configuración electrónica de estado fundamental “singulete” con el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), actúan como nucleófilos y poseen formalmente una hibridación  $sp^2$  del par de electrones con un orbital  $2p$  desocupado. Al carbono carbénico de los NHC se le nombra como “ $C^2$ ”.<sup>3,20</sup> Los átomos de nitrógeno adyacentes a  $C^2$  actúan como electroattractores- $\sigma$  de forma inductiva y como electrodonadores- $\pi$ , estabilizando la molécula al reducir la energía del orbital  $\sigma$  ocupado y donando densidad electrónica al orbital  $2p$  vacío, tal cual como se puede ver en la **Figura 7**.<sup>4</sup>



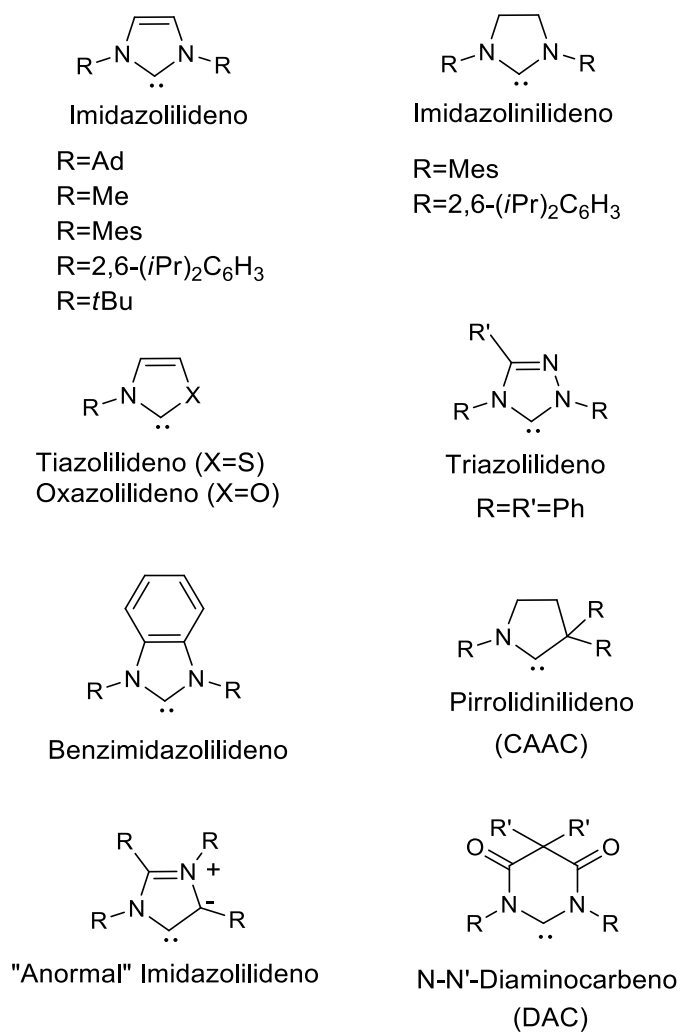
**Figura 7.** Estructura electrónica de los NHC, los efectos electrotractor- $\sigma$  y electrodonador- $\pi$  de los átomos de nitrógeno ayudan a estabilizar el carbeno en un estado “singulete”.<sup>4</sup>

La naturaleza cíclica de los NHC también ayuda a favorecer el estado de “singulete” forzando al carbono  $C^2$  a una disposición más parecida a una hibridación  $sp^2$ . Esta estructura de estado fundamental se refleja en los longitudes de enlace de  $C^2-N$ ; en los NHC esta distancia es de 1.37 Å, mientras que la distancia análoga de su correspondiente sal de azolio es de 1.33 Å. La longitud de enlace de su análogo saturado es ligeramente mayor, siendo de 1.49 Å. Todo lo anterior indica que los enlaces  $C^2-N$  poseen carácter parcial de doble enlace.<sup>4</sup>

Estos principios generales de estabilización se pueden aplicar a todas las clases de NHC, aunque la importancia relativa de cada efecto varía de un compuesto a otro. Los NHC derivados de compuestos heteroaromáticos se estabilizan en mayor grado por el efecto de resonancia. Este efecto se ha calculado al rededor de 25kcal/mol en torno a derivados de imidazol-2-ilidenos<sup>21</sup> lo que permite una menor demanda de volumen estérico proximal en los átomos de nitrógeno y el simple sustituto metilo puede hacer estable al carbeno en disolución evitando la dimerización a su correspondiente olefina.<sup>22</sup>

Sin embargo, hay muchos NHC estables que no se benefician del efecto de resonancia, como los imidazolinilidenos (**Figura 8**) reportados por Arduengo<sup>23</sup> en 1995. Tampoco hay un requisito en los átomos de nitrógeno adyacentes para estabilizar al

carbeno.<sup>24</sup> A lo largo de los años se han descrito NHC que poseen heteroátomos como azufre u oxígeno, inclusive heterociclos que solo contiene un átomo de nitrógeno como los descritos por Bertrand (CAAC's).<sup>25</sup> Los carbenos mesoionicos o 'anormales' (cambio en la posición del átomo carbénico diferente a C<sup>2</sup>) son generalmente más electrodonadores que sus análogos "normales" lo que genera compuestos con propiedades químicas diferentes.<sup>26, 27</sup>



**Figura 8.** Diferentes moléculas de NHC.<sup>23-27</sup>

Los anillos de 5 miembros como los benzimidazolilidenos son la clase más estudiada de NHC, sin embargo, también se han reportado compuestos que contienen tamaños de anillo más pequeños o más grandes, como los N,N'-diaminocarbenos (DACs). Estos últimos ligantes presentan un ángulo más grande de los enlaces N<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>-N<sup>3</sup>, esto provoca que los sustituyentes de los átomos de nitrógeno se encuentren más cerca del carbeno y lo estabilicen más por efecto estérico.<sup>27</sup>

El par de electrones situado en el plano del anillo heterocíclico del NHC hace que estos compuestos sean nucleofílicos, la principal consecuencia de esta característica es que los NHC están propensos a actuar como donantes sigma y pueden unirse a una amplia gama de especies metálicas<sup>28</sup> y no metálicas.<sup>29, 30</sup>

### 2.3. Cuantificación de las propiedades electrónicas de los NHC

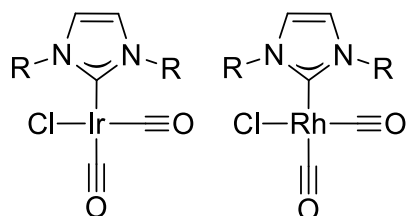
Las propiedades de los NHC se rigen principalmente por la naturaleza del heterociclo y de los sustituyentes en el anillo. La cuantificación de estas propiedades facilita la comparación entre diferentes NHC con otros ligantes como las fosfinas dado que ambos son ligantes neutros donadores  $\sigma$ .<sup>31</sup>

El parámetro electrónico de Tolman (TEP), es el método más utilizado para investigar las propiedades electrónicas de las fosfinas, y también se ha empleado para estudiar las propiedades electrónicas de los NHC. Tolman definió el efecto electrónico como un resultado de la transmisión electrónica a lo largo de enlaces químicos de una molécula.<sup>32</sup> Esta medida tiene como fundamento que el ligante a estudiar actúan como electrodonador, aumenta la retrodonación al orbital de antienlace  $\pi^*$  del CO desde un orbital  $d$  del metal, por lo que la distancia de enlace C-O se alarga y la frecuencia de estiramiento del CO en el IR (2000-2100  $\text{cm}^{-1}$ ) disminuye. Por lo tanto, la frecuencia de vibración del CO puede utilizarse como una medida cuantitativa de la capacidad electrodonadora del ligante a estudiar.<sup>33</sup> Sin embargo, los complejos del tipo  $\text{LNi}(\text{CO})_3$ ,

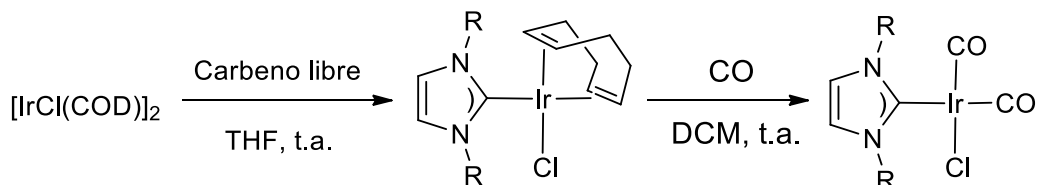


donde L es el ligante a estudiar, son difíciles de preparar, su síntesis requiere de compuestos que son volátiles, pirofóricos y altamente tóxicos. Tomando esto en cuenta, se ha propuesto el uso de complejos de Ir(I) y Rh(I) (**Figura 9**).<sup>34</sup> En este sentido, el uso de complejos del tipo M(NHC)(CO)<sub>2</sub>Cl, (M = Ir, Rh) ha resultado adecuado, fácil de emplear y su síntesis es sencilla (**Figura 10**).<sup>34-38</sup> Con la intención de comparar las propiedades electrónicas de los NHC, Nolan y colaboradores propusieron la **Ecuación 1**,<sup>34-40</sup> la cual se obtiene a partir de una serie de datos de IR de complejos del tipo Ir(NHC)(CO)<sub>2</sub>Cl, estos datos se utilizaron para reevaluar la correlación entre los sistemas de níquel e iridio con un conjunto de NHC representados en la regresión lineal de los valores de IR para sistemas Ir(NHC)(CO)<sub>2</sub>Cl,

$$\text{TEP} = 0.847 * \nu_{\text{CO}}(\text{av.}, \text{Ir}) + 336 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Ecuación 1.}^{34-40.}$$



**Figura 9.** Complejos usados para determinar el TEP de ligantes NHC.<sup>34</sup>

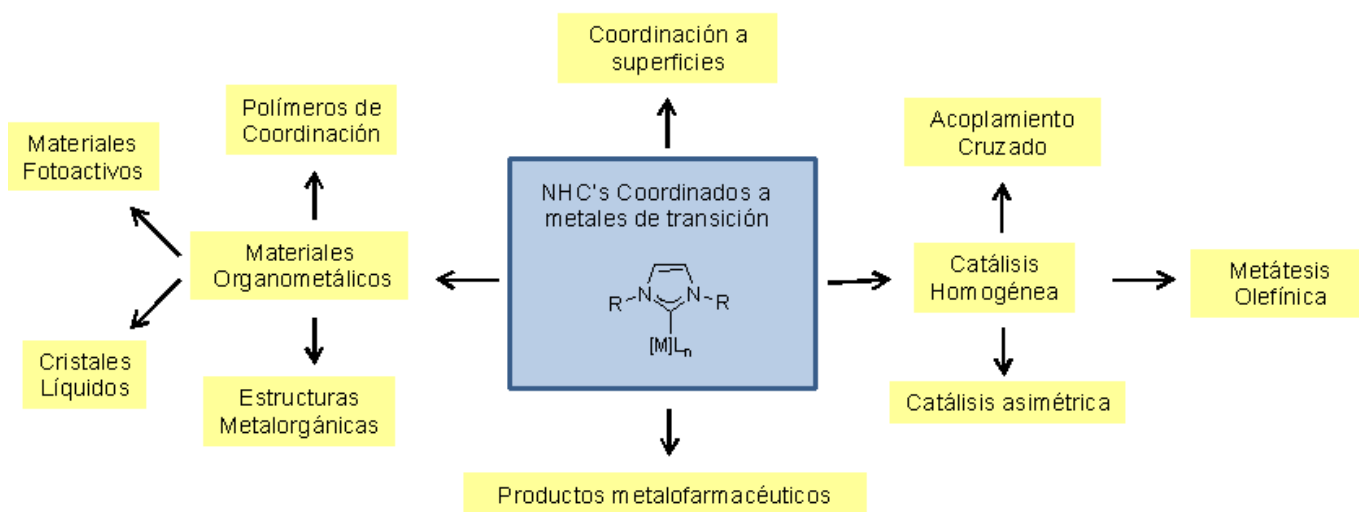


**Figura 10.** Preparación de complejos Ir(NHC)(CO)<sub>2</sub>Cl.<sup>34-38</sup>

En resumen, las propiedades electrónicas de los NHC se pueden describir usando el parámetro electrónico de Tolman (TEP).<sup>41-44</sup> Mientras más electrones done el NHC, el centro metálico se vuelve rico en electrones, aumentando la retrodonación a los ligandos carbonilo y reduciendo así el orden de enlace C-O y la frecuencia de estiramiento en infrarrojo.<sup>32, 33</sup>

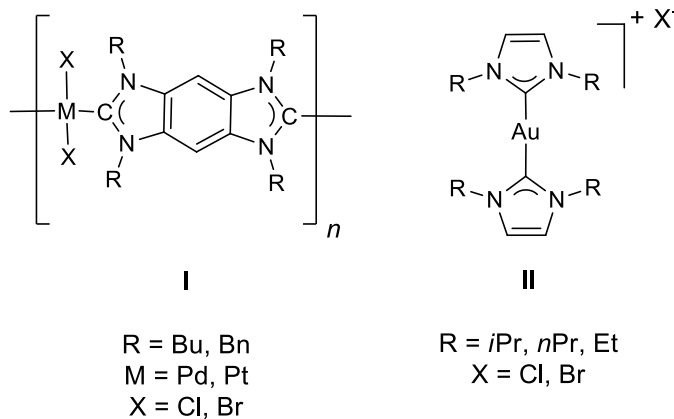
## 2.4 Aplicaciones de complejos con ligantes NHC

Las características atractivas de los complejos con NHC han llevado a desarrollar una amplia gama de aplicaciones diferentes de estos complejos a través de la química de materiales<sup>45-51</sup> y farmacia entre otros (**Figura 11**).<sup>52,53</sup> La alta estabilidad térmica de los complejos NHC y la capacidad de modular sus propiedades estéricas y electrónicas, son propiedades claves para el desarrollo de diversos materiales organometálicos.<sup>47-49</sup>



**Figura 11.** Diferentes aplicaciones de complejos con ligantes NHC.<sup>45-53</sup>

Por ejemplo, usando unidades de bis(NHC) unidas a benceno, Bielawski<sup>50</sup> preparó una serie de polímeros organometálicos de Pd (II) y Pt (II). Los materiales de este tipo son usados como conductores eléctricos por medio de ligantes bis-NHC conjugados que permiten la combinación electrónica entre dos o más centros metálicos. También se han descrito complejos metálicos de transición con NHC que actúan como materiales fotoactivos (**Figura 12 I**).<sup>51</sup>



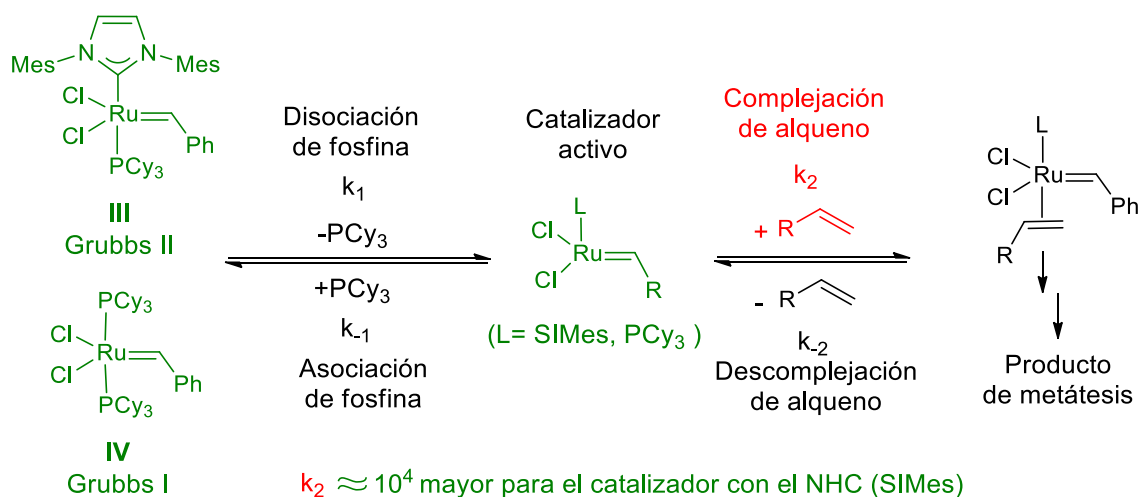
**Figura 12. I)** Polímeros organometálicos de Pd y Pt con un ligante bis NHC. **II)** Compuesto catiónico de Au que puede inducir la apoptosis.<sup>51-53</sup>

