

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



Campus Guanajuato

División de Ciencias
Naturales y Exactas
Departamento de
Química

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

DOCTORADO EN QUÍMICA

'SÍNTESIS DE LIGANTES TIPO NacNac A PARTIR DE CARBENOS TIPO FISCHER'

M.C.Q. LUIS JAVIER BENÍTEZ PUEBLA

Asesor: Dr. Miguel Ángel Vázquez Guevara

Co-asesor: Dr. David Cruz Cruz

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Síntesis Orgánica del Departamento de Química de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Vázquez Guevara y el Dr. David Cruz Cruz con el apoyo económico de los proyectos de investigación CONACYT-CB #A1-S-27694, Laboratorio Nacional UG-UAA-CONACyT 299078 y DAIP-UGto # 034/2021.

CONTENIDO

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	1
CONTENIDO	2
ÍNDICE DE ESQUEMAS	4
ÍNDICE DE FIGURAS.....	5
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
LISTA DE ABREVIACIONES.....	10
RESUMEN.....	11
1. Lista de compuestos nuevos.....	12
OBJETIVOS	13
JUSTIFICACIÓN.....	17
HIPÓTESIS	18
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	19
1. CARBENOS	19
1.1. Definición de carbeno	19
1.2. Clases de carbenos.....	19
2. CARBENOS DE FISCHER.....	21
3. β -AMINOAZADIENOS.....	26
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER	33
1. INTRODUCCIÓN	33
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39

CONTENIDO

2.1. SÍNTESIS DE CARBENOS DE FISCHER	39
2.2. SÍNTESIS DE AZADIENOS.....	40
2.3. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS	59
3. CONCLUSIONES.....	63
CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA	64
1. INTRODUCCIÓN	64
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
2.1. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO	68
2.2. REDUCCIONES DE ALDEHÍDOS Y CETONAS CON COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO	88
3. CONCLUSIONES.....	99
PERSPECTIVAS.....	100
ANEXOS.....	102
1. Síntesis de β -amino-1-azadienos.....	103
2. Síntesis de diazaborininas.....	124
3. Espectros de absorción y emisión de diazaborininas.....	142
4. Síntesis de compuestos ciclotmetalados de iridio.....	144
BIBLIOGRAFÍA	192

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reactividad de carbenos tipo Fischer.....	23
Esquema 2. Otras reacciones con carbenos de Fischer	24
Esquema 3. Objetivos de este trabajo.....	25
Esquema 4. Reducción de cetonas a través de complejos de iridio tipo Fischer	31
Esquema 5. Reactividad de carbenos β -aminocarbenos de Fischer	35
Esquema 6. Otras reacciones con carbenos de Fischer	36
Esquema 7. Otras reacciones con carbenos de Fischer	37
Esquema 8. Síntesis de ligantes tipo NacNac	38
Esquema 9. Síntesis de carbenos tipo Fischer	39
Esquema 10. Reactividad de β -amino-1-azadieno usando cobre.	43
Esquema 11. Probable mecanismo para la formación de azadienos ^[65]	49
Esquema 12. Reacción analizada mediante GC-MS de 4a	51
Esquema 13. Diazaborininas obtenidas 7a-i	60
Esquema 14. Activación de enlace C-H	65
Esquema 15. Formación de catalizadores de iridio con mayor actividad catalítica	66
Esquema 16. Reacción de activación del enlace C-D con complejos de iridio	67
Esquema 17. Síntesis de compuestos ciclometalados de iridio	69
Esquema 18. Pruebas con otros compuestos de iridio	90
Esquema 19. Porcentajes de transformación medido por HPLC de los aldehídos y cetonas probados.....	94
Esquema 20. Reacción de adición oxidativa.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Carbenos tipo +M/+M	19
Figura 2. Análogos enmascarados de carbenos tipo -M/-M	20
Figura 3. Carbeno tipo -M/+M.....	20
Figura 4. Carbenos tipo +M/-.....	20
Figura 5. Ciclopropilideno, encontrados en flamas de combustión y en el espacio interestelar	21
Figura 6. Carbeno triplete estable	21
Figura 7. Estructura general de un Carbeno de Fischer	22
Figura 8. Estructuras relacionadas a los β -dicetiminatos.....	26
Figura 9. Estructura básica de un BODIPY	27
Figura 10. Derivados de boro	28
Figura 11. Compuestos fluorescentes derivados de iridio	29
Figura 12. Compuestos de iridio con actividad biológica	30
Figura 13. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto 3d , CDCl_3 , 125 MHz del carbeno	40
Figura 14. Aduetos de Michael obtenidos	41
Figura 15. Espectro del compuesto 4a ^1H -RMN, CDCl_3 , 500 MHz de aducto 1,4 tipo Michael.	42
Figura 16. Diagramas ORTEP de 90 y 92 (50% de probabilidad)	44
Figura 17. ^1H RMN CDCl_3 , de crudo de reacción de azadieno 6a	50
Figura 18. ^1H RMN CDCl_3 , de crudo de reacción de azadieno 6l	51
Figura 19. Cromatograma del crudo de reacción de 5a	52
Figura 20. Espectro de MS para el aldehído de 5a	52
Figura 21. Cinética de reacción en CDCl_3 , ^{13}C RMN, 125 MHz	54
Figura 22. Cinética de reacción en CD_3CN , ^{13}C RMN, 125 MHz.....	55
Figura 23. Cinética de reacción en C_6D_6 , ^{13}C RMN, 125 MHz	56
Figura 24. Espectro de HRMS ESI+ de la cinética 24 horas en benceno	57

INDICE DE FIGURAS

Figura 25. Espectro de HRMS ESI+ de la cinética 1 y 2 horas en cloroformo.....	57
Figura 26. Diagrama de ORTEP 50% de probabilidad.....	58
Figura 27. Diagrama ORTEP a 50% probabilidad de la diazaborinina 7f	60
Figura 28. Desplazamiento de Stokes para las diazaborininas 7f y 7i	62
Figura 29. Compuestos de iridio fluorescentes	65
Figura 30. Moléculas de iridio reportadas como catalizadores	68
Figura 31. ¹ H RMN, 500 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	71
Figura 32. ¹ H RMN, 500 MHz, C ₆ D ₆ , expansión 6.2-7.5 ppm de 8c	72
Figura 33. ¹³ C RMN, 124.5 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	74
Figura 34. ¹³ C RMN, 124.5 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	75
Figura 35. ¹³ C RMN, 124.5 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	76
Figura 36. COSY RMN, 500 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	77
Figura 37. HMBC, 500 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	78
Figura 38. HMQC, 500 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	79
Figura 39. NOESY, 500 MHz, C ₆ D ₆ de 8c	80
Figura 40. ¹ H RMN obtenida en C ₆ D ₆ (magenta), ¹ H RNM obtenida en CDCl ₃ (azul) de 8c . 82	
Figura 41. ¹³ C RMN obtenida en C ₆ D ₆ (magenta), ¹ H RNM obtenida en CDCl ₃ (azul) de 8c 83	
Figura 42. Cinética de reacción para la obtención de compuestos ciclometalados de iridio ¹ H CD ₂ Cl ₂ de 8k	85
Figura 43. Cinética de reacción para la obtención de compuestos ciclometalados de iridio ¹ H CD ₂ Cl ₂ de 8k	87
Figura 44. Crudo de reacción reducción de acetofenona con 8a , 8c y 8g	91
Figura 45. Cinética de reacción para la transformación a acetofenona	92
Figura 46. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 9	95
Figura 47. ¹ H RMN de crudo de reacción de reacción de adición oxidativa de 8k	97
Figura 48. ¹ H RMN de crudo de reacción de reacción de adición oxidativa de 8c	98
Figura 49. Posibles complejos de galio y aluminio con los ligantes obtenidos	100
Figura 50. Compuesto 77i	100
Figura 51. Estructura general de compuestos de iridio	101