Existen investigaciones que se han centrado en aplicaciones medicinales, por ejemplo complejos de Ag(I) o Au(I) con NHC que muestran una excelente actividad como agentes antibacterianos y anticancerígenos respectivamente.<sup>52</sup> Complejos NHC derivados de oro han demostrado ser prometedores como fármacos anticancerígenos. Para estos sistemas, la capacidad de afinar la lipofilia de los complejos mediante la modificación de los sustituyentes en el nitrógeno del NHC es crucial, debido a que la actividad anticancerígena depende en gran medida de la penetración a través de la membrana mitocondrial. Los complejos catiónicos de Au(I) demostraron inducir la apoptosis mediante la Inhibición selectiva de la selenoenzima tioredoxin reductasa, que se sobre expresa en muchos cánceres humanos (**Figura 12 II**).<sup>53</sup>

### 2.4.1. Complejos con ligantes NHC y su uso en catálisis.

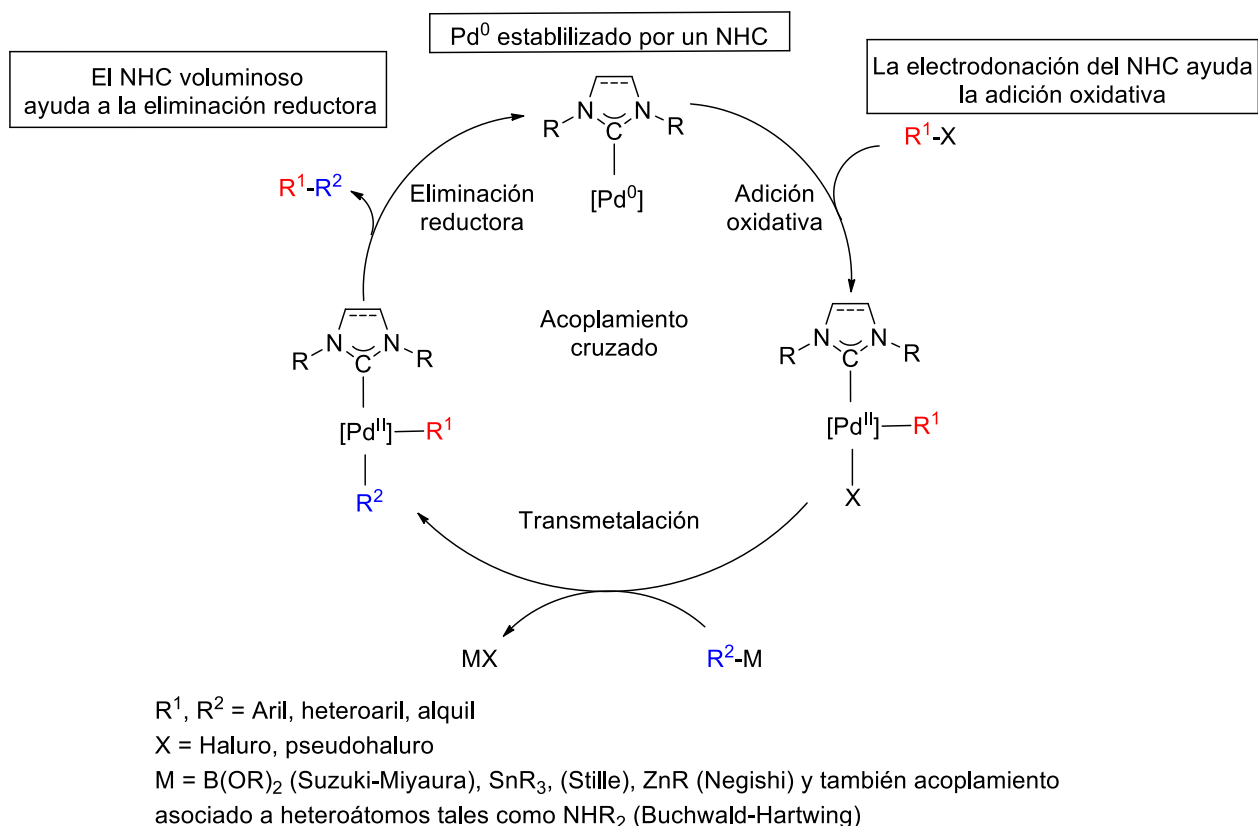
La aplicación de los complejos con ligantes NHC más estudiada es, sin lugar a dudas, en el área de la catálisis. Herrmann<sup>54</sup> demostró en 1995 que los complejos de Pd con NHC son capaces de catalizar la reacción de Mizoroki-Heck. Desde entonces los complejos con ligantes NHC han tenido una gran aplicación en catálisis. Algunas de las transformaciones más recientes e importantes de los complejos NHC es la generación de catalizadores para las reacciones de hidrogenación y transferencia de hidrógeno,<sup>55, 56</sup> y la hidrosililación<sup>57</sup> catalizada por Rh y Pt. Las dos clases de reacciones catalíticas más estudiadas son el acoplamiento cruzado (catalizado por paladio)<sup>58-61</sup> y la metátesis de olefina (catalizada por rutenio).<sup>62</sup>

Gran parte del éxito de los complejos NHC se debe a la fuerte unión NHC y el metal, lo que genera catalizadores altamente estables. La posibilidad de modular las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes NHC también ha permitido la obtención de una gran variedad de aplicaciones catalíticas de los complejos con NHC, por ejemplo, los catalizadores de Grubbs. La primera generación de catalizadores incorpora dos ligantes de fosfinas en posición trans, ambos ligantes buenos aceptores  $\pi$ , mientras que la segunda generación un ligante fosfina fue sustituido por un NHC, que es mejor donador  $\sigma$ , lo que generó un complejo con una mejor estabilidad térmica y mayor actividad catalítica (**Esquema 4**).<sup>7,62</sup> La diferencia en la actividad de estos catalizadores se debe a la mayor estabilidad del catalizador con el NHC que permanece catalíticamente activo a menor cantidad. Otra diferencia es la afinidad del alqueno a unirse a las respectivas especies catalíticas activas, formadas por la disociación de PCy<sub>3</sub>. La unión del alqueno es 10<sup>4</sup> veces más favorable para el centro de rutenio estabilizado con NHC más rico en electrones que para el coordinado con fosfinas.<sup>63, 64</sup>



**Esquema 4.** Comparación de los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación en reacciones de metátesis de olefinas.<sup>7, 62-64</sup>

Del mismo modo, los complejos con ligantes NHC han sido empleados en reacciones de acoplamiento cruzado. El ciclo catalítico empieza con una reacción de adición oxidativa, la cual es favorecida por centros metálicos ricos en electrones como los NHC.<sup>58</sup> Generalmente el ciclo de reacción continúa con una reacción de transmetalación, para posteriormente llevar a cabo una eliminación reductora, regenerando el catalizador y liberando del producto. Este último paso puede acelerarse por medio de ligantes voluminosos. En el caso de los NHC los sustituyentes voluminosos en los nitrógenos pueden acelerar el último paso en el ciclo (**Esquema 5**).<sup>59-61</sup>

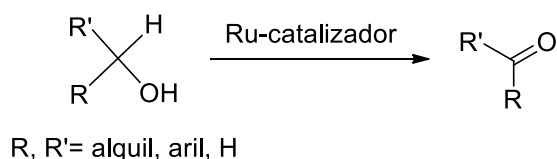


**Esquema 5.** Mecanismo de reacción general de acoplamiento cruzado catalizado por complejos de paladio.<sup>58-61</sup>

La simplicidad operativa y la versatilidad de la síntesis de los NHC es también un factor importante en su éxito como ligantes en catálisis homogénea. Con la modificación de los grupos funcionales unidos al NHC, se permite el desarrollo de derivados solubles en agua<sup>7, 61</sup> que aumentan el atractivo de las reacciones de catálisis. Otra área creciente de investigación implica el uso de complejos quirales NHC para catálisis asimétrica en la metátesis de olefinas o en la metátesis cruzada.<sup>62</sup>

La oxidación o deshidrogenación de alcoholes a aldehídos y cetonas es una reacción importante en síntesis orgánica.<sup>65</sup> Normalmente se requieren uno o más agentes oxidantes que a menudo son peligrosos y tóxicos.<sup>66</sup> Por ello el desarrollo de nuevos procesos oxidativos sigue siendo atractivo a pesar de la disponibilidad de numerosos agentes oxidantes orgánicos e inorgánicos.<sup>67-69</sup> La deshidrogenación suele requerir grandes presiones con altas temperaturas que consumen mucha energía y normalmente tienen baja selectividad. Es de gran importancia desarrollar procesos que tengan lugar en condiciones más suaves. Desde un punto de vista económico y medioambiental, los procesos de deshidrogenación de alcoholes son muy valiosos y particularmente atractivos.<sup>70, 71</sup>

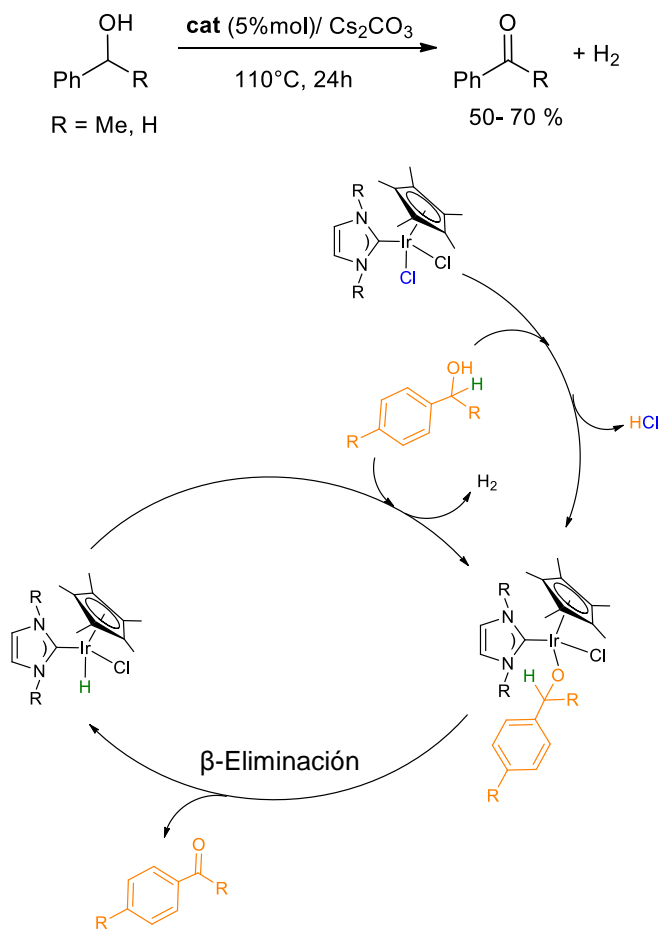
Se han descrito procesos de deshidrogenación catalizados con cobre que emplea oxígeno molecular o aire como agente oxidante.<sup>72</sup> Usando este método, los alcoholes en condiciones suaves se convierten en sus correspondientes aldehídos o cetonas con buenos rendimientos liberando agua como único subproducto. Otras especies metálicas catalizan la deshidrogenación de alcoholes a cetonas y aldehídos mediante procesos de transferencia de hidrógeno.<sup>73-76</sup> Estudios se han centrado en el uso de sales y óxidos de rutenio como  $\text{RuCl}_2(\text{PPH}_3)_3$ , o  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**Esquema 6**).<sup>77-81</sup>



**Esquema 6.** Reacción de oxidación de alcoholes catalizada por rutenio.<sup>77-81</sup>

El estudio en este tipo de catalizadores es variado. Cole-Hamilton<sup>82</sup> y Saito<sup>83</sup> investigaron independientemente la deshidrogenación de alcoholes sin aceptor de hidrogeno en 1970 y 1980, respectivamente. En 2004, se reportó la deshidrogenación catalítica de alcohol sin aceptor de hidrógeno empleando un complejo tipo pinza PNP de rutenio.<sup>84</sup> Ken-ichi Fujita en 2007 desarrolló dos complejos de Iridio que catalizan

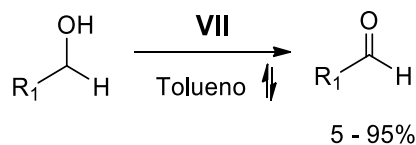
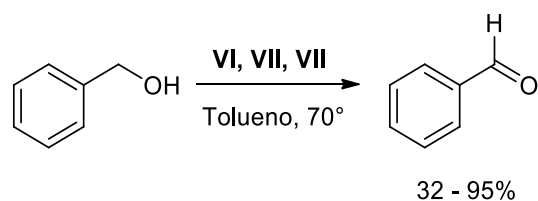
esta reacción con varios alcoholes secundarios obteniendo hidrogeno molecular y el correspondiente derivado carbonílico.<sup>85</sup> E. Peris<sup>86</sup> en 2008 y Miecznikowski<sup>87</sup> en 2011 propusieron mecanismos de reacción similares, con 3 pasos fundamentales: la deshidrogenación del alcohol, la formación del complejo alcóxido y la eliminación de hidrógeno molecular (**Esquema 7**).<sup>86</sup>



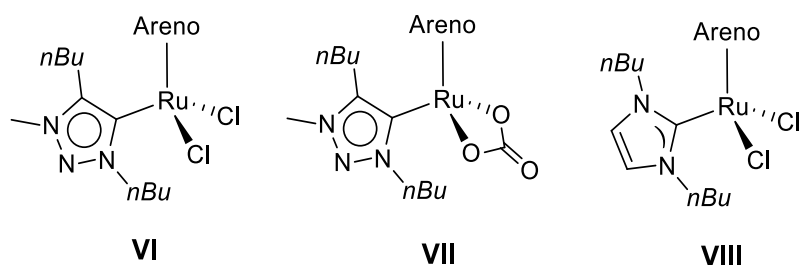
**Esquema 7.** Ciclo catalítico propuesto por Peris para la oxidación de alcohol bencílico.<sup>86, 87</sup>

En 2011 A. Prades y E. Peris sintetizaron complejos de rutenio con ligantes NHC del triazolilideno, los rendimientos reportados para la catálisis de oxidación de alcohol bencílico fue del 5 - 95% (**Esquema 8**).<sup>88</sup>





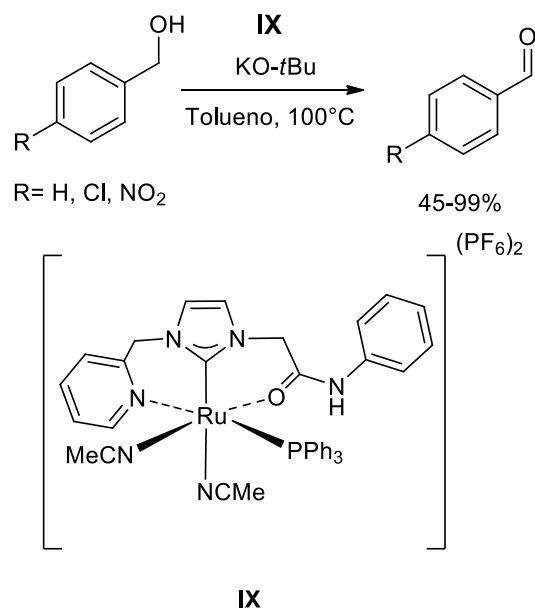
$R_1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_7\text{H}_{15}, 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2, 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl}, 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Br},$   
 $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3, 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$



Areno = *p*-cimeno,  $\text{C}_6\text{Me}_6$

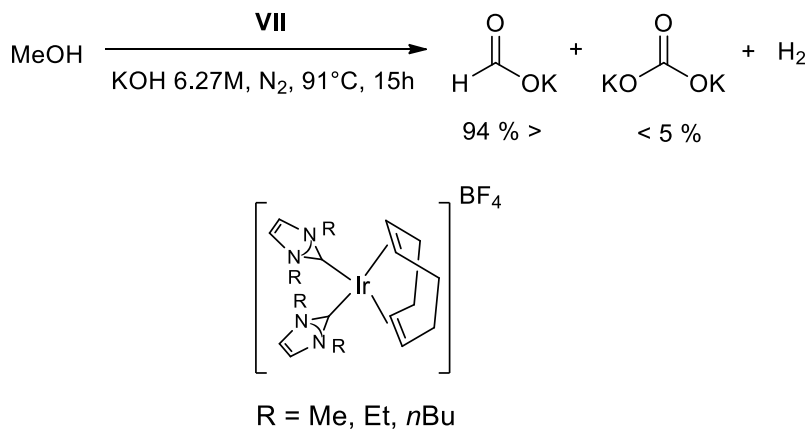
**Esquema 8.** Deshidrogenación de alcoholes bencílicos reportado por Peris.<sup>88</sup>

Hwang en 2014 evaluó la actividad catalítica de un complejo con ligantes NHC tipo pinza para la oxidación de alcoholes bencílicos a su correspondiente aldehído o cetona en presencia de una base (**Esquema 9**). Se observó una formación cuantitativa de benzaldehído a partir de alcohol bencílico, no reportó una sobreoxidación al ácido carboxílico.<sup>89</sup>



**Esquema 9.** Deshidrogenación de alcoholes bencílicos reportado por Hwang.<sup>89</sup>

En 2015 Crabtree<sup>90</sup> y Sharninghausen reportaron complejos de Ir con NHC, evaluaron estos compuestos en catálisis de deshidrogenación de metanol con la liberación de hidrógeno molecular, reportando como resultados valores de 347 – 1680 TON (**Esquema 10**).<sup>90</sup>



**Esquema 10.** Liberación de H<sub>2</sub> a partir de MeOH.<sup>90</sup>

# Capítulo 3. Objetivos

## OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar complejos organometálicos de Ru(II) e Ir(I) con un ligante NHC derivado de 2,3-di(furano-2-yl)quinoxalina. Así como evaluar la actividad catalítica de estos compuestos en reacciones de oxidación de alcoholes.

## OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar una sal de azolio que contenga un fragmento 2,3-di(furano-2-yl)quinoxalina, mediante la reacción de condensación de yoduro de 1,3-dibutil-5,6-diaminobencimidazol y furilo.

Sintetizar los complejos correspondientes de Ru(II) e Ir(I) a partir de la nueva sal de azolio.

Evaluar la actividad catalítica del complejo con Ru(II) en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos.

Calcular el valor de TEP del complejo de Ir (I) con ligantes CO para medir la capacidad electrodonadora del nuevo ligante.

Todos los compuestos serán caracterizados mediante técnicas de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masas, IR, análisis elemental.

## Capítulo 4. Hipótesis

La reacción entre 1,3-dibutil-5,6-diaminobencimidazol y furilo generará una sal de azolio que contenga un fragmento 2,3-di(furano-2-yl)quinoxalina que es un ligante poli aromático rico en electrones que podrá presentar propiedades fotolumincentes con la cual se podrá modular su poder electrodonador. Este precursor de ligante será coordinado a fragmentos metálicos de Ru(II) e Ir(I), mediante una reacción de transmetalación.

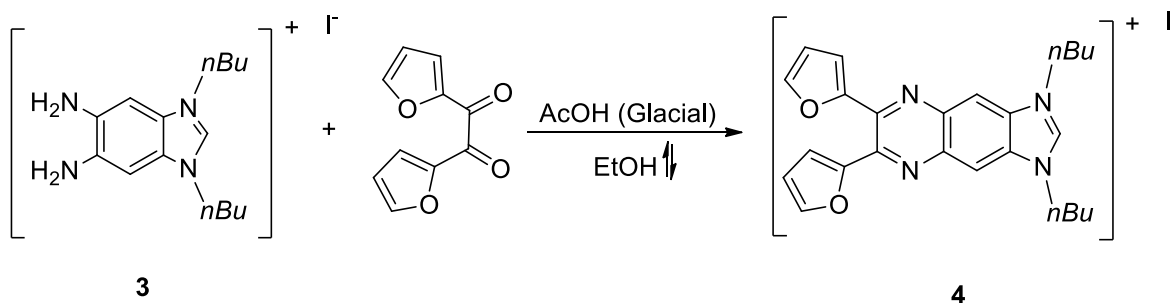
De manera particular, los complejos de Ir(I) nos permitirán estudiar las propiedades electrónicas del nuevo ligante NHC, se espera sea un buen electrodonador, esta propiedad será calculada por medio del Parámetro Electrónico de Tolman (TEP).

Para fines comparativos con las referencias para la oxidación de alcoholes, solo se utilizará el complejo de Ru(II), se espera que el NHC rico en electrones y buen electrodonador aumente la actividad catalítica de este complejo.

# Capítulo 5. Resultados

## 5.1 Síntesis y caracterización del compuesto 4

Con el objetivo de preparar una sal de azolio que incorpore la 2,3-di(furano-2-yl)quinoxalina que es un fragmento poliaromático rico en electrones, se hizo reaccionar el yoduro de 1,3-dibutil-5,6-diaminobencimidazol con Furilo en condiciones ligeramente ácidas (**Esquema 11**). La síntesis del yoduro de 1,3-dibutil-5,6-diaminobencimidazol fue descrita previamente por Tapu<sup>8</sup> y Peris.<sup>91</sup> La síntesis de yoduro de 1,3-dibutil-5,6-diaminobencimidazol consiste en tres pasos. En primer lugar, se realizó la dinitración de bencimidazol empleando una mezcla de ácido nítrico fumante con ácido sulfúrico. El siguiente paso consiste en la N-alkilación, la cual se realiza en condiciones básicas y con 1-yodobutano. Finalmente la reducción de los grupos nitro es realizada empleando hidracina y paladio sobre carbono. Interesantemente, el yoduro de 1,3-dibutil-5,6-diaminobencimidazol ha permitido la preparación de sistemas poliaromáticos con propiedades fotolumincentes.<sup>8, 86, 88, 91</sup>



**Esquema 11.** Síntesis del compuesto 4.

### 5.1.1 Análisis elemental del compuesto 4

El análisis elemental de C, N y H del compuesto **4** se muestran en la **Tabla 1**. Se observa que los valores teóricos de N y H se encuentran cercanos a los obtenidos experimentalmente excepto para los valores de carbón, el cual se debe a la presencia de alguna impureza.

**Tabla 1.** Valores correspondientes al análisis elemental del compuesto **4**.

	N[%]	C[%]	H[%]
<b>C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>I</b>	10.33	55.36	5.02
<b>Experimental</b>	10.53	56.14	5.22
<b>Error absoluto</b>	0.20	0.79	0.20

### 5.1.2 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 4

En la **Figura 13** se muestra el espectro de RMN - <sup>1</sup>H del compuesto **4**. El espectro exhibe el número de señales esperadas para la estructura propuesta. Se pueden observar 9 señales. Las señales que aparecen en 4.76 ppm (c), 2.17 ppm (d), 1.53 pm (e) y 1.04 ppm (f) corresponden a los grupos *n*-butilo. En 11.69 ppm (a) se muestra la señal asignada al hidrógeno del grupo NCHN mientras que en 8.41 ppm (b) se muestran los hidrógenos debido al anillo aromático, estas señales concuerdan con las reportadas por E. Peris<sup>9,91</sup> y D. Tapu<sup>8</sup> para compuestos poliaromáticos similares que contienen un grupo de quinoxalina y *n*-butilo. Las señales correspondientes a los fragmentos furilo aparecen en 6.63-6.65 ppm (2H, dd, *J*=3.0,1.8 Hz) (i), en 6.86, 6.87 ppm (2H, d, *J* = 3.0 Hz) (h) y en 7.70-7.71 ppm (2H, d, *J* = 2.1Hz) (j).

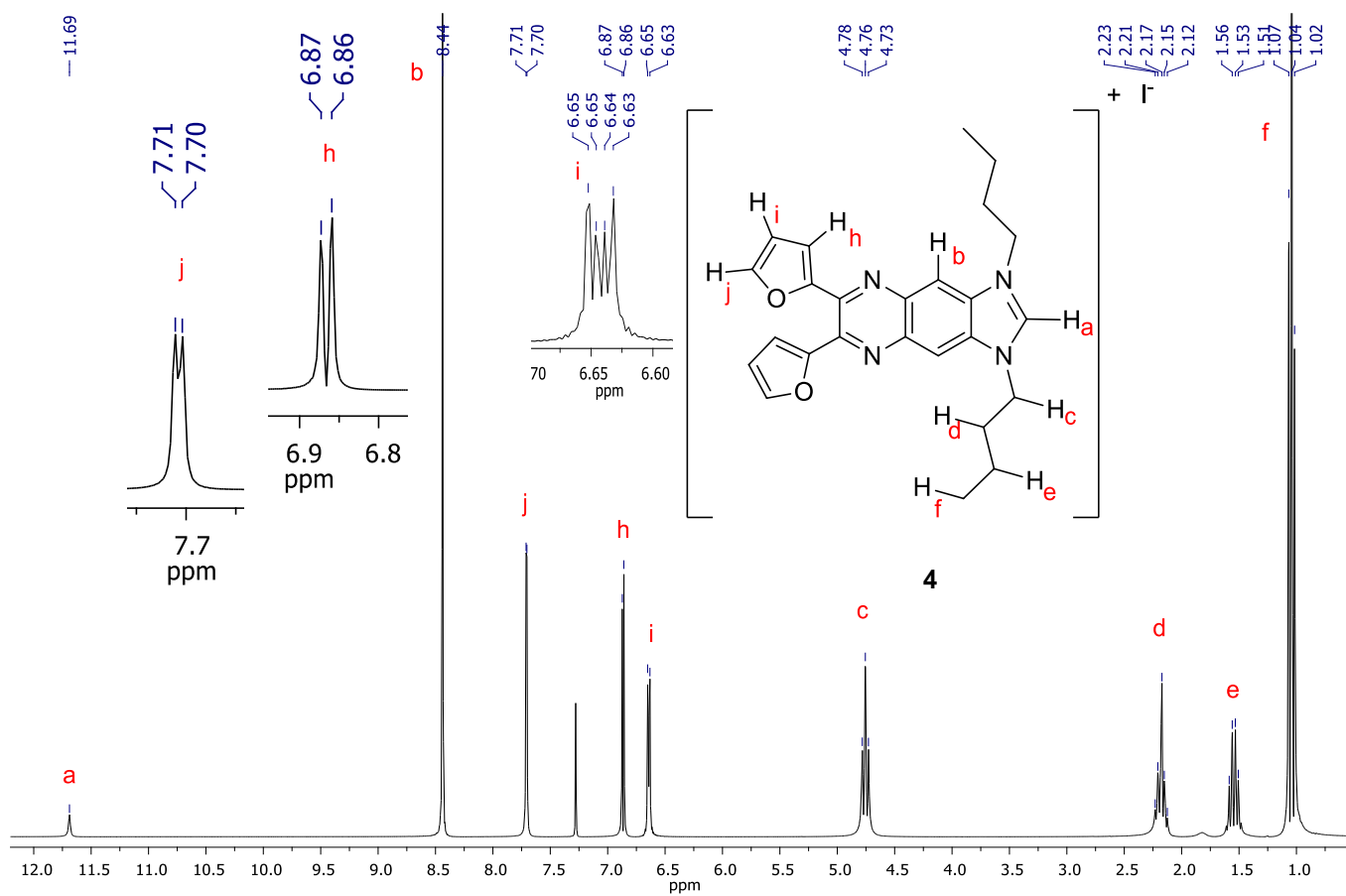
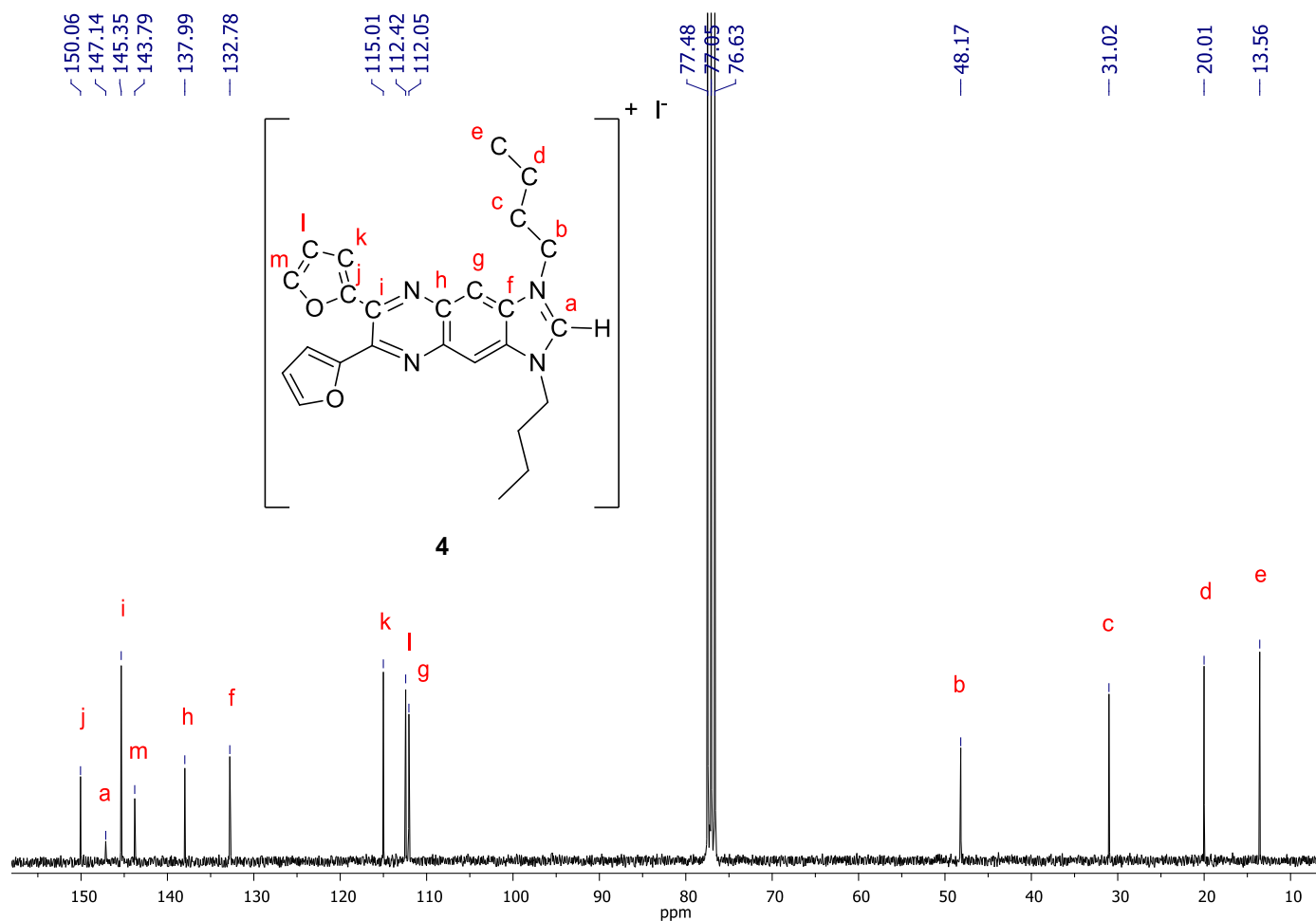


Figura 13. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto 4 (300 MHz, t.a. CDCl<sub>3</sub>).

### 5.1.3 Espectro de RMN - $^{13}\text{C}$ del compuesto 4.

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  del compuesto **4** se muestra en la **Figura 14**. El espectro muestra las señales correspondientes a los carbonos de los grupos *n*-butilo en 13.5 ppm (e), 20.0 ppm (d), 31.0 ppm (c), 48.1 ppm (b). La señales correspondientes a los carbonos cuaternarios en 132.7 ppm (f), 137.9 ppm (h), 145.3 (i) y 150.0 ppm (j). Así como los carbonos -CH- en 112.0 ppm (g), 115.0 ppm (k), 112.4 ppm (l), 143.7 ppm (m) y una señal en 147.1 ppm (a) correspondiente al grupo NCHN. Estas señales concuerdan con las reportadas por D. Tapu<sup>8, 92</sup> y E. Peris<sup>9, 91</sup> para compuestos poliaromáticos similares con un grupo de quinoxalina y *n*-butilo.

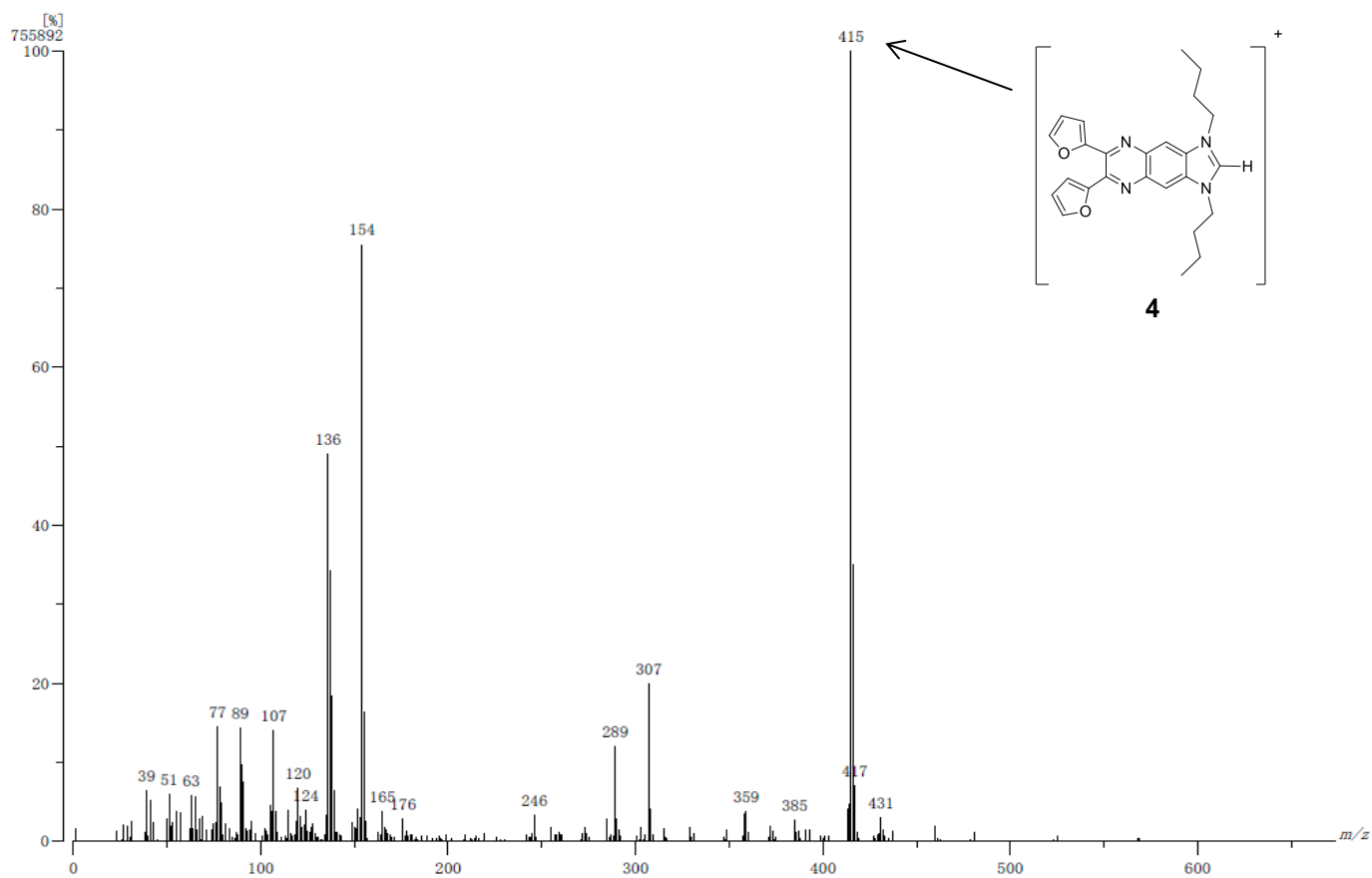


**Figura 14.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto **4** (300 MHz, t.a. CDCl<sub>3</sub>).



### 5.1.4 Espectrometría de masas del compuesto 4

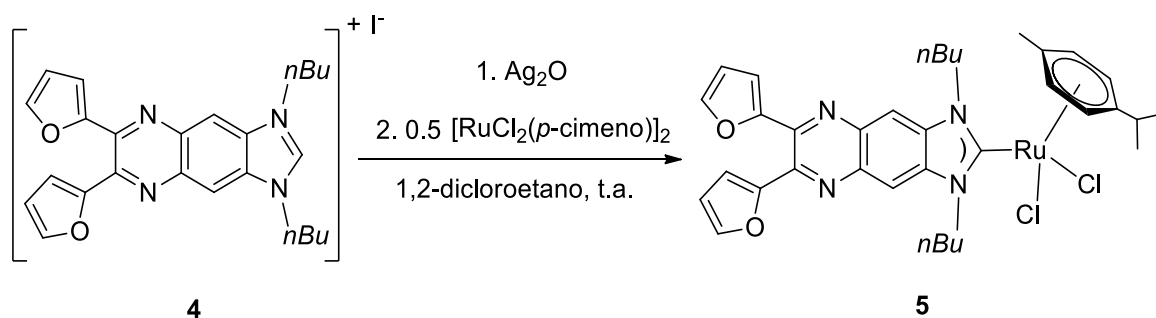
El espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **4** muestra una señal en 415 m/z (**Figura 15**) la cual corresponde a su ion molecular. Proporcionando una evidencia más que apoya la síntesis exitosa del compuesto **4**.



**Figura 15.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **4**.

## 5.2. Síntesis y caracterización del compuesto 5

La síntesis de los complejos se llevó a cabo por medio de una reacción de transmetalación. La síntesis del compuesto **5** se llevó a cabo haciendo reaccionar el compuesto **4** con  $\text{Ag}_2\text{O}$  en 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente para generar el complejo NHC respectivo de Ag, el cual no fue aislado debido a su inestabilidad. Después a la mezcla de reacción se le añadió  $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$  observando inmediatamente un precipitado que corresponde al yoduro de plata. (**Esquema 12**). El complejo **5** se separó mediante filtración y evaporación de los restos volátiles.



**Esquema 12.** Síntesis del compuesto **5**.

### 5.2.1 Análisis elemental del compuesto 5

El análisis elemental de C, N y H del compuesto **5** se muestra en la **tabla 2**. Los resultados son congruentes con la presencia de 4 moléculas de agua,  $[\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Ru}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , probablemente debido al medio ambiente o a humedad proveniente de los disolventes utilizados.

**Tabla 2.** Valores correspondientes al análisis elemental del compuesto **5**.

	N[%]	C[%]	H[%]
$[\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Ru}] 4 \text{H}_2\text{O}$	7.07	53.03	6.10
<b>Experimental</b>	6.94	52.90	5.52
<b>Erro absoluto</b>	0.13	0.13	0.58

### 5.2.2 Espectro de RMN - $^1\text{H}$ del compuesto 5

En la **Figura 16** se muestra el espectro de RMN -  $^1\text{H}$  del compuesto **5**. El primer indicio de que el compuesto **5** se formó es la desaparición de la señal en 10.29 ppm, por la formación del carbeno. En el espectro se puede observar la señal del hidrógeno aromático del ligante NHC en 8.12 ppm (b), para los grupos *n*-butilo se observan dos señales que corresponden a los hidrógenos diastereotópicos (c) adyacentes a los nitrógenos del NHC en 4.98 - 5.06 ppm y 4.38 - 4.47 ppm respectivamente, así como dos señales en 2.27- 2.37 ppm y 2.00-2.04 ppm que corresponde a los hidrógenos “d” que también son diastereotópicos, una de las señales se encuentra encimada con la señal de los hidrógenos del grupo metilo del ligante *p*-cimeno ( $4_{p\text{-cym}}$ ). Las señales en 1.49 - 1.55 ppm y 1.01 - 1.06 ppm corresponden a los hidrógenos “e” y “f” respectivamente. Todas estas señales concuerdan con los complejos reportados por D. Tapu<sup>8, 92</sup> y E. Peris<sup>9,91</sup> que contiene grupos de quinoxalina similares y *n*-butilo. Las señales correspondientes a los fragmentos furilo aparecen en 6.59-6.61 ppm (2H,

dd,  $J = 3.0, 1.8$  Hz) (i), en 6.69, 6.70 ppm (2H, d,  $J = 3.0$  Hz), (h) y en 7.67, 7.68 ppm (2H, d,  $J = 2.4$  Hz) (j), las multiplicidades y las  $J$  son las mismas que para el compuesto 4.

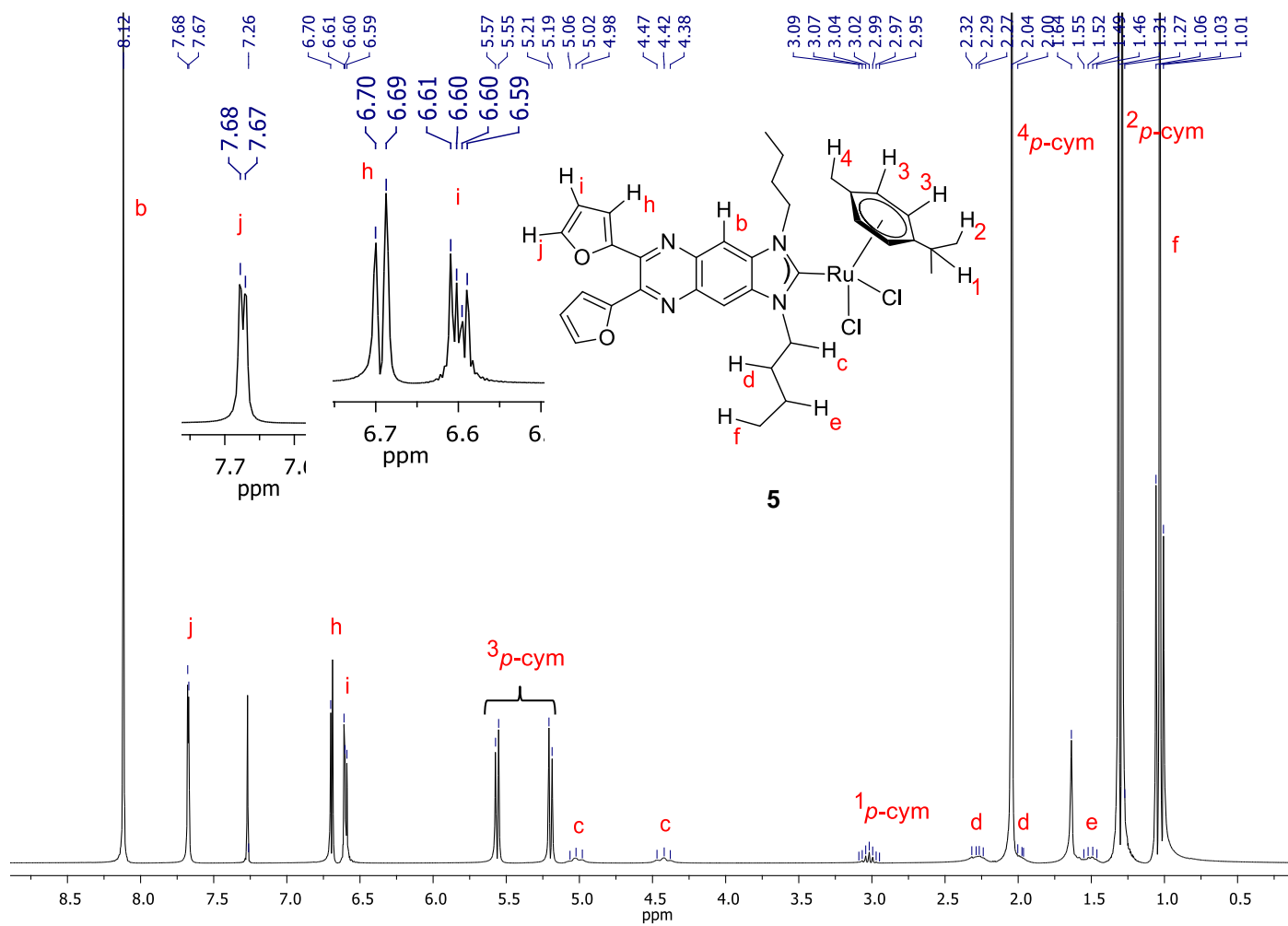
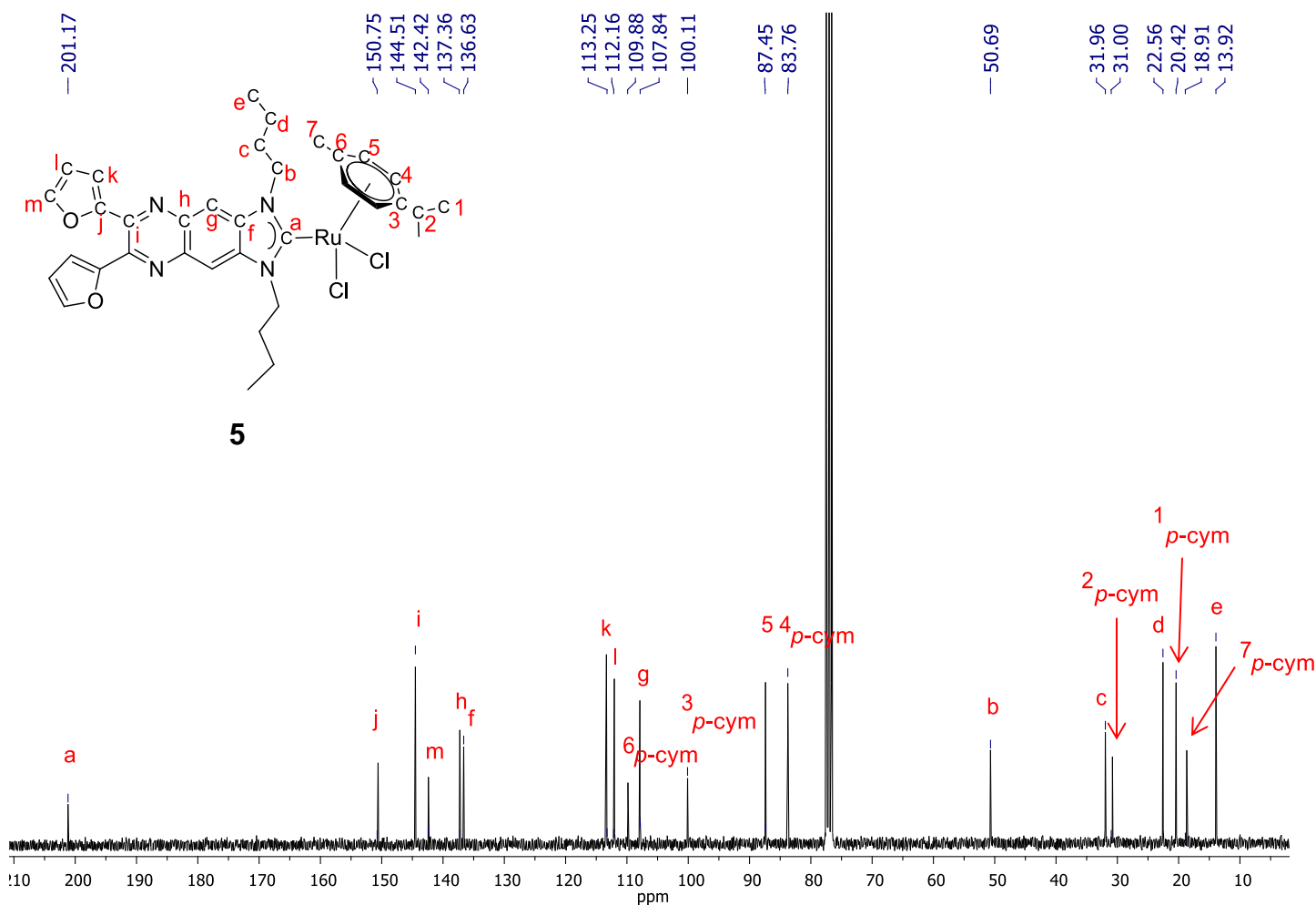


Figura 16. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto **5**, (300 MHz, t.a. $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.2.3 Espectro de RMN - $^{13}\text{C}$ del compuesto 5