INDICE DE FIGURAS

Figura 52. Propuesta de catalizadores con nuevos sustituyentes	101
Figura 53. Espectro de ^1H -RMN, CDCl_3 , 500 MHz de heterodieno.....	124
Figura 54. Espectros de absorción de las diazaborininas.....	142
Figura 55. Espectros de emisión diazaborininas	143
Figura 56. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de 8a	144
Figura 57. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de 8a	144
Figura 58. Espectro de COSY, CDCl_3 , 500 MHz de 8a	145
Figura 59. Espectro de HMBC, CDCl_3 , 500 MHz de 8a	146
Figura 60. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de 8a	147
Figura 61. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de 8a	148
Figura 62. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de 8b	149
Figura 63. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de 8b	150
Figura 64. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de 8b	151
Figura 65. Espectro de HMBC, CDCl_3 , 500 MHz de 8b	152
Figura 66. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de 8b	153
Figura 67. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de 8b	154
Figura 68. Espectro de ^1H RMN, C_6D_6 , 500 MHz de 8c	155
Figura 69. Espectro de ^{13}C RMN, C_6D_6 , 125 MHz de 8c	156
Figura 70. Espectro de DEPT, C_6D_6 , 125 MHz de 8c	157
Figura 71. Espectro de HMBC, C_6D_6 , 500 MHz de 8c	158
Figura 72. Espectro de HSQC, C_6D_6 , 500 MHz de 8c	159
Figura 73. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de 8d	160
Figura 74. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de 8d	161
Figura 75. Espectro de COSY, CDCl_3 , 500 MHz de 8d	162
Figura 76. Espectro de HMBC, CDCl_3 , 500 MHz de 8d	163
Figura 77. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de 8d	164
Figura 78. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de 8d	165
Figura 79. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de 8e	166
Figura 80. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de 8e	167

INDICE DE FIGURAS

Figura 81. Espectro de COSY, CDCl ₃ , 500 MHz de 8e	168
Figura 82. Espectro de DEPT, CDCl ₃ , 125 MHz de 8e	169
Figura 83. Espectro de HMBC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8e	170
Figura 84. Espectro de HSQC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8e	171
Figura 85. Espectro de NOESY, CDCl ₃ , 500 MHz de 8e	172
Figura 86. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8f	173
Figura 87. Espectro de ¹³ C RMN, CDCl ₃ , 125 MHz de 8f	173
Figura 88. Espectro de COSY, CDCl ₃ , 500 MHz de 8f	174
Figura 89. Espectro de HSQC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8f	174
Figura 90. Espectro de HMBC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8f	175
Figura 91. Espectro de NOESY, CDCl ₃ , 500 MHz de 8f	175
Figura 92. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8g	176
Figura 93. Espectro de ¹³ C RMN, CDCl ₃ , 125 MHz de 8g	177
Figura 94. Espectro de COSY, CDCl ₃ , 500 MHz de 8g	178
Figura 95. Espectro de HMBC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8g	179
Figura 96. Espectro de HSQC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8g	180
Figura 97. Espectro de NOESY, CDCl ₃ , 500 MHz de 8g	181
Figura 98. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8h	182
Figura 99. Espectro de ¹³ C RMN, CDCl ₃ , 125 MHz de 8h	183
Figura 100. Espectro de COSY RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8h	184
Figura 101. Espectro de HMBC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8h	185
Figura 102. Espectro de HSQC, CDCl ₃ , 500 MHz de 8h	186
Figura 103. Espectro de NOESY, CDCl ₃ , 500 MHz de 8h	187
Figura 104. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8i	188
Figura 105. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8j	189
Figura 106. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8k	190
Figura 107. Espectro de ¹ H RMN, CDCl ₃ , 500 MHz de 8l	191

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Optimización de síntesis de azadienos	45
Tabla 2. Alcance de la síntesis de azadienos	46
Tabla 3. Optimización de la coordinación	69
Tabla 4. Alcance de la reacción	88
Tabla 5. Pruebas de reducción de la acetofenona	89

LISTA DE ABREVIACIONES

LISTA DE ABREVIACIONES

2D	Bidimensional
AIBN	Azaisobutironitrilo
COD	Ciclooctadieno
COE	Cicloocteno
COSY	Espectroscopia de correlación
<i>m</i>-CPBA	Ácido <i>meta</i> -cloroperoxibenzoico
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a masas
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta resolución
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
LDA	Litio diisopropilamina
MW	Microondas
NMP	N-metilpirrolidona
NOESY	Nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia magnética nuclear
TEA	Trietilamina
THF	Tetrahidrofurano
TMSCI	Cloruro de trimetilsililo
TOF	Turnover frequency