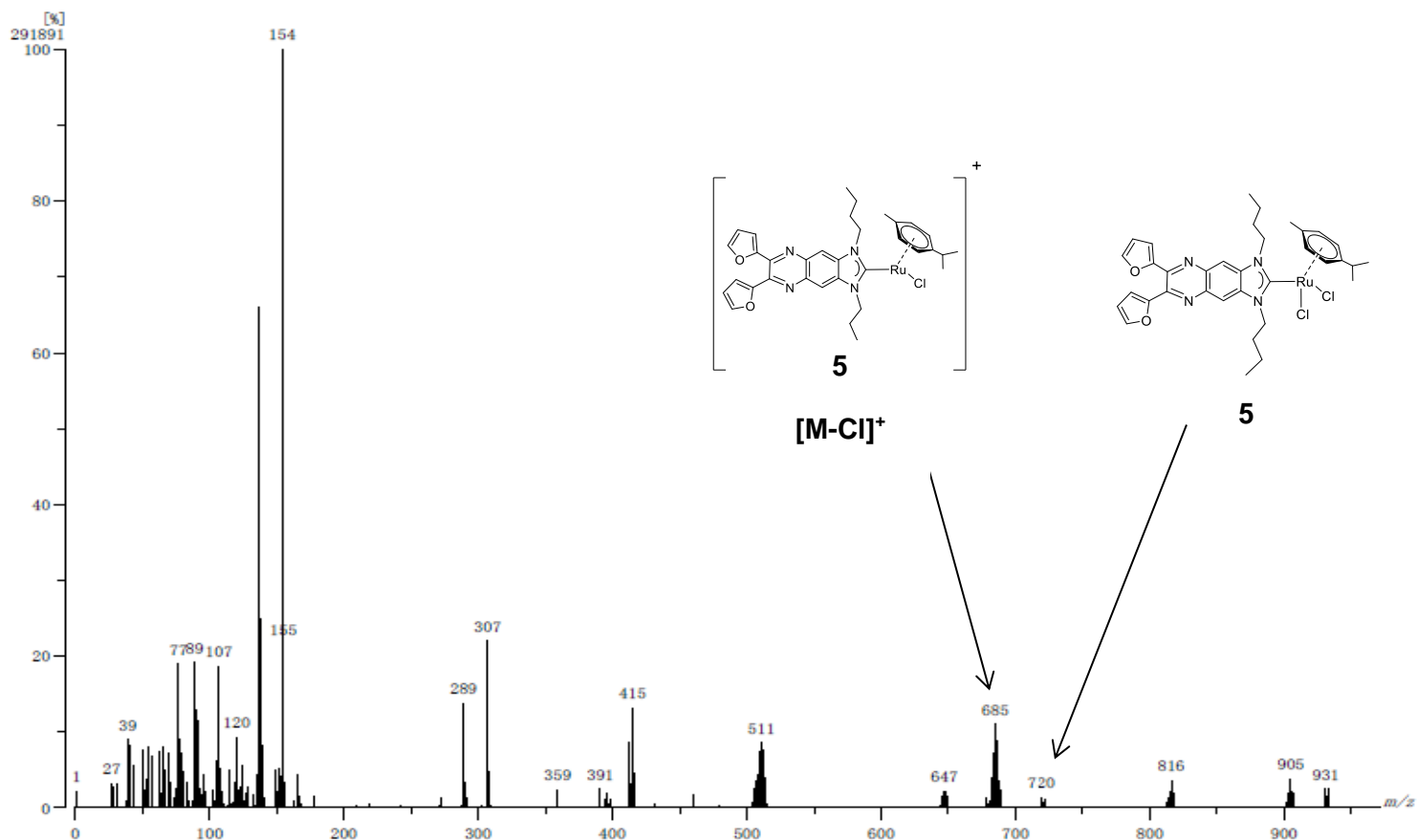
El espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  del complejo **5** se muestra en la **Figura 17**. El espectro muestra la señal característica del carbono  $\text{C}^2$  en 201.2 ppm (a) lo que confirma que el complejo se ha obtenido. Se puede observar que el número de señales corresponde a todos los átomos de carbono que tiene el complejo, cada señal se muestra asignada en el espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$ . Las señales del grupo quinoxalina, *n*-butilo y *p*-cimeno corresponden con los compuestos similares reportados por D. Tapu<sup>8, 92</sup> y E. Peris<sup>9, 91</sup> para complejos con ligantes similares.



**Figura 17.** Espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  de compuesto **5**, (300 MHz, t.a. $\text{CDCl}_3$ ).

## 5.2.4 Espectrometría de masas del compuesto 5

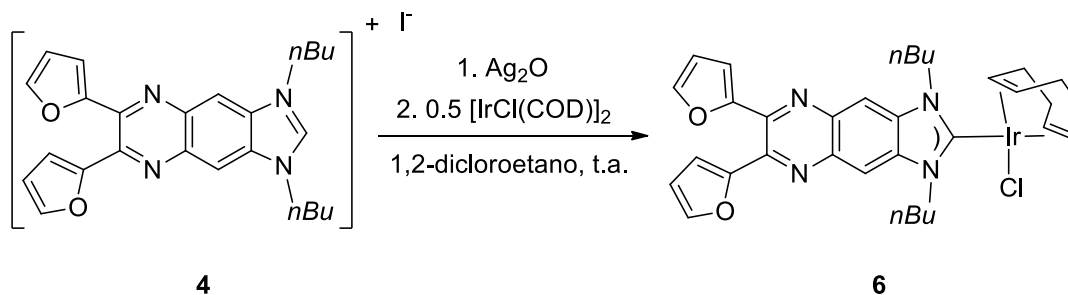
El espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **5** se muestra en la **Figura 18**, muestra dos señales características, una en 720 m/z lo que corresponde al ion molecular del complejo y otra señal en 685 m/z que corresponde al ion del complejo con la pérdida de un cloro.



**Figura 18.** Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **5**.

### 5.3. Síntesis y caracterización del complejo 6

El mismo procedimiento de síntesis del compuesto **5** se aplicó para la síntesis del compuesto **6**, utilizando como materia prima  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  (**Esquema 13**). El compuesto **6** se separó por medio de filtración simple.



**Esquema 13.** Síntesis del compuesto **6**.

#### 5.3.1 Análisis elemental del compuesto 6

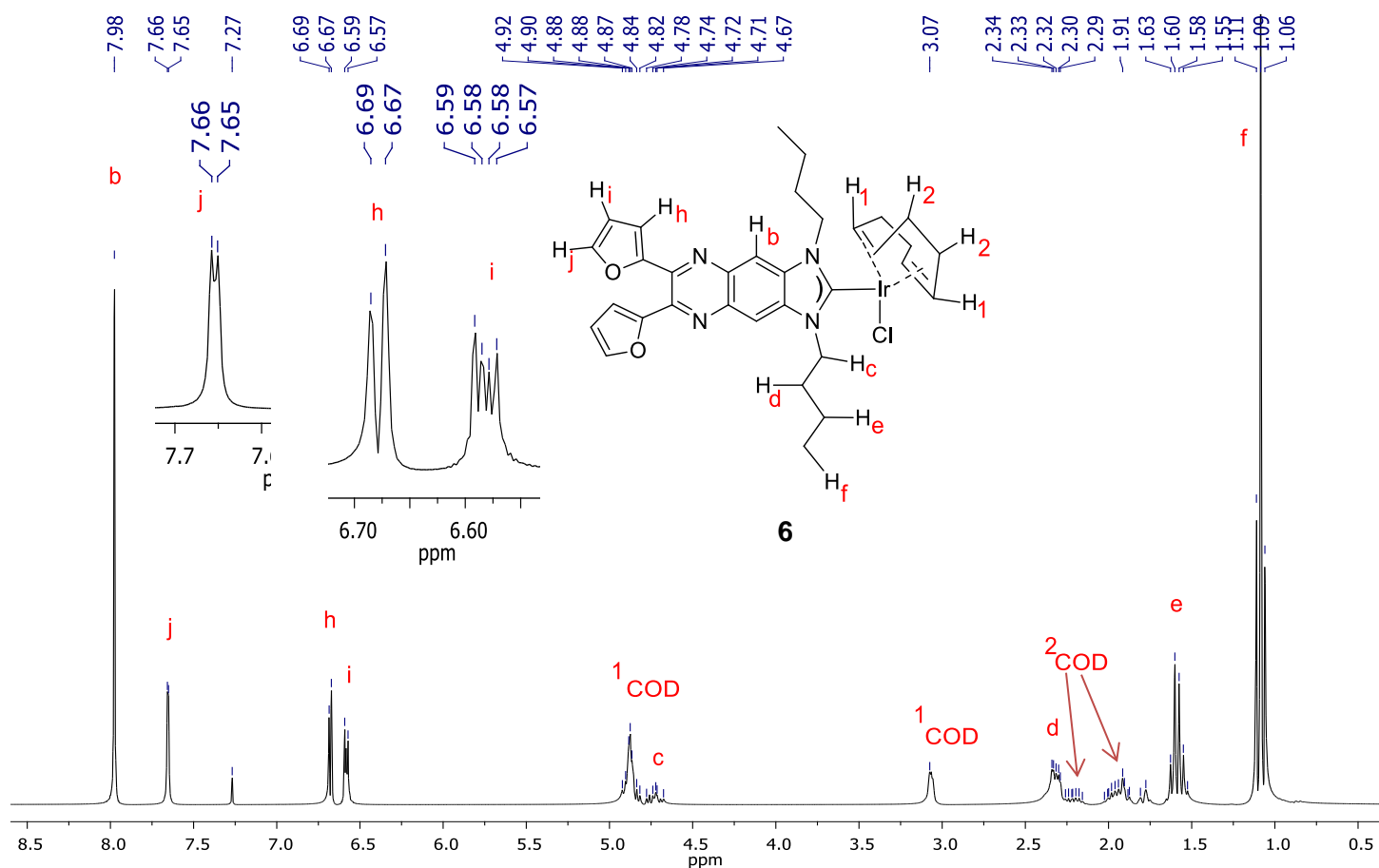
Los resultados de análisis elemental de C, N y H del compuesto **6** se muestran en la **tabla 3**. Los resultados son congruentes con la presencia de una molécula de agua  $[\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{ClIrN}_4\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que puede deberse a la humedad de los disolventes utilizados o del ambiente.

**Tabla 3.** Resultados del análisis elemental del compuesto **6**.

	<b>N[%]</b>	<b>C[%]</b>	<b>H[%]</b>
<b><math>[\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{ClIrN}_4\text{O}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}</math></b>	7.29	51.58	5.25
<b>Experimental</b>	7.08	52.17	5.01
<b>Error absoluto</b>	0.21	0.59	0.24

### 5.3.2 Espectro de RMN - $^1\text{H}$ del compuesto 6

En la **Figura 19** se observa el espectro de RMN -  $^1\text{H}$  del complejo **6**. El espectro exhibe las señales correspondientes al grupo *n*-butilo, en 1.06-1.09 ppm (f), 1.55 – 1.78 ppm (e), 2.29 – 2.20 ppm (d) y 4.68 - 4.78 ppm (c). Además de una señal en 7.98 ppm que corresponde al hidrógeno en el anillo aromático (b). Las señales del ligante COD coordinado aparecen en 2.16 - 2.26 ppm, 1.87 – 2.02 ppm y 4.82 – 4.92 ppm. De igual forma se aprecian las señales de los hidrógenos del grupo furil que aparecen en 6.57- 6.59 ppm (2H, dd,  $J=3.0,1.8$  Hz) (i), en 6.67, 6.69 ppm (2H, d,  $J= 3.0$  Hz), (h) y en 7.65-7.66 ppm (2H, d,  $J= 2.1\text{Hz}$ ) (j). Las señales tienen las mismas  $J$  y multiplicidades que los compuestos **4** y **5**.



**Figura 19.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del complejo **6** (300 MHz, t.a. $\text{CDCl}_3$ ).



### 5.3.3 Espectro de RMN - $^{13}\text{C}$ del compuesto 6

El espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  del compuesto **6** se presenta en la **figura 20**. En el espectro se observa la señal más importante correspondiente al carbono  $\text{C}^2$  en 201.3 ppm (a), señal que nos indica que el complejo se sintetizó exitosamente. Así mismo se pueden observar todas las señales asignadas correspondientes a todos los carbonos del compuesto.

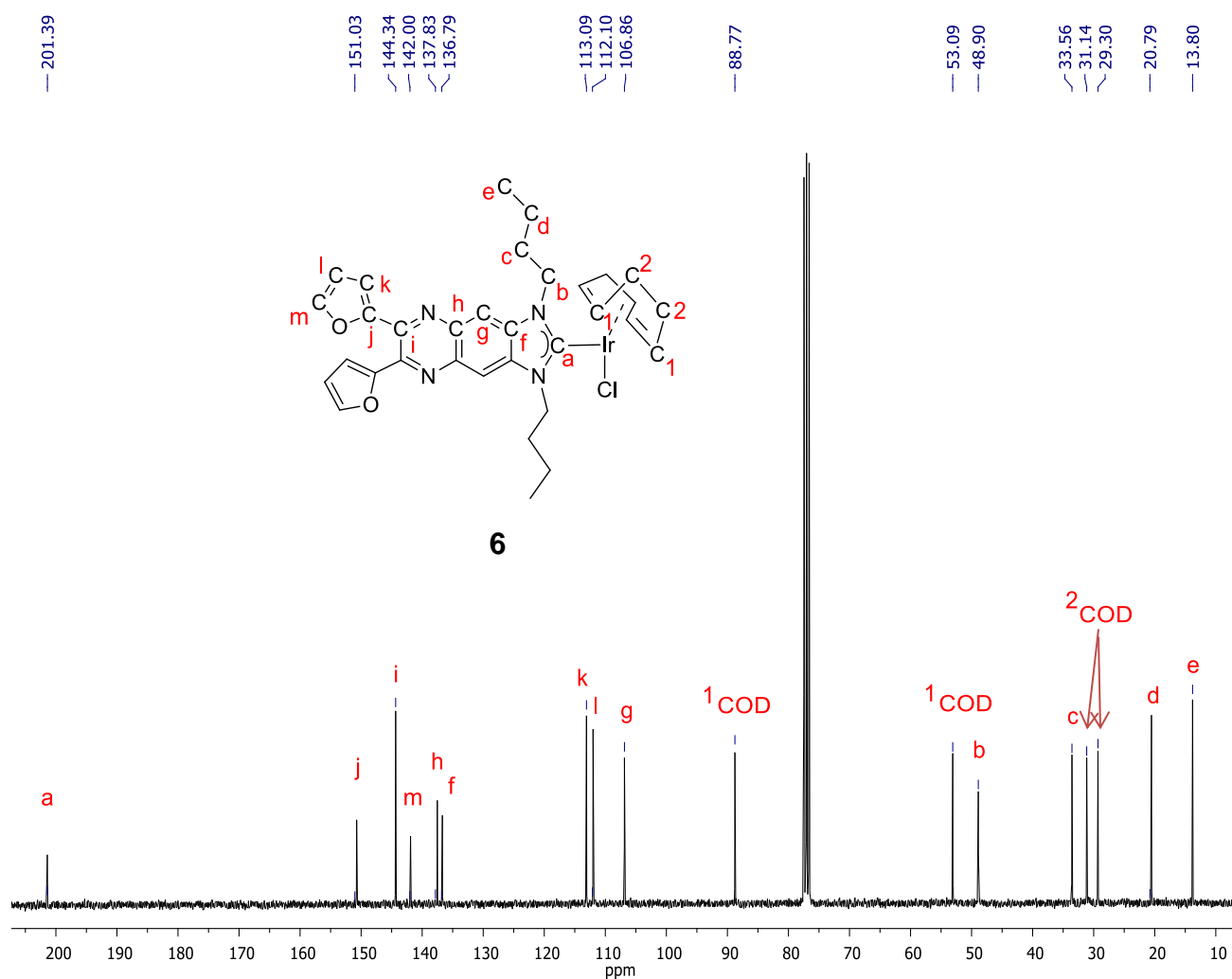


Figura 20. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto **6** (300 MHz, t.a,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.3.3 Espectrometría de masas del compuesto 6

El espectro de masas en su modalidad de FAB<sup>+</sup> del compuesto **6** se puede ver en la **figura 21**. En el espectro se observa la señal en 750 m/z correspondiente al ion molecular del compuesto **6** y una señal en 713 m/z que corresponden al complejo con la pérdida del átomo de cloro.