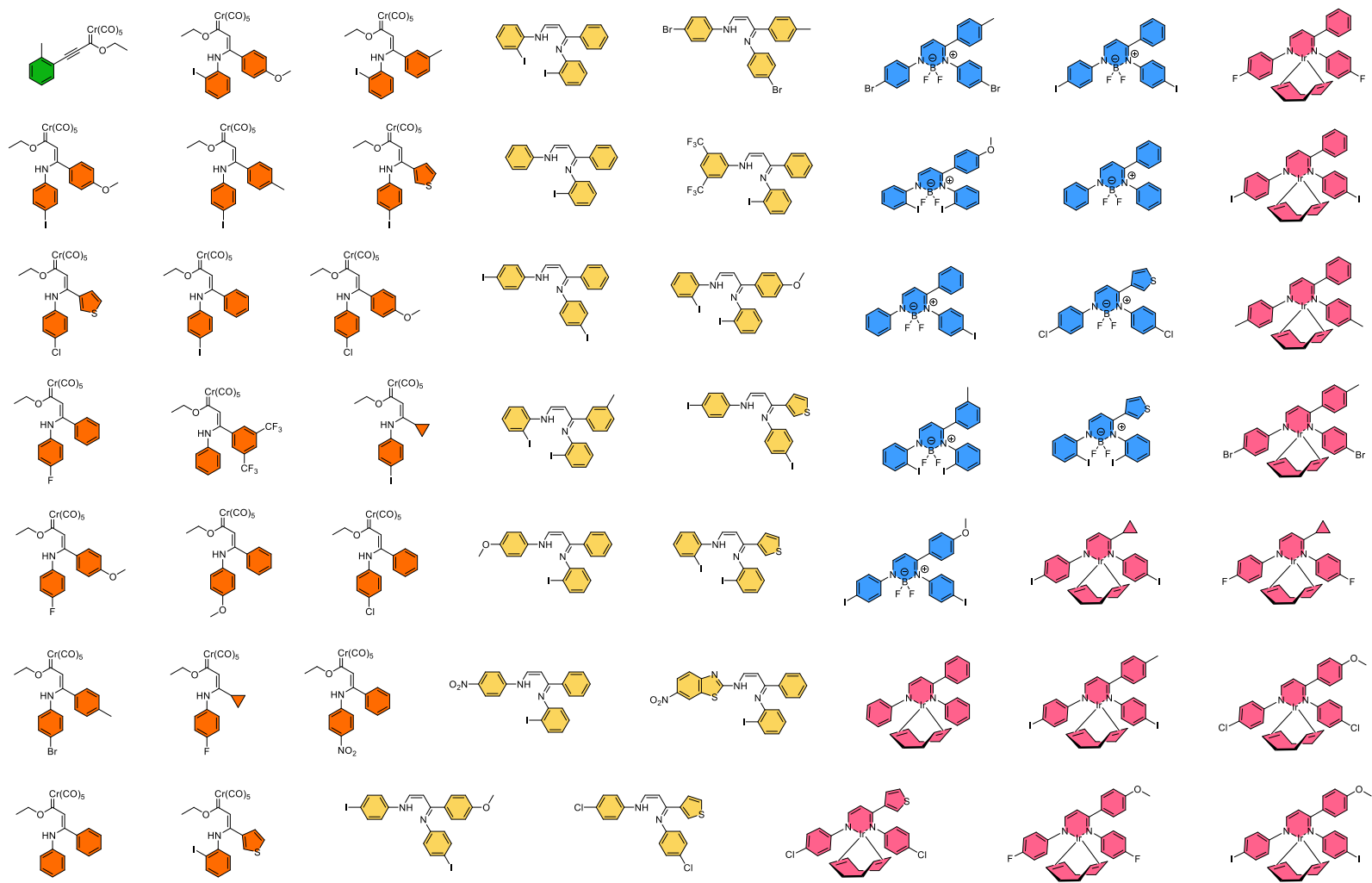
RESUMEN

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se planteó estudiar a los carbenos de Fischer como plataformas sintéticas en la construcción de ligantes. Para ello, se realizó la síntesis y el estudio de reactividad de compuestos β -aminoazadienos, los cuales también son conocidos como β -dicetiminatos o como ligantes tipo NacNac fueron propuestos para la síntesis de compuestos de coordinación con boro e iridio. Por un lado, se estudió sus propiedades fotofísicas esperando que presentaran el fenómeno de fluorescencia (productos coordinados con boro). Referente a los compuestos de coordinación de iridio, fueron probados en reacciones de aminación reductiva, así como reducción de aldehídos y cetonas bajo condiciones suaves.

RESUMEN

1. Lista de compuestos nuevos



OBJETIVOS

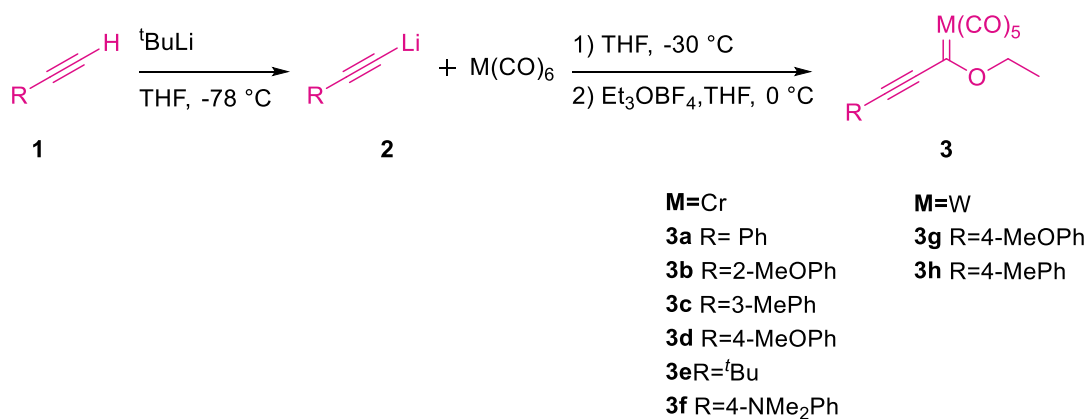
OBJETIVOS

GENERAL

Estudiar a los carbenos de Fischer como plataformas en la construcción de ligantes del tipo β -aminoazadienos, asimismo, llevar a cabo su coordinación con boro e iridio para obtener diazaborininas y compuestos ciclometalados de iridio, respectivamente. Finalmente, determinar sus propiedades fluorescentes y evaluar su capacidad catalítica como reductores de aldehídos y cetonas, de los complejos previamente mencionados.

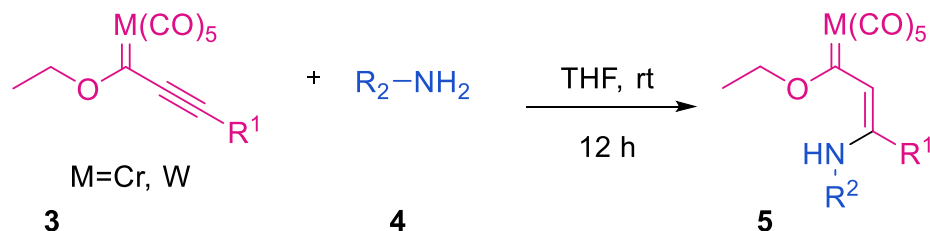
PARTICULARES

1. Síntesis de los carbenos de Fischer α , β -insaturados.



OBJETIVOS

2. Síntesis de β -aminocarbonos de Fischer



5a R¹=C₆H₅; R²=2-IC₆H₄

5b R¹=4-MeC₆H₄; R²=4-BrC₆H₄

5c R¹=C₆H₅; R²=4-IC₆H₄

5d R¹=3-MeC₆H₄; R²=2-IC₆H₄

5e R¹=4-OMeC₆H₄; R²=4-IC₆H₄

5f R¹=C₆H₅; R²=C₆H₅

5g R¹=Tienil; R²=4-IC₆H₄

5h R¹=Tienil; R²=2-IC₆H₄

5i R¹=Tienil; R²=4-ClC₆H₄

5j R¹=4-OMeC₆H₄; R²=2-IC₆H₄

5k R¹=4-OMeC₆H₄; R²=4-ClC₆H₄

5l R¹=2-OMeC₆H₄; R²=2-IC₆H₄

5m R¹=2-MeC₆H₄; R²=2-IC₆H₄

5n R¹=C₆H₅; R²=4-NO₂C₆H₄

5o R¹=C₆H₅; R²=4-FC₆H₄

5p R¹=C(CH₃)₃; R²=C₆H₅

5q R¹=4-MeC₆H₄; R²=4-IC₆H₄

5r R¹=ciclopropilo; R²=4-IC₆H₄

5s R¹=ciclopropilo; R²=4-FC₆H₄

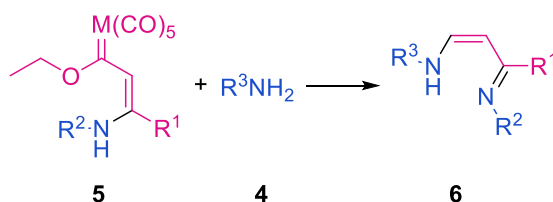
5t R¹=4-OMeC₆H₄; R²=4-FC₆H₄

5u R¹=C₆H₅; R²=4-OMeC₆H₄

5v R¹=C₆H₅; R²=4-ClC₆H₄

5w R¹=3,5-CF₃C₆H₃; R²=C₆H₅

3. Síntesis de aminoazadienos



6a R¹=C₆H₅; R²,R³=2-IC₆H₄

6b R¹=C₆H₅; R²=2-IC₆H₄; R³=C₆H₅

6c R¹=C₆H₅; R²=2-IC₆H₄; R³=4-OCH₃C₆H₄

6d R¹=C₆H₅; R²=2-IC₆H₄; R³=4-NO₂C₆H₄

6e R¹=C₆H₅; R²=2-IC₆H₄; R³=3,5-(CF₃)₂C₆H₃

6f R¹=3-Tienilo; R²,R³=4-IC₆H₄

6g R¹=C₆H₅; R²=2-IC₆H₄; R³=6-nitrobenzotialilo

6h R¹=4-MeC₆H₄; R²,R³=4-BrC₆H₄

6i R¹=C₆H₅; R²,R³=4-IC₆H₄

6j R¹=3-MeC₆H₄; R²,R³=2-IC₆H₄

6k R¹=4-OMeC₆H₄; R²,R³=4-IC₆H₄

6l R¹=4-OMeC₆H₄; R²,R³=2-IC₆H₄

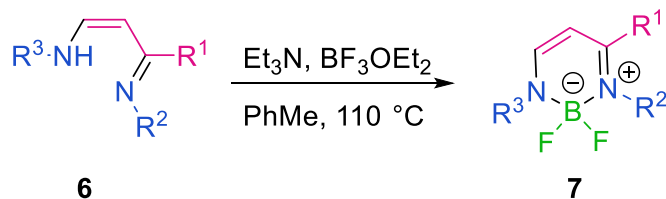
6m R¹=3-Tienilo; R²,R³=4-ClC₆H₄

6n R¹=3-Tienilo; R²,R³=2-IC₆H₄

6o R¹, R², R³=C₆H₅

OBJETIVOS

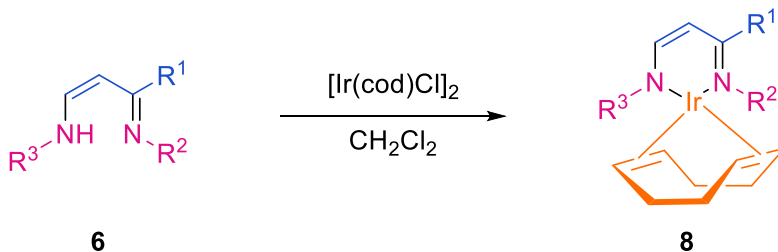
4. Síntesis de diazaborininas



- | | |
|--|---|
| 7a R ¹ =4-MeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =4-BrC ₆ H ₄ | 7f R ¹ =4-OMeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =2-IC ₆ H ₄ |
| 7b R ¹ =C ₆ H ₅ ; R ² ,R ³ =4-IC ₆ H ₄ | 7g R ¹ =4-OMeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =4-IC ₆ H ₄ |
| 7c R ¹ =C ₆ H ₅ ; R ² ,R ³ =C ₆ H ₅ | 7h R ¹ =Tienilo; R ² ,R ³ =4-ClC ₆ H ₄ |
| 7d R ¹ =C ₆ H ₅ ; R ² =C ₆ H ₅ ; R ³ =4-IC ₆ H ₄ | 7i R ¹ =Tienilo; R ² ,R ³ =2-IC ₆ H ₄ |
| 7e R ¹ =3-MeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =2-IC ₆ H ₄ | |

a. Probar sus propiedades fluorescentes

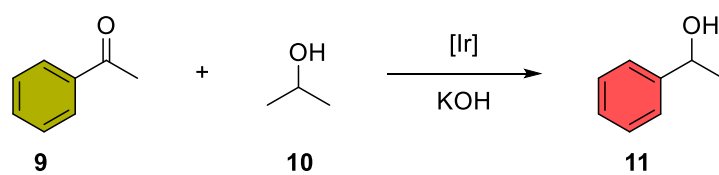
5. Síntesis de compuestos ciclometalados de iridio



- | |
|--|
| 8a R ¹ =C ₆ H ₅ ; R ² ,R ³ =C ₆ H ₅ |
| 8b R ¹ =C ₆ H ₅ ; R ² ,R ³ =4-FC ₆ H ₄ |
| 8c R ¹ =C ₆ H ₅ ; R ² ,R ³ =4-IC ₆ H ₄ |
| 8d R ¹ =C ₆ H ₅ ; R ² ,R ³ =4-MeC ₆ H ₄ |
| 8e R ¹ =4-MeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =4-BrC ₆ H ₄ |
| 8f R ¹ =4-MeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =4-IC ₆ H ₄ |
| 8g R ¹ =Ciclopropilo; R ² ,R ³ =4-IC ₆ H ₄ |
| 8h R ¹ =Tienilo; R ² ,R ³ =4-ClC ₆ H ₄ |
| 8i R ¹ =Ciclopropilo; R ² ,R ³ =4-FC ₆ H ₄ |
| 8j R ¹ =4-OMeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =4-FC ₆ H ₄ |
| 8k R ¹ =4-OMeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =4-IC ₆ H ₄ |
| 8l R ¹ =4-OMeC ₆ H ₄ ; R ² ,R ³ =4-ClC ₆ H ₄ |

OBJETIVOS

- a. Probar sus propiedades como catalizadores en la reducción de aldehídos y cetonas.