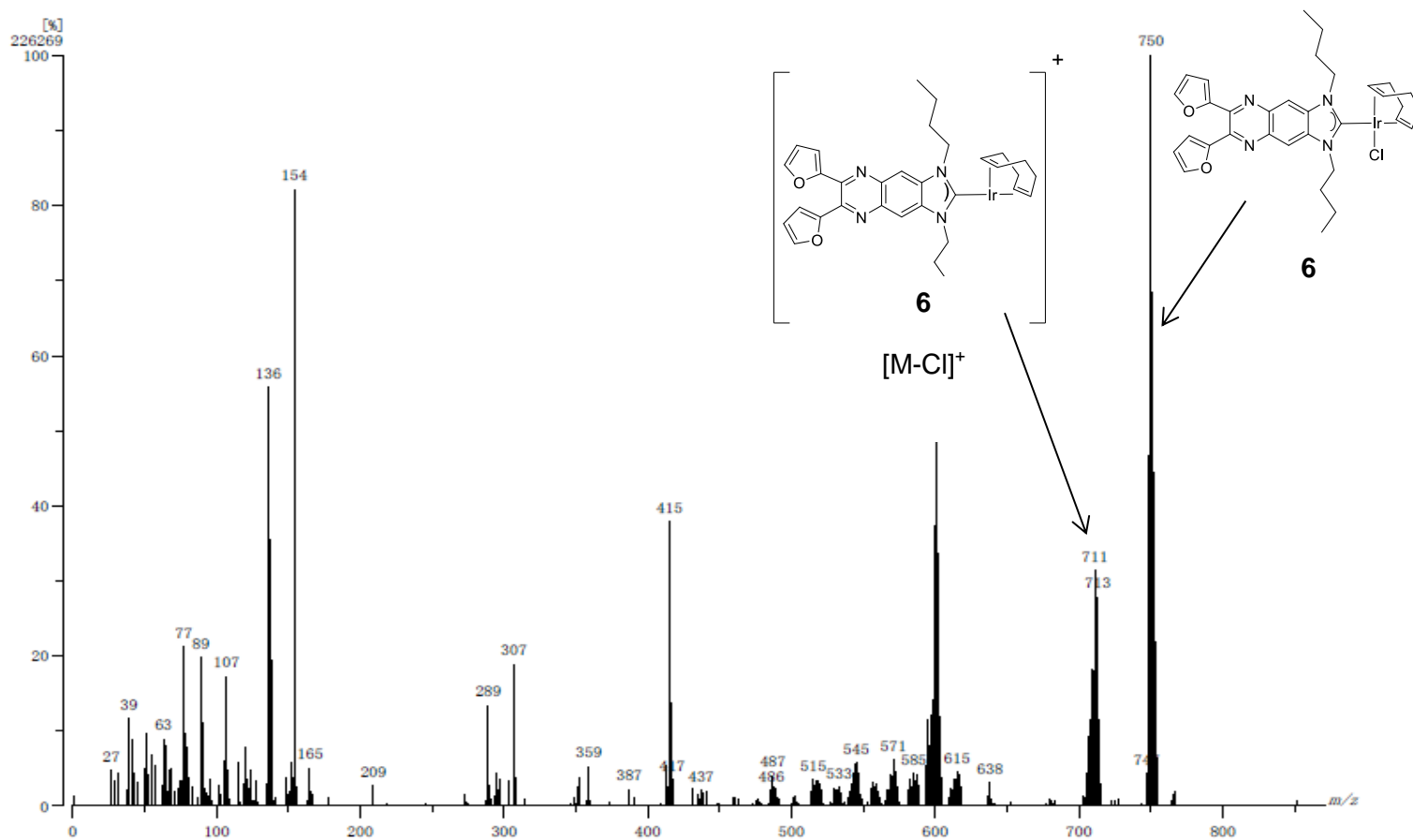
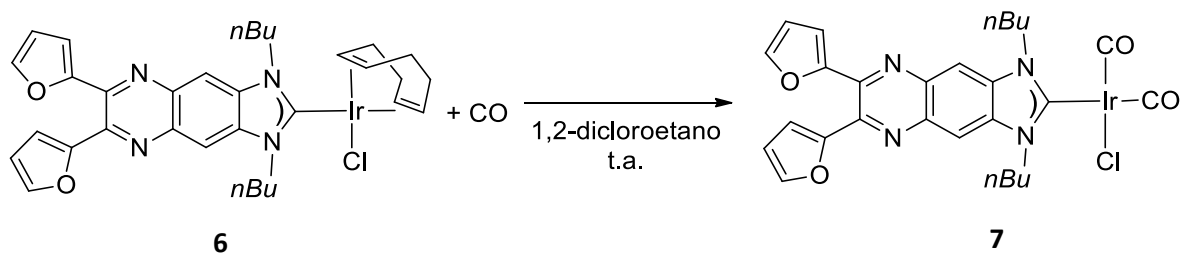


Figura 21. Espectro de masas FAB<sup>+</sup> del compuesto **6**.

## 5.4. Síntesis y caracterización del compuesto 7

Con el objetivo de estudiar las propiedades electrónicas del ligante NHC, se sintetizó el derivado carbonílico del compuesto **6**. La preparación de **7** se realizó haciendo pasar una corriente de CO a una disolución en 1,2-dicloroetano del compuesto **6** (Esquema 14).



Esquema 14. Síntesis del compuesto 7.

### 5.4.1. Análisis elemental del compuesto 7

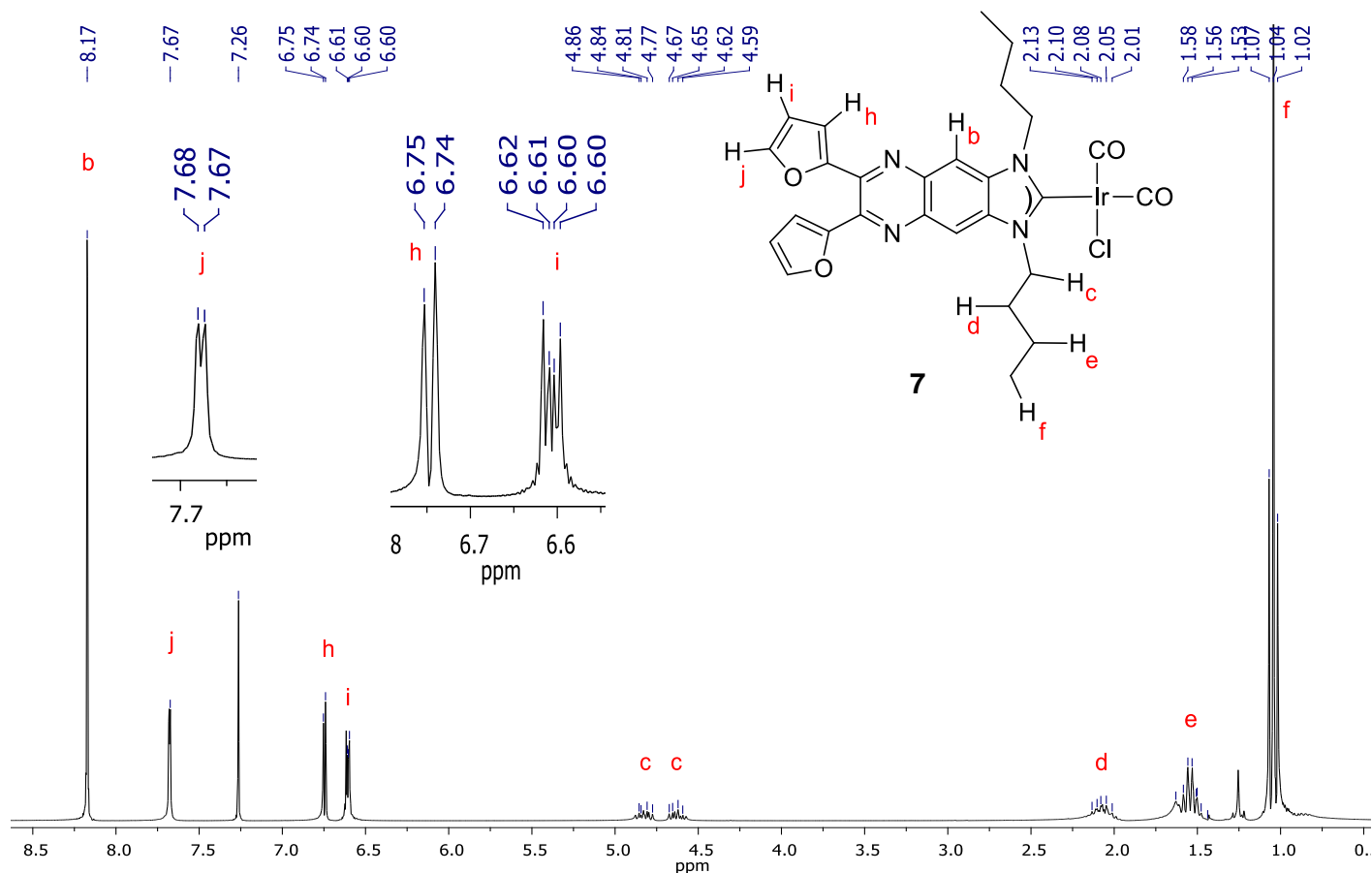
El análisis elemental de C, N y H del compuesto **7** se muestran en la **tabla 4**. Se puede observar que los valores obtenidos del compuesto son muy cercanos a los valores teóricos. Lo que nos dice que el compuesto **7** tiene una pureza aceptable.

Tabla 4. Valores de análisis elemental del compuesto 7.

	N[%]	C[%]	H[%]
<b>C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ir</b>	8.02	46.45	3.75
<b>Experimental</b>	7.87	46.03	3.50
<b>Error absoluto</b>	0.15	0.42	0.25

## 5.4.2 Espectro de RMN - $^1\text{H}$ del compuesto 7

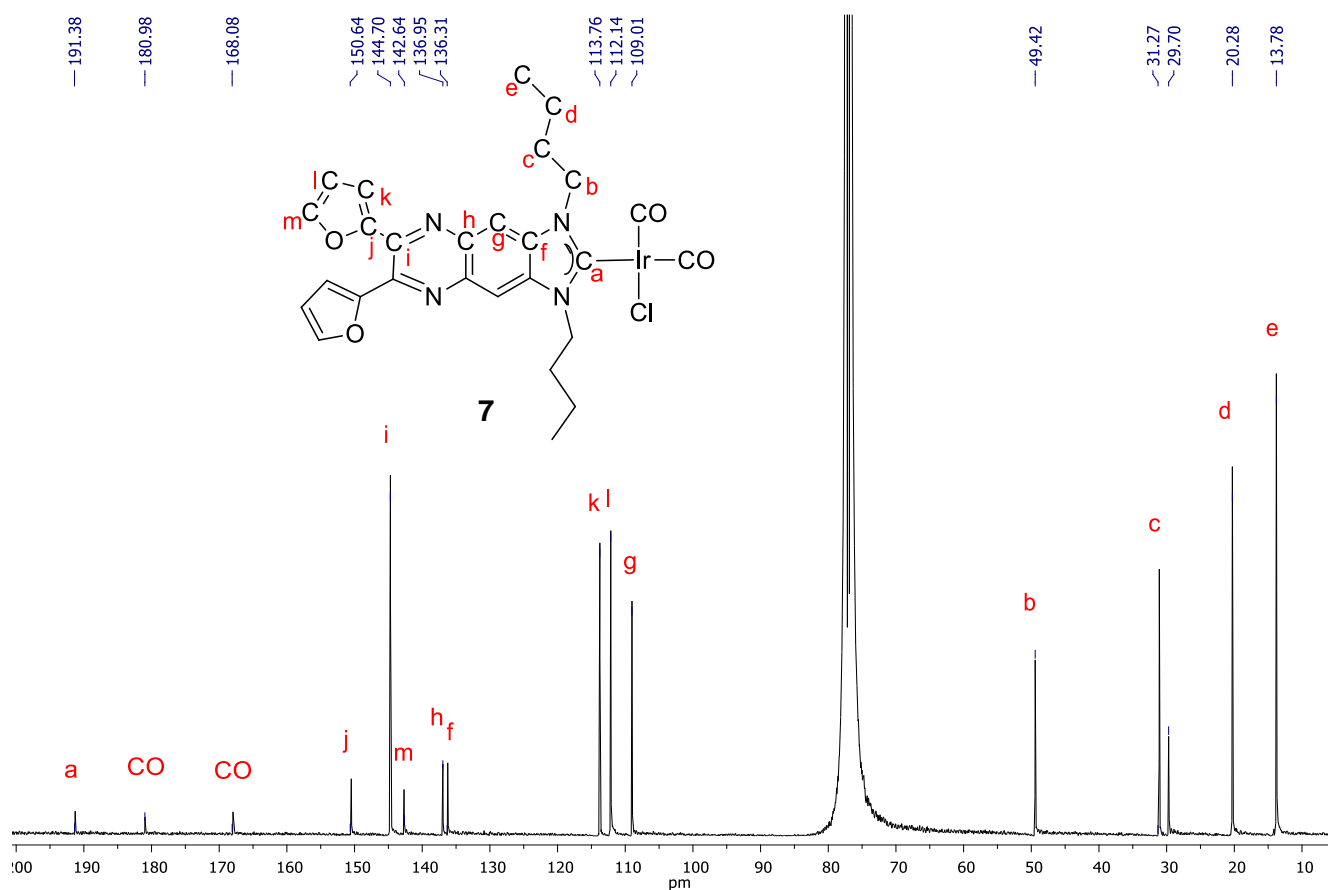
En la **figura 22** se puede observar el espectro de RMN -  $^1\text{H}$  del compuesto **7**. En el espectro se pueden apreciar las señales correspondientes a los hidrógenos de los grupos *n*-butilo desplazadas en 1.02 - 1.07 ppm (f), 1.50 - 1.58 ppm (e), 2.01 - 2.13 ppm (d). Las señales en 4.59 - 4.67 ppm y 4.77- 4.86 ppm corresponden a los hidrógenos diasterotópicos  $\text{H}_c$ . La señal del hidrógeno en el anillo aromático desplazado a 8.12 ppm (b). Las señales correspondientes al grupo furilo aparecen en 6.60-6.62 ppm (2H, dd,  $J=3.0,1.8$  Hz) (i), en 6.74, 6.75 ppm (2H, d,  $J=3.0$  Hz), (h) y en 7.67-7.68 ppm (2H, d,  $J=2.1$ Hz) (j).



**Figura 22.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **7** (300 MHz, t.a,  $\text{CDCl}_3$ ).

### 5.4.3 Espectro de RMN - $^{13}\text{C}$ del compuesto 7

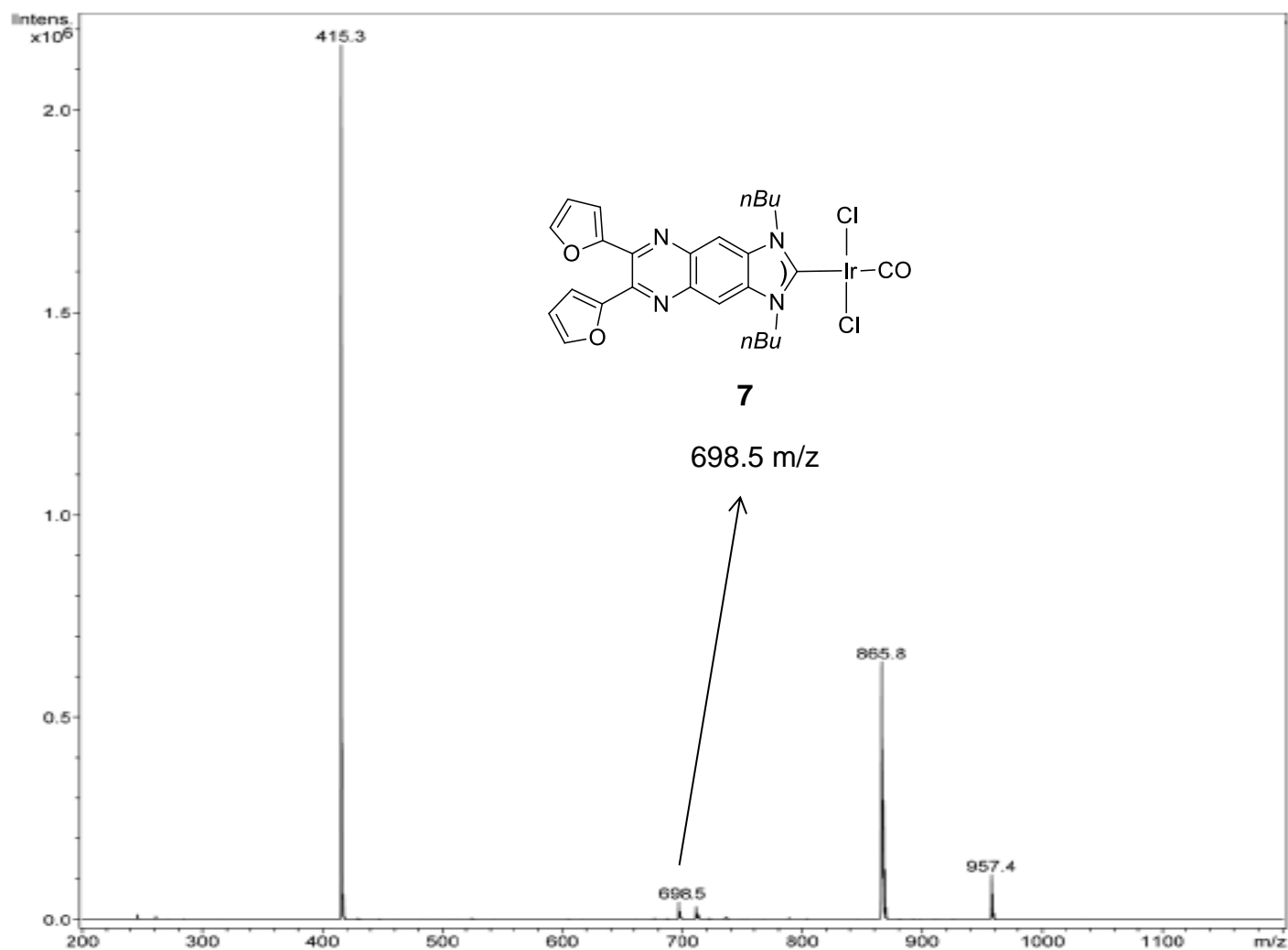
En la **figura 23** se puede observar el espectro de RMN -  $^{13}\text{C}$  del compuesto **7**. En el espectro se observa la señal correspondiente al carbono  $\text{C}^2$  (a) en 191.38 ppm, este ligero desplazamiento a campo alto se debe al efecto electroceptor de los carbonilos sobre el metal, una evidencia clara de la sustitución del ligante COD por los CO. Las señales características correspondientes a los grupos carbonilo en el complejo se encuentran en 180.98 ppm y 168.08 ppm.