JUSTIFICACIÓN

JUSTIFICACIÓN

Los carbenos de Fischer son estructuras que desde su descubrimiento han llamado la atención de la comunidad química. Inicialmente, catalogadas como curiosidades químicas, ahora, después de varias décadas de investigación, se han empleado como plataformas en la construcción de estructuras químicas complejas y otras con aplicación biológica. En este proyecto de investigación se planteó emplear estos sistemas organometálicos en la construcción de ligandos bidentados, asimismo, estos últimos funcionalizarlos y evaluar sus diferentes propiedades. En este sentido, la necesidad de nuevos compuestos fluorescentes en el área biológica, biomédica y para otras aplicaciones, crea un área de oportunidad para la síntesis de moléculas con potencial actividad fluorescente, por lo cual se llevó a cabo la síntesis de nuevos ligantes tipo NacNac derivados de carbenos de Fischer los cuales fueron probados para este fin.

La utilidad de los compuestos NacNac no se limita a la síntesis de compuestos de coordinación de boro, también fueron útiles en la obtención de compuestos ciclometalados de iridio, los cuales fueron probados en un proceso catalítico de reducción de aldehídos y cetonas, la catálisis es un proceso fundamental para la vida moderna, permite reducir los tiempos de reacción y de esta manera se obtienen procesos menos costosos y limpios.

HIPÓTESIS

HIPÓTESIS

El empleo de carbenos de Fischer servirá como plataforma para la síntesis de β -aminoazadienos, estos complejos permitirán acceder a compuestos con un diferente patrón de sustitución del tipo no simétrico, que al funcionalizarlos podrán ser empleados como materiales fluorescentes y catalizadores organometálicos.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1. CARBENOS

1.1. Definición de carbeno

Los carbenos orgánicos son compuestos que poseen un átomo de carbono divalente y neutro con 6 electrones en su capa de valencia, en 1855 Geuther y Hermann fueron los primeros en sugerir que la hidrólisis alcalina del cloroformo procedía a través de un intermediario diclorocarbeno. Entre los años 20s y 30s del siglo pasado se reconoció la existencia de los radicales libres por lo cual los carbenos fueron reconocidos como diradicales: sin embargo, no fue hasta 1951 cuando Lennard-Jones asumió la existencia de dos estados de carbenos; singulete y triplete.^[1]

1.2. Clases de carbenos

Carbeno singulete

En los carbenos singulete, los dos electrones no enlazantes se encuentran en el mismo orbital. Los sustituyentes que se encuentran en el carbeno determinan su geometría, por lo tanto, en base a las características de los grupos vecinos pueden clasificarse en 5 categorías:

- +M/+M: Estos carbenos tienen dos grupos electrodonadores como vecinos, su estabilización se lleva a cabo mediante la donación del orbital "p lleno" de los sustituyentes al orbital "p vacío" del metileno (Figura 1).^[1]

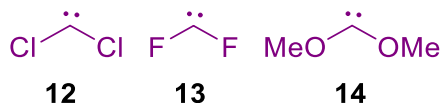


Figura 1. Carbenos tipo +M/+M

[1] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

- -M/-M: Estos tienen dos grupos electroattractores unidos al carbeno, la estabilización se lleva a cabo a través de la donación del orbital “p” lleno del carbeno al orbital “p vacío” de los sustituyentes,^[1] nunca han sido aislados (Figura 2).

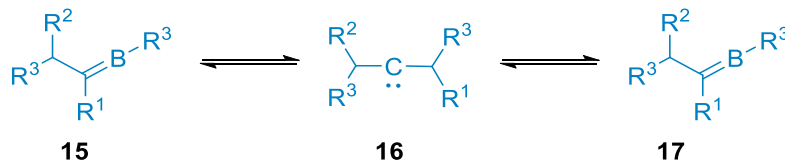


Figura 2. Análogos enmascarados de carbenos tipo -M/-M

- -M/+M: Este tipo de carbenos tienen un grupo electroattractor y un electrodonador, están estabilizados por una fuerte donación del orbital “p” lleno de los sustituyentes al orbital “p vacío” del metileno y por una débil donación del orbital “p lleno” del metileno al orbital “p vacío” de los sustituyentes (Figura 3).^[1]

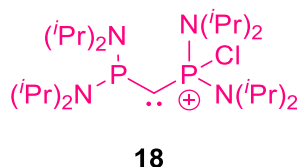


Figura 3. Carbeno tipo -M/+M

- +M/-: Estos están estabilizados solo con un sustituyente amino o fosfino, el segundo grupo tiene casi nulo efecto estabilizando al carbeno (Figura 4).^[1]

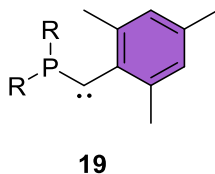


Figura 4. Carbenos tipo +M/-

[1] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892.

- Ciclopropilidenos (Figura 5).^[1]

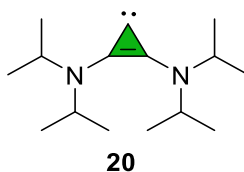


Figura 5. Ciclopropilideno, encontrados en flamas de combustión y en el espacio interestelar

Carbeno triplete

Los carbenos tripletes **21** tienen un comportamiento de diradical, es por esta razón que son muy reactivos y por tanto difíciles de aislar, al contrario que los carbenos singuletes, no reaccionan con enlaces carbono-halógeno y pueden ser estabilizados mediante protección estérica con bromo o grupos trifluorometilo (Figura 6).^[1]

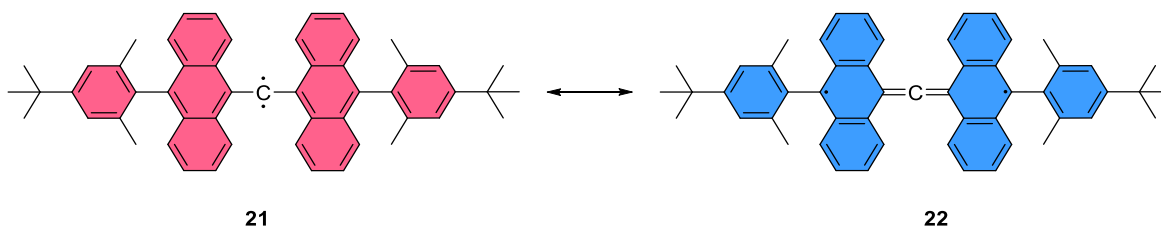


Figura 6. Carbeno triplete estable

2. CARBENOS DE FISCHER

Existen otros tipos de carbenos los cuales están estabilizados por un metal de transición. Este enlace de coordinación según sus características puede darnos dos tipos de complejos organometálicos, de tipo Fischer **23** (Figura 7) y de tipo Schrock, los carbenos de tipo Fischer han sido destacados en los últimos años en el área de síntesis, estos carbenos presentan gran versatilidad y por lo tanto se ha producido un rápido desarrollo de los métodos sintéticos que permiten acceder a una gran variedad de este tipo de compuestos organometálicos, así como de las estrategias empleadas para su aplicación en síntesis

[1] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892.

orgánica. Una de las características más importantes que presentan estos complejos organometálicos es su capacidad para proporcionar, con el mismo tipo de sustituyente, un amplio rango de productos mediante la elección adecuada de reactivos y condiciones de reacción. En la mayoría de los casos, estas transformaciones pueden efectuarse con una gran selectividad.^[1,2]

2.1. Propiedades

Estos son carbenos que contienen heteroátomos como por ejemplo los amino, alcoxi y que están estabilizados por el efecto donador del heteroátomo, están asociados a metales de bajo estado de oxidación, los electrones π están comúnmente polarizados hacia el metal y entre el carbono y el metal el enlace es parcialmente doble, los carbenos de Fischer son electrofílicos en el enlace carbono-metal (Figura 1).