**Figura 23.** Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto **7** (500 MHz, t.a. $\text{CDCl}_3$ )

#### 5.4.4. Espectrometría de masas del complejo 7

En la **figura 24** se observa el espectro de masas en su modalidad de ESI del complejo **7**. En el espectro se puede apreciar una señal en 698.5 m/z que corresponde al ion molecular del compuesto **7**, esto nos asegura que el intercambio de ligantes se llevó a cabo exitosamente. En el espectro también se aprecian señales en 865.8 m/z y 957.4 m/z que pueden deberse a impurezas en los instrumentos y equipos de masas.



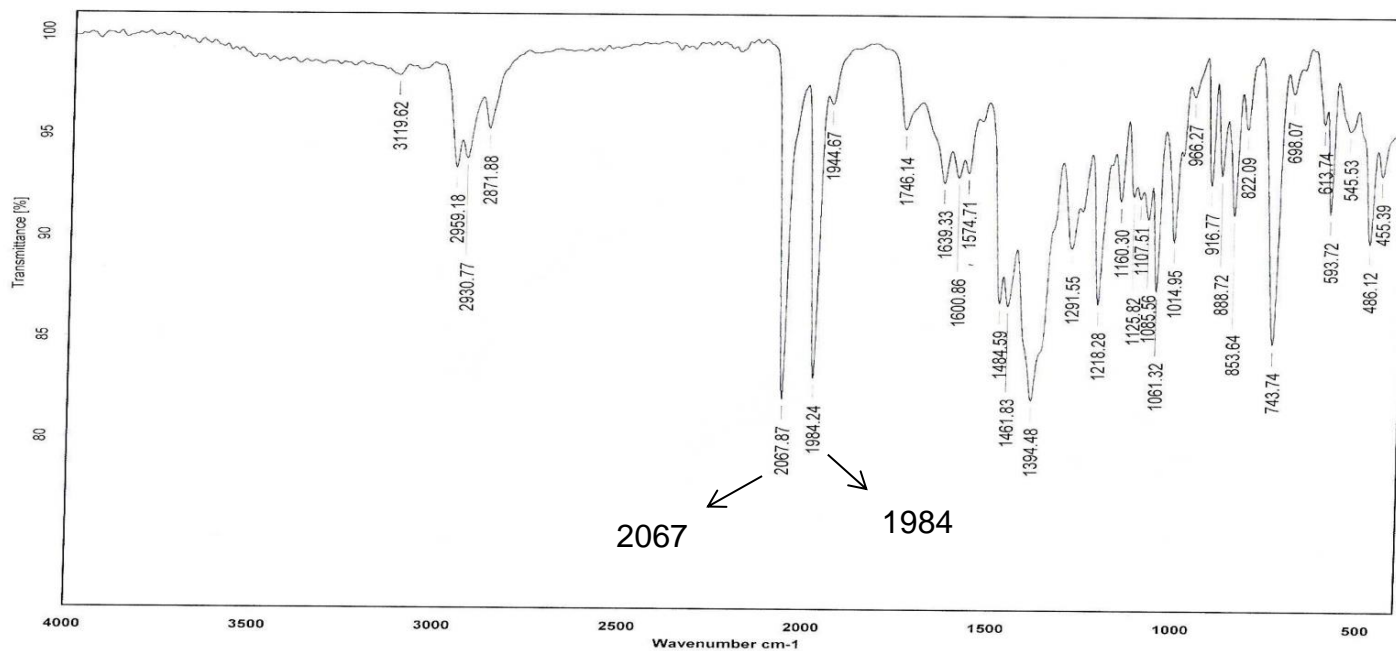
**Figura 24.** Espectro de masas ESI del compuesto **7**.

### 5.4.5 Espectroscopía IR del compuesto 7.

Con el objetivo de estudiar las propiedades electrodonadoras del nuevo NHC se obtuvo el espectro de IR del compuesto **7**. El espectro muestra dos bandas características de los ligantes CO en  $1984\text{ cm}^{-1}$  y  $2067\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 25**) (Datos obtenidos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Mediante la **ecuación 1** se obtuvo el valor de TEP para el compuesto **7**. En la **Tabla 4** se muestran los valores de TEP de algunos complejos con NHC similares.

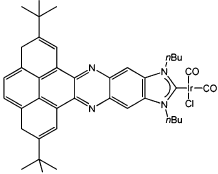
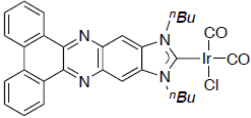
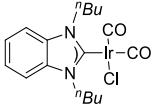
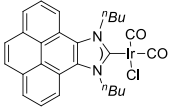
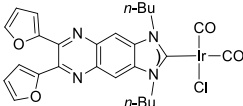
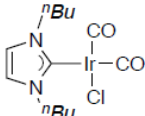
$$\text{TEP} = 0.847 * \nu\text{CO}(\text{av.}, \text{Ir}) + 336\text{ cm}^{-1}$$

**Ecuación 1.**



**Figura 25.** Espectro IR del compuesto 7.

**Tabla 5.** Frecuencias de vibraciones  $\nu_{\text{CO}}$  en complejos NHC y sus valores de TEP.

Complejo NHC	$\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{CO}}$	TEP
 <p><b>XVI</b></p>	2072, 1989 <sup>9</sup>	2030	2055.9
 <p><b>XVII</b></p>	2078, 1982 <sup>8</sup>	2030	2055.4
 <p><b>XVIII</b></p>	2068, 1985 <sup>9</sup>	2026	2052.7
 <p><b>XIX</b></p>	2067, 1985 <sup>9</sup>	2026	2052.3
 <p><b>7</b></p>	2067, 1984	2026	2052.1
 <p><b>XX</b></p>	2065, 1981 <sup>93</sup>	2023	2049

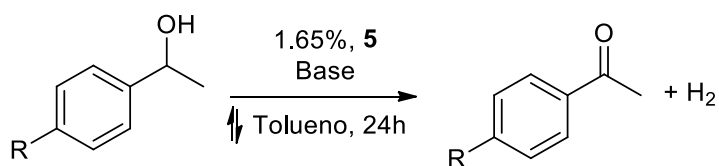
Datos de  $\nu_{\text{CO}}$  obtenidos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los valores del TEP son calculados usando  $\text{TEP} = 0.847\nu_{\text{CO}} + 336$  (Ec 1), ecuación obtenida por regresión lineal de valores  $\nu_{\text{av}}\text{CO}$  experimentales de complejos  $[\text{IrCl}(\text{CO})_2]$  ya reportados.<sup>34, 40</sup>



Para tener una idea de la fuerza electrodonadora del NHC sintetizado se calcula el valor de TEP para el compuesto **7**. De acuerdo a las referencias<sup>34, 40</sup> un valor menor de TEP indica que el ligante es mejor electrodonador, a diferencia de un valor más grande de TEP, que indica que el ligante es menos electrodonador. El TEP calculado para el compuesto **7** es de 2052.1, este valor es menor en comparación con los valores de **XVI** y **XVII**<sup>8</sup> que son los más parecidos en estructura con el compuesto **7** (TEP = 2055.9 y TEP = 2055.4 respectivamente). Esto quiere decir que el compuesto **7** es mejor electrodonador en comparación con **XVI y XVII**, sin embargo, este valor de TEP aún permanece alto en comparación con **XX**<sup>93</sup> que es el mejor electrodonador. Como se puede ver en la **tabla 5**, el sistema poliaromático adyacente en las posiciones C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> no tiene efecto directo en el poder electrodonador del ligante NHC, por el contrario, lo disminuye.

## Capítulo 6. Evaluación catalítica

Se llevó a cabo la evaluación catalítica del compuesto **5** en la oxidación de alcoholes bencílicos *para* sustituidos. Se realizaron experimentos bajo diferentes condiciones de reacción, cambiando el tiempo y el porcentaje de catalizador, así como el uso de diferentes bases, de esta forma fue posible encontrar las condiciones óptimas para la reacción. Los rendimientos se calcularon por medio de RMN -  $^1\text{H}$  utilizando 1,2,4,5-tetrametilbenceno como estándar (**Esquema 15**).



**Esquema 15.** Condiciones de reacción para la oxidación de alcoholes bencílicos *para* sustituidos

Se utilizó 1.65%mol de catalizador, en tolueno durante 24 h. La reacción se realizó en ausencia de base, obteniendo un 25% de rendimiento. Con la intención de optimizar las condiciones se emplearon distintos carbonatos de la familia I y II. Se observó una conversión favorable utilizando carbonatos de la familia I y con metales de mayor número atómico, siendo el Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ligeramente mejor, pasando de una conversión de 25 a 29%. (**Tabla 6**).

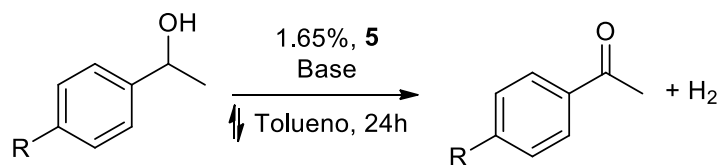
**Tabla 6.** Rendimientos obtenidos para la oxidación del alcohol bencílico con diferentes bases.

Base	Rendimiento (%)
Sin base	25
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25.3
CaCO <sub>3</sub>	27.2
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28.7
SrCO <sub>3</sub>	29.0
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29.1

Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo en tolueno durante 24h, con 1.65% mol de catalizador. Los rendimientos se cuantificaron por medio de RMN-<sup>1</sup>H con C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> como estándar.

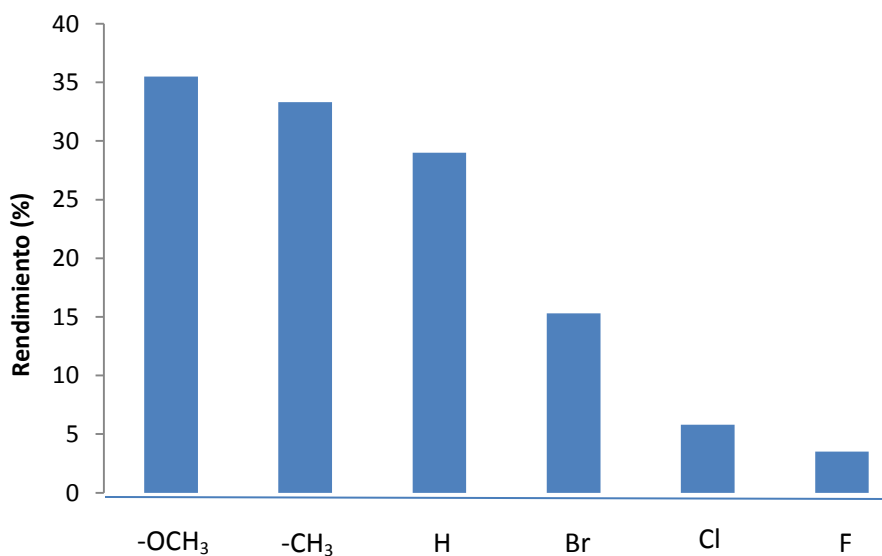
Con la intención de expandir la aplicabilidad de la reacción catalítica, se exploró la reactividad frente a alcoholes bencílicos *para*-sustituídos. Los sustratos que se emplearon se muestran en la **tabla 7**, e incluyen grupos funcionales como éter, alquilo y halógenos. Los rendimientos obtenidos van desde bajos a moderados. Cabe resaltar que se obtiene selectivamente el aldehído correspondiente del alcohol bencílico. Empleando 4-metoxibencilalcohol como sustrato se obtiene un rendimiento del 35.5%, mientras que con 4-fluorbencilalcohol el rendimiento cae en 3.5%. Se muestra una tendencia general con los sustratos empleados; entre más electrodonador es el *para*-sustituyente del sustrato mayor es el rendimiento obtenido (**Figura 26**).

**Tabla 7.** Rendimientos obtenidos de la oxidación de derivados del alcohol bencílico *para* sustituidos.



R	Rendimiento (%)
OCH <sub>3</sub>	35.5
CH <sub>3</sub>	33.3
H	29.1
Br	15.3
Cl	5.8
F	3.5

Las reacciones se llevaron a cabo a reflujo en tolueno durante 24h, con 1.65% de catalizador y con Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como base. Los rendimientos se cuantificaron por medio de RMN-<sup>1</sup>H con C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> como estándar.



**Figura 26.** Rendimientos obtenidos de la reacción de oxidación de los alcoholes bencílicos *para* sustituidos.

## Capítulo 7. Conclusiones

Por medio de diversas reacciones se sintetizó una sal de azolio con un fragmento fusionado de quinoxalina poliaromático a partir de bencimidazol. Con esta sal se sintetizó un NHC y sus respectivos complejos de Ru(II) e Ir(I). Los precursores del ligante, el NHC y los complejos derivados se caracterizaron por medio de las técnicas espectroscopias de Ir, RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, espectroscopía de masas y análisis elemental. Actualmente se están haciendo intentos de obtener cristales adecuados de los compuestos para su estudio por difracción de rayos x.

Se encontró que la sal de azolio y el compuesto **3** presentaban propiedades fotoluminiscuentes en disolución con luz UV de 450nm, sin embargo, los complejos de Ru(II) y Ir(I) ya no presentaban esta propiedad, debido probablemente al mayor peso molecular de estos complejos. Por esta razón, esta propiedad se descartó como un posible factor para aumentar la electrodonación en el NHC.

A pesar de esto, el ligante presenta un valor calculado de TEP de 2052.1, un valor bajo en comparación con otros valores de TEP calculados para complejos con estructuras de NHC similares, lo cual indica que el nuevo NHC sintetizado es mejor electrodonador. Sin embargo, el TEP aún es alto en comparación con el complejo derivado de imidazolilideno, el cual no presenta ningún sustituyente en las posiciones C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup>. Esto nos indica que los sustituyentes poliaromáticos en C<sup>4</sup> y C<sup>5</sup> no están teniendo una influencia directa en la fuerza de electrodonación de este NHC.

Se evaluó la actividad catalítica del complejo de Ru(II) en la reacción de oxidación de alcoholes bencílicos *para* sustituidos, con el fin de aumentar la eficiencia para este tipo de reacción. Los resultados muestran que el complejo de Ru (II) presenta una actividad catalítica moderada, en contraste con los resultados reportados por E. Peris<sup>88</sup> y Hwang<sup>89</sup>, los cuales muestran mejores resultados en este tipo de reacción. Los

complejos utilizados por estos investigadores tienen un ligante imidazolilideno, esto quiere decir que probablemente el ligante NHC poliaromático no favorece la  $\beta$ -eliminación en el ciclo catalítico o la formación del complejo alcóxido. Tampoco se observó un efecto importante al usar una base, incluso al variar su naturaleza. Con estos resultados se puede tener un antecedente para el desarrollo de catalizadores más eficientes en futuras investigaciones.

# Capítulo 8. Sección experimental

## 8.1. Instrumentación

Para determinar los puntos de fusión de todos los compuestos se utilizó un aparato BARNSTEAD ELECTROTHERMAL 9300. Los puntos de fusión obtenidos son reportados sin corrección.

Se utilizó una balanza analítica modelo EXPLORER PRO de la marca OHAUS, con resolución de 0.0001 gr.