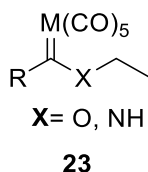


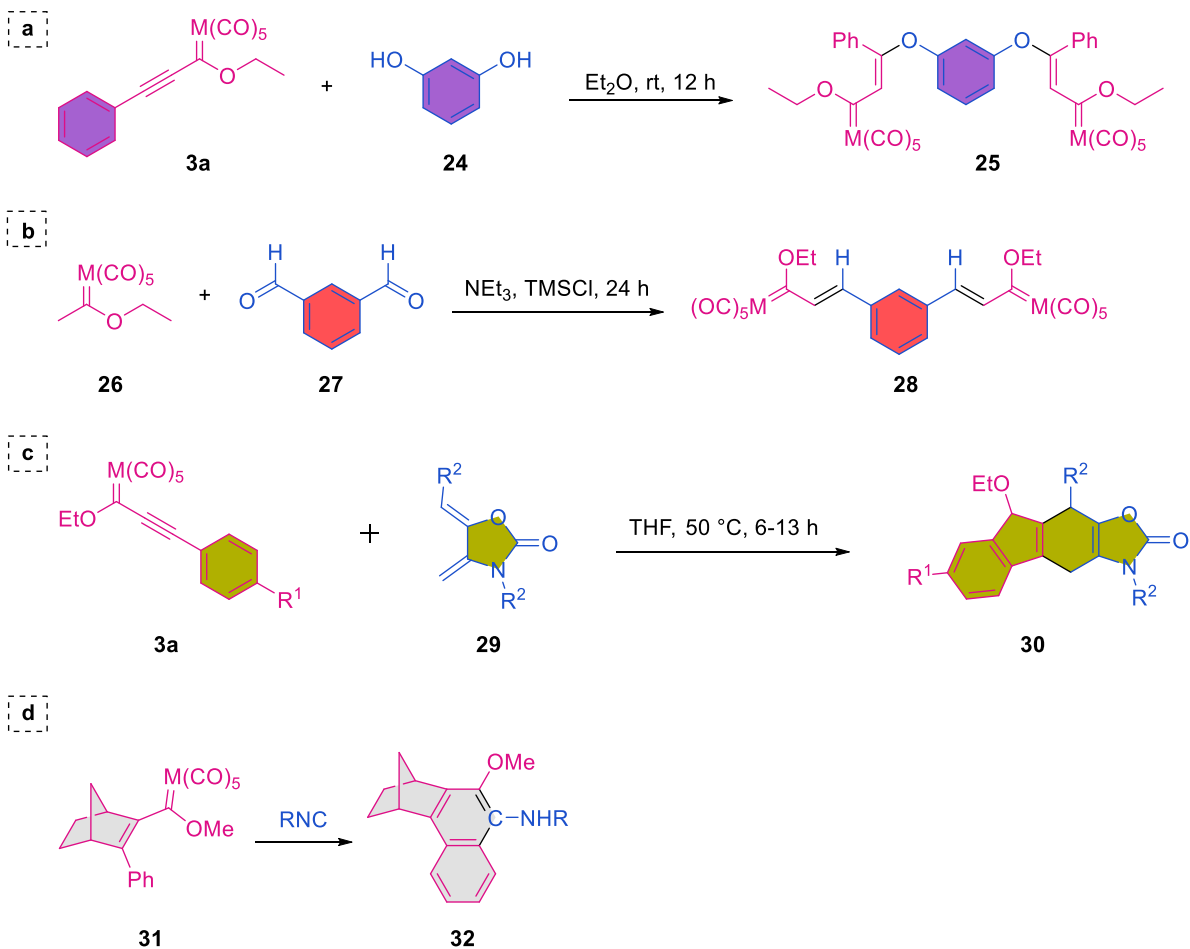
Figura 7. Estructura general de un Carbeno de Fischer

2.2. Reactividad

Desde su descubrimiento se ha estudiado su reactividad frente a nucleófilos (Esquema 1a), adiciones tipo Michael (Esquema 1a)^[3], en reacciones de condensación (Esquema 1b)^[3], reacciones de cicloadición (Esquema 1c)^[4] y reacciones de inserción (Esquema 1d)^[5].

-
- [1] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862–892.
- [2] A. Feliciano, J. L. Vázquez, L. J. Benítez-Puebla, I. Velazco-Cabral, D. C. Cruz, F. Delgado, M. A. Vázquez, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, 27, 8233–8251.
- [3] J. Barluenga, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 539–587.
- [4] L. Reyes, H. Mendoza, M. A. Vázquez, F. Ortega-Jiménez, A. Fuentes-Benites, M. I. Flores-Conde, H. Jiménez-Vázquez, R. Miranda, J. Tamariz, F. Delgado, *Organometallics* **2008**, 27, 4334–4345.
- [5] J. Barluenga, S. Martínez, A. L. Suárez-Sobrino, M. Tomás, *Organometallics* **2006**, 25, 2337–2343.

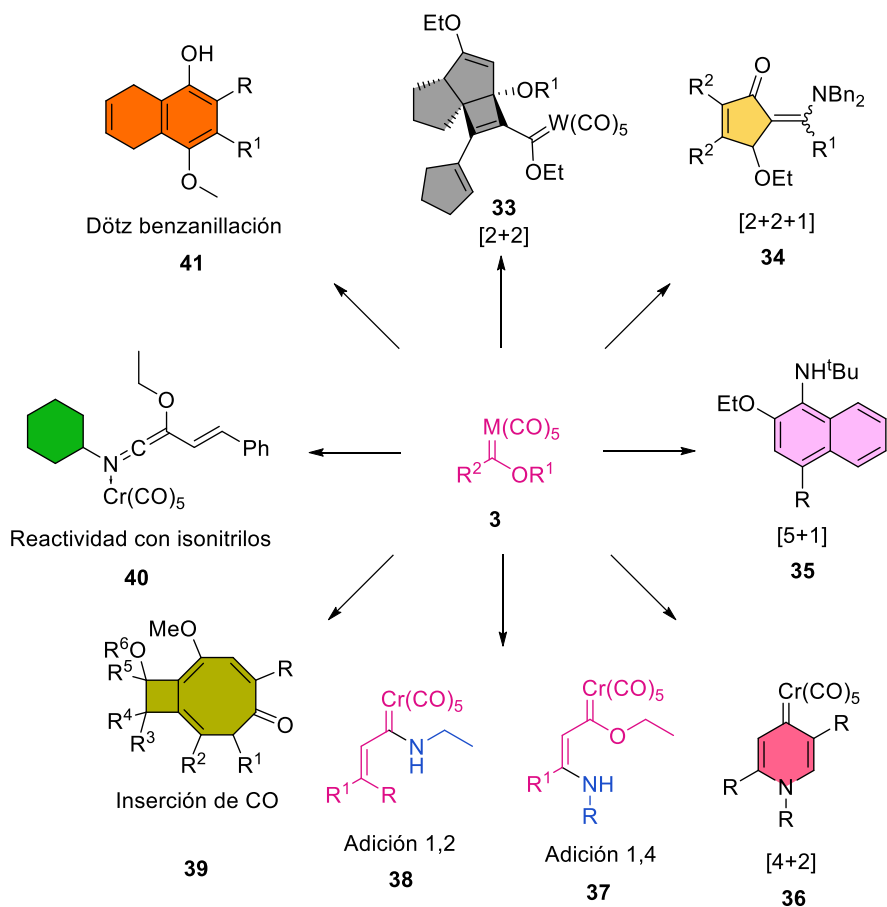
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO



Esquema 1. Reactividad de carbenos tipo Fischer.

Dentro de las metodologías en las cuales también han sido ampliamente utilizados en síntesis orgánica se encuentra la cicloadición [3+2+1] conocida como reacción de Dötz para producir ciclos del tipo **41**,^[6] también pueden llevar a cabo la inserción de carbonilos fotoquímicamente o térmicamente (**39**), así como también inserción de isonitrilos (**40**),^[3] llevar reacciones de adición 1,2 como es el caso de la formación de aminocarbenos **38**, cicloadiciones [2+2+1]^[3] (**34**), [5+1]^[3] (**35**) así como cicloadiciones [4+2]^[3] (**36**), las cicloadiciones [2+2] también pueden llevarse a cabo obteniendo ciclobutadienos **33**, los

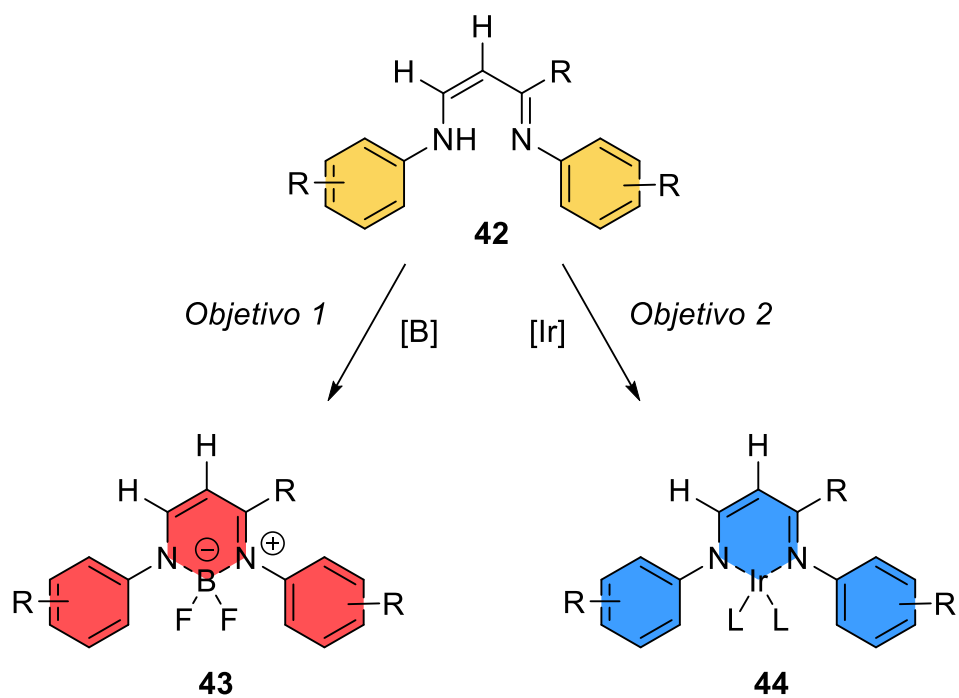
carbenos que se encuentran conjugados a enlaces múltiples también pueden llevar a cabo adiciones 1,4 tipo Michael **37** (Esquema 2).^[3]



Esquema 2. Otras reacciones con carbenos de Fischer

Durante el transcurso de esta investigación se expandió el estudio de la reactividad de los carbenos de Fischer para obtener β -aminoazadienos (**42**) (Esquema 3), adicionalmente, estos β -aminoazadienos fueron probados en reacciones de coordinación con elementos del grupo 9 y 13 (B: **43** e Ir: **44**) para obtener complejos como los mostrados en el esquema 3.

[6] K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 187–198.



Esquema 3. Objetivos de este trabajo.

3. β -AMINOAZADIENOS

Los β -aminoazadienos o también llamados β -dicetiminatos y también abreviados como NacNac son ligantes auxiliares especialmente útiles para formar compuestos de coordinación con diferentes metales y metaloides,^[7,8] una propiedad interesante de los β -dicetiminatos es su relación con macrociclos como las porfirinas **45** y otros compuestos macrocíclicos **46** (Figura 8),^[8] la facilidad con la que pueden ajustar la demanda electrónica y estérica de estos compuestos también los hacen ideales como ligantes para nuestra investigación.

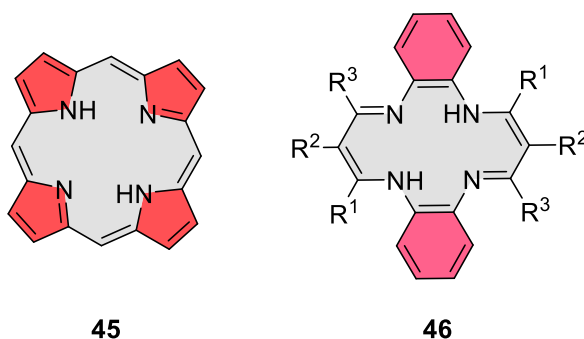


Figura 8. Estructuras relacionadas a los β -dicetiminatos

También existen otros derivados con los que tienen similitud estructural como lo son los BODIPY (**47**), los cuales también han sido moléculas con gran utilidad en el campo de la fluorescencia (Figura 9).^[9]

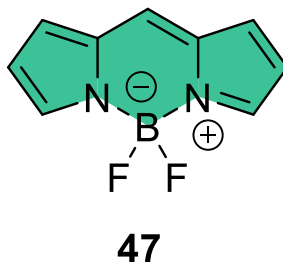
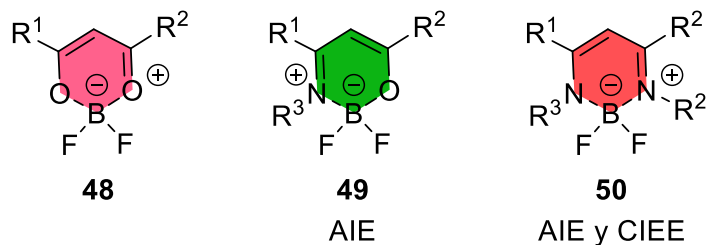