Se utilizó un espectrofotómetro IR Brucker Tensor 27 para los resultados de IR.

EL equipo de resonancia magnética nuclear utilizado fue un Bruker-Avance de 300MHz, se usó DMSO-d<sub>6</sub> y CDCl<sub>3</sub> como disolvente y TMS como estándar interno. Para el análisis de los espectros de RMN se utilizó el programa MestReNova v7.0.2-8623 con valores predeterminados para los cálculos de transformada de Fourier, pico y área bajo la curva.

Se utilizó un equipo JOEL JMS-SX 102A para el análisis de las masas de todos los compuestos por el método de bombardeo rápido de átomos (FAB<sup>+</sup>).

Todos los disolventes utilizados en este trabajo de tesis, así como los reactivos para las pruebas catalíticas y para la síntesis de los catalizadores, fueron obtenidos de Aldrich Chem Co. y el material de vidrio utilizado fue de la marca PYREX con previo trabajo de secado.

## 8.2. Síntesis de los compuestos 4, 5, 6, 7

### 8.2.1. Síntesis del compuesto 4

Se colocan 0.100 mg (0.257mmol) de yoduro de 1,3-dibutil-5,6-diaminobenzimidazol en etanol anhidro, se agregan 0.084g (0.252mmol) de furil y se deja agitar por 25 minutos, después se le agrega una gota de ácido acético glacial y se deja a reflujo durante 24 horas. Después de ese tiempo se precipita por vacío y con *n*-hexano, se filtra y se lava con etanol frío. El compuesto es de color amarillo fuerte y se obtiene con un rendimiento del 89% (123.8 mg). Su punto de fusión es de 223-225 °C.

### 8.2.2. Síntesis del compuesto 5

Se colocan 50mg (0.092 mmol) del compuesto **4** en 1,2-dicloroetano anhidro en un matraz totalmente protegido de la luz, se agrega 106 mg de Ag<sub>2</sub>O (0.0457 mmol), se deja en agitación por hora y media a temperatura ambiente. Después de ese tiempo y sin destapar el matraz se le agrega 28.5mg del precursor metálico ([RuCl<sub>2</sub>(*p*-cimeno)]<sub>2</sub>, (0.047mmol), se deja agitando aproximadamente 2 horas hasta observar un precipitado color blanco, la mezcla de reacción se filtra, el disolvente se evapora y se precipita redisolviendo con diclorometano y *n*-hexano. El complejo **5** es de color amarillo fuerte con un punto de fusión de 186-188 °C, se obtiene con un rendimiento del 82% (54.4mg).



### 8.2.3. Síntesis del compuesto 6

Para la síntesis del compuesto **6** se utiliza el mismo procedimiento. Se agrega 31.0mg (0.046mmol) del precursor metálico de Ir(I) ( $[\text{IrClCOD}]_2$ ) en un matraz protegido de la luz. El complejo **6** es de color amarillo y se obtiene con un rendimiento del 72% (50mg), Su punto de fusión es de 192-194 °C.

### 8.2.4. Síntesis del compuesto 7

El compuesto **7** se sintetizó partiendo de 50mg (0.066 mmol) del compuesto **6** en 1,2-diclorometano anhidro, en el cual se burbujea constantemente CO durante 15 minutos, hasta que la mezcla de reacción cambia a un tono de amarillo claro. Después de ese tiempo se evapora el disolvente, se redisuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se precipita con *n*-hexano. El compuesto **7** se obtiene con un rendimiento del 100% (46mg). Su punto de fusión es de 164-165°C

## 8.3. Actividad catalítica del compuesto 5 en la reacción de oxidación de alcohol bencílico.

En un matraz bola de 50mL se colocan 14.34  $\mu\text{L}$  (0.138 mmol) de alcohol bencílico en 15 mL de tolueno y 1.65 mg (2.28  $\mu\text{mol}$ ) del compuesto **5**. La reacción se calienta a reflujo durante 24 h. Después de ese tiempo el producto se filtra por celita, se colecta en un matraz bola y se evapora el disolvente, posteriormente se colecta una alícuota con  $\text{CDCl}_3$  en un tubo de RMN para determinar el rendimiento.

#### **8.4 Actividad catalítica con diferentes bases para la reacción de oxidación del alcohol bencílico.**

En un matraz bola de 50 mL se colocan 1.65 mg (2.28  $\mu\text{mol}$ ) del compuesto **5**, 14.34  $\mu\text{L}$  (0.138mmol) de alcohol bencílico y 0.138 mmol de las bases correspondientes ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) en 15 mL de tolueno. La reacción se calienta a reflujo durante 24h. Después de ese tiempo el producto se filtra por celita, se colecta en un matraz bola y se evapora el disolvente, posteriormente se colecta una alícuota con  $\text{CDCl}_3$  en un tubo de RMN para determinar el rendimiento.

#### **8.5. Actividad catalítica frente a alcoholes bencílicos *para* sustituidos.**

En un matraz bola de 50mL se colocan 0.138 mmol del alcohol bencílico *para* sustituido, 1.65 mg (2.28  $\mu\text{mol}$ ) del compuesto **5** y 45.15 mg (0.138 mmol) de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  en 15 mL de tolueno. La reacción se calienta a reflujo durante 24 h. Después de ese tiempo el producto se filtra por celita, se colecta en un matraz bola y se evapora el disolvente, posteriormente se colecta una alícuota con  $\text{CDCl}_3$  en un tubo de RMN para determinar el rendimiento.

# Referencias

1. Hermann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Kocher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371-2373.
2. Enders, D.; Gielen, H.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H. *Chem. Rev.* **1996**, *129*, 1483-1485.
3. Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F. P. Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92
4. Runyon, J. W. *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1165–1172.
5. Iguá, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463-6469.
6. Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 365-368.
7. Vougioukalakis, G. C. Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746–1787.
8. Tapu, D.; McCarty, Z.; Hutchinson, L.; Ghattas, C.; Chowdhury, M.; Salerno, J.; VanDerveer, D. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *749*, 134-139.
9. Valdés H, Poyatos M, Peris E. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3654–3659
10. Scott D. C., Richard E. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2007-2014.
11. Hahn, F.; Ekkehardt, J.; Mareike, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3125.
12. a) Chugaev, L.; Skanavy-Grigorizeva, M. *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776-777. b) Chugaev, I.; Skanavy-Grigorizeva, M; Posniak, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 37-42.
13. Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580-581.
14. a) Wanniarachchi Y. A., Slaughter L. M., *Chem. Commun.* **2007**, 3294 – 3296; b) Moncada A. I., Manne S., Tanski J. M., Slaughter L. M., *Organometallics*, **2006**, *25*, 491 – 505; c) Stork J. R., Olmstead M. M., Balch A. L., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7508 – 7515; d) Stork J. R., Olmstead M. M., Fettinger J. C., Balch A. L., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 849 – 857.
15. Doering, W. v. E.; Hoffmann, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162-6164.
16. Wanzlick, H.-W. Schönherr, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141–142.
17. Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.

18. Hong N. K, Li Y., Ganguly R., Mathey F., *Organometallics*, **2013**, 32, 2287–2290.
19. McKiernan, G. J. Hartley, R. C., *Organic Letters.*, **2003**, 5, 4389–4392.
20. De Frémont, P., Marion, N. Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892.
21. Heinemann, C., Müller, T., Apeloig, Y. Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2023–2038.
22. Arduengo, A. J., III, Rasika Dias, H. V., Harlow, R. L. Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530–5534.
23. Arduengo, A. J., III, Goerlich, J. R. Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11027–11028
24. Melaimi, M., Soleilhavoup, M. Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2010**, 49, 8810–8849.
25. Lavallo, V., Canac, Y., Präsang, C., Donnadieu, B. Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2005**, 44, 5705–5709.
26. Aldeco-Perez, E *Science* **2009**, 326, 556–559.
27. Schuster, O. Yang, L. Raubenheimer, H. G. Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445–3478
28. Zhukhovitskiy, A. V., Mavros, M. G., Van Voorhis, T. Johnson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7418–7421.
29. Kuhn, N. Al-Sheikh, A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 829–857.
30. Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S. César, V. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2705–2733.
31. Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2010**, 49, 6940–6952.
32. Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
33. Chianese, A.R., Li, X., Janzen, M.C., Faller, J.W., and Crabtree, R.H. *Organometallics*, **2003**, 22, 1663–1667.
34. Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723–6753.
35. a) Taylor W. J.; Pitzer K. S.; Res J. *Nat. Bureau Stand.*, **1947**, 38, 1-55. b) Dorta, R., Stevens, E.D., Scott, N.M., Costabile, C., Cavallo, L., Hoff, C.D., Nolan, S.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 2485–2495

36. Decius J. C., *Chem J. Phys.*, **1953**, 21, 1121-1123.
37. Cyvin S. J.; Slater N. B., *Nature*, **1960**, 188, 485–485.
38. Decius J., *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 241-242.
39. Cyvin S. J., *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitetsforlaget, **1971**, pp. 68–73.
40. Kelly, R. A., III; Clavier, H. ; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardijiev, I.; Hoff, C.D.;Cavallo, L.;Nolan, S.P. *Organometallics*, **2008**, 27, 202-206
41. Tolman C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2953–2956.
42. Tolman C. A., *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, 1, 337–353.
43. Arduengo A III., Harlow R. Kline M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 361–363.
44. Arduengo A III, Dias R., Harlow R.; Kline M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5530–5534.
45. Jacobsen, H., Correa, A., Poater, A., Costabile, C. Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 687–703.
46. Kascatan A. -NebiogluPanzner, M. J., Tessier C. A., Cannon C. L., Youngs W. J., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 884 – 895.
47. Mercks, L. Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1903–1912.
48. Oisaki, K., Li, Q., Furukawa, H., Czaja, A. U. Yaghi, O. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9262–9264.
49. Lee, K.M., Lee, C. K. Lin, I. J.B. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1997**, 36, 1850–1852.
50. Boydston, A. J., Williams, K. A. Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12496–12497.
51. Visbal, R. Concepción Gimeno, M. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3551–3574.
52. Hindi, K. M., Panzner, M. J., Tessier, C. A., Cannon, C. L. Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859–3884.
53. Hickey, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12570–12571.
54. Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C. Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1995**, 34, 2371–2374
55. Normand, A. T. Cavell, K. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781–2800.

56. Marion, N. Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1776–1782.
57. Marciniak, B. Hydrosilylation. In *Advances in Silicon Science*, Ed. Marciniak, B. Vol. 1, 3–51, Springer, **2009**
58. Kantchev, E. A. B., O'Brien, C. J. Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2768–2813.
59. Fortman, G. C. Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151–5169.
60. Würtz, S. Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1523–1533.
61. Valente, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 3314–3332
62. Samojł/owicz, C., Bieniek, M. Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3708–3742.
63. Hartung, J. Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10183–10185.
64. Herrmann, W. A., Elison, M., Fischer, J., Köcher, C. Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1995**, 34, 2371–2374
65. a) Sheldon, R. A.; Kochi, J. K. In *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*; Academic Press: New York, **1981**. b) Ley, S. V.; Norman, J.; Griffith, W. P.; Marsden, S. P. *Synthesis* **1994**, 639-640. c) Murahashi, S.-I.; Naota, T.; Oda, Y.; Hirai, N. *Synlett* **1995**, 733-734. d) Krohn, K.; Vinke, I.; Adam, H. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1467-1468.
66. Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **2000**.
67. Sheldon R.A., Kochi J.K., *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
68. Hudlick M., *Oxidation in Organic Chemistry*, ACS Monographs 186, American Chemical Society, Washington DC, **1990**.
69. Crabtree R.H., Habib A., 1.1-Oxidation by chemical methods, in: B.M. Trost, I. Fleming (Eds). *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1991**, 1-20.
70. a) Meunier, B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1986**, 578-589. b) Groves, J. T.; Quinn, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 5790-5796. c) Leising, R. A.; Takeuchi, K. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4391-4398. d) Okamoto, T.; Sasaki, K.; Oka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1187-1193. e) Davis, S.; Drago, R. S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 250-258.
71. a) Sheldon, R. A. In *Dioxygen Activation and Homogeneous Catalytic Oxidation*; Simandi, L. L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1991**, 573-576. b) James, B. R. In *Dioxygen*

*ActiVation and Homogeneous Catalytic Oxidation*; Simandi, L. L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1991**, 195-199.

**72.** Markó, I. E.; Giles, P. R.; Tsukazaki, M.; Brown, S. M.; Urch, C. J. *Science* **1996**, 274, 2044-2087.

**73.** Fujita K., Furukawa S., Yamaguchi R., *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 289-292.

**74.** Ishii Y., Nakano T., Inada A., Kishigami Y., Sakurai K., Ogawa M., *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 240-242.

**75.** Van Buijtenen J., Meuldijk J., Vekemans J.A.J.M., Hulshof L.A., Kooijman H., Spek A.L., *Organometallics*, **2006**, 25, 873-881.

**76.** Zhang J., Gandelman M., Shimon L.J.W., Rozenberg H., Milstein D., *Organometallics* **2004**, 23, 4026-4033.

**77.** Sharpless, K. B.; Akashi, K.; Oshima, K. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 29, 2503-2507.

**78. a)** Murahashi, S.-I. *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 403-408. **b)** Murahashi, S.-I.; Naota, T. In *Advances in Metal-Organic Chemistry*; JAI Press: Greenwich, CT, **1994**; 3, 225-236. **c)** Murahashi, S.-I.; Naota, T. *Synthesis* **1993**, 433-439.

**79. a)** Griffith, W. P.; Ley, S. V. *Aldrichimica Acta* **1990**, 23, 13-30. **b)** Ley, S. V.; Norman, J.; Griffith, W. P.; Marsden, S. P. *Synthesis* **1994**, 639-647.

**80.** Griffith, W. P. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 179-185.

**81. a)** Bressan, M.; Mengarda, M.; Morvillo, A. In *Dioxygen Activation and homogeneous Catalytic Oxidation*; Simandi, L. L., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1991**; pp 155. **b)** Agarwal, D. D.; Jain, R.; Sangha, P.; Rastogi, R. *Ind. J. Chem.* **1993**, 32B, 381-383. **c)** Morris, P. E.; Kiely, D. E. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 1149-1150. **d)** Barak, G.; Dakka, J.; Sasson, Y. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3553-3556. **e)** Boelrijk, A. E. M.; van Velzen, M. M.; Neenan, T. X.; Reedijk, J.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2465-2468. **f)** Tomioka, H.; Takai, K.; Oshima, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1605-1609. **g)** Genet, J. P.; Pons, D.; Juge', S. *Synth. Commun.* **1989**, 19, 1721-1723. **h)** Inokuchi, T.; Nakagawa, K.; Torii, S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3223-3228.

**82. a)** Morton, D.; Cole-Hamilton, D. J.; Utuk, I. D.; Paneque- Sosa, M.; Lopez-Poveda, M. *J. Chem. Soc.*, **1989**, 489-496. **b)** Morton, D.; Cole-Hamilton, D. J. *Chem. Soc.*, **1988**, 1154-1158. **c)** Morton, D.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc.*, **1987**, 248-256. **d)** Delgado-Lieta, E.; Luke, M. A.; Jones, R. F.; Cole-Hamilton, D. J. *Polyhedron* **1982**, 1, 839-845.

**83. a)** Itagaki, H.; Shinoda, S.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 2291-2298. **b)** Shinoda, S.; Itagaki, H.; Saito, Y. *J. Chem. Soc.*, **1985**, 860.23-56, **c)** Shinoda, S.; Kojima, T.; Saito, Y. *J. Mol. Catal.* **1983**, 18, 99-105.

84. Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *Organometallics* **2004**, 23, 4026-4033.
85. Fujita k. N. Tanino, R. Yamaguchi. *Org. Lett.* **2007**, 9, 109-111.
86. Peris E., Poyatos M., Prades A. Corberán R., *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11474 – 11479.
87. Miecznikowski J. R. Caradonna, J. P. Foley, K. M. Kwiecien D. J. Lisi G.P., Martinez A. M. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 657–661
88. Prades A., Peris E., Albrecht M., *Organometallics*, **2011**, 30, 1162–1167.
89. Naziruddin A. R., Zhuang C.-S Lin., W.-J. Hwang W.-S., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5335–5342.
90. Campos J., Sharninghausen L. S., Manas M. G. Crabtree R. H., *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 5079–5084.
91. Peris E., Top, *Organomet. Chem.* **2007**, 21, 83-116.
92. Tapu D., Dixon, D. A., Roe C., *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3385–3407
93. Praetorius J.M., Crudden C.M., *Dalton Trans.* **2008**, 4079-4094.