Figura 9. Estructura básica de un BODIPY

Las diazaborininas sintetizadas a partir de ligantes tipo β -dicetiminatos (NacNac) o a partir de cetoiminatos (acNac) pueden llegar a exhibir diferentes tipos de fluorescencia, como por ejemplo fluorescencia inducida por cristalización y fluorescencia inducida por agregación (Figura 10).^[10] Los compuestos derivados de cetoiminatos **49** suelen presentar el fenómeno de fluorescencia inducida por agregación mientras que los compuestos derivados de β -dicetiminatos pueden presentar ambas características **50**, los compuestos derivados de dicetonato no suelen presentar características fluorescentes **48** (Figura 10).^[10–12]

-
- [7] Y. C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 722–758.
- [8] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
- [9] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [10] R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18131–18139.
- [11] K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1235–1255.
- [12] K. Tanaka, Y. Chujo, *NPG Asia Mater.* **2015**, *7*, e223–e223.



CIEE: Mejora de la emisión inducida por cristalización
 AIE: Emisión inducida por agregación

Figura 10. Derivados de boro

Estas características son muy importantes debido a que los fluoróforos convencionales suelen presentar el fenómeno de fluorescencia en soluciones diluidas, la agregación de estas moléculas lleva a la extinción de la fluorescencia.^[13] El fenómeno de fluorescencia inducida por agregación se debe a la restricciones de movimiento debido al impedimento estérico cuando la molécula está agregada, mientras que en solución la molécula consume la energía del estado excitado en forma de movimiento vibracional o rotacional y teniendo como consecuencia la relajación no radiante.^[13] Debido a la ausencia en la literatura de compuestos de coordinación con boro en los cuales el ligante es asimétrico, nuestro objetivo fue obtener ejemplos con estas características.

Por otro lado, la síntesis de compuestos de coordinación de iridio ha estado enfocada en la obtención de compuestos fluorescentes,^[14–16] así como compuestos para llevar a cabo reducciones fotoquímicas, ya que en la literatura existen reportes con ambas características (Figura 11).^[15,16]

[13] Y. Tang, B. Tang, *Principles and Applications of Aggregation-Induced Emission*, Springer International Publishing, **2018**.

[14] Y. K. Radwan, A. Maity, T. S. Teets, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122–7131.

[15] J.-H. Shon, S. Sittel, T. S. Teets, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8646–8658.

[16] J. H. Shon, T. S. Teets, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15295–15303.

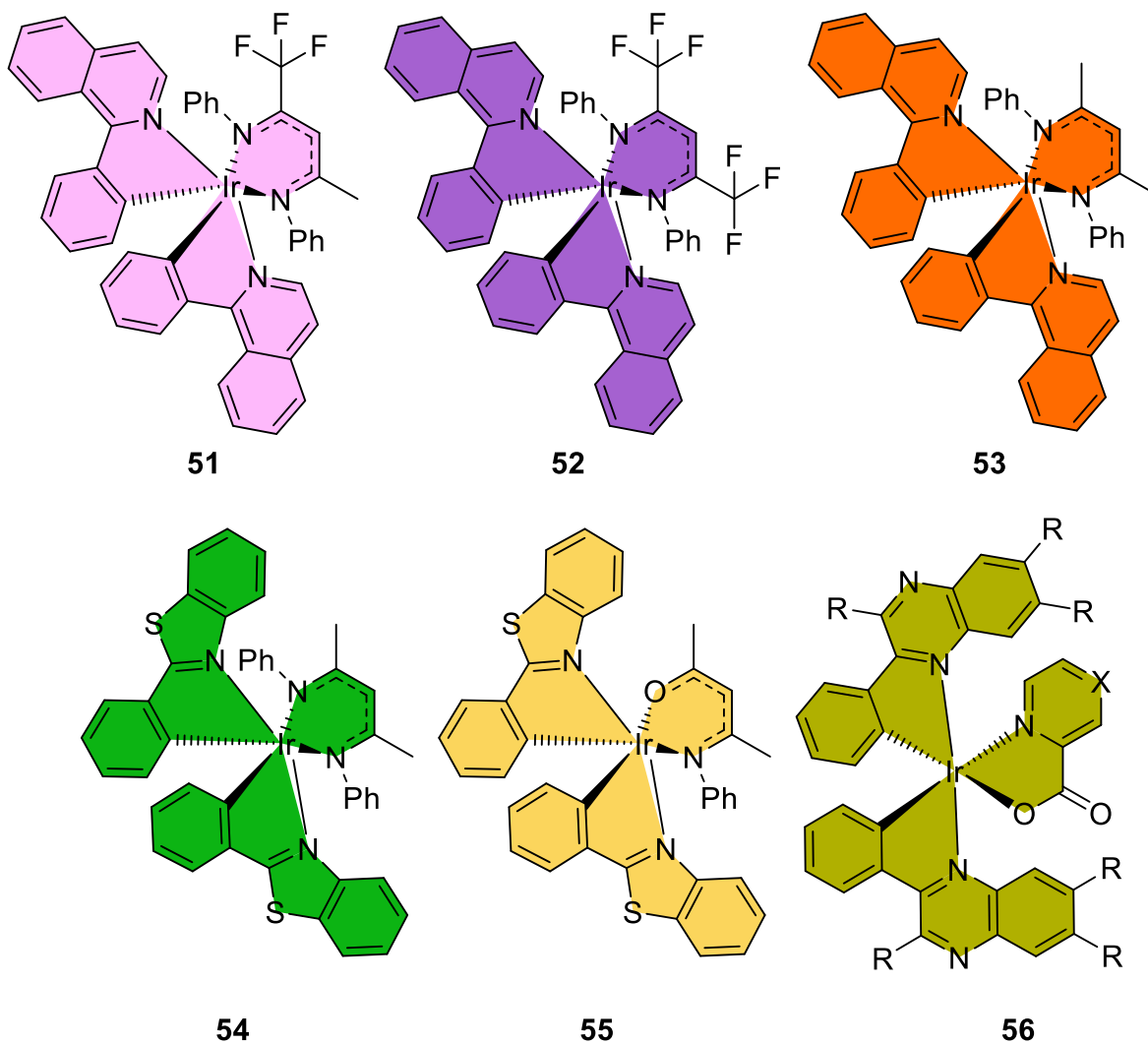


Figura 11. Compuestos fluorescentes derivados de iridio

También, este tipo de complejos han demostrado ser compuestos que muestran actividad biológica (Figura 12) como por ejemplo, anticancerígenos, se ha encontrado que los complejos de iridio actúan como antiproliferativos a través de la apoptosis mediada por mitocondrias^[17,18] (**57**, **58**) y en la terapia fotodinámica, en la que los compuestos se vuelven citotóxicos tras la irradiación de luz (**59**).^[19]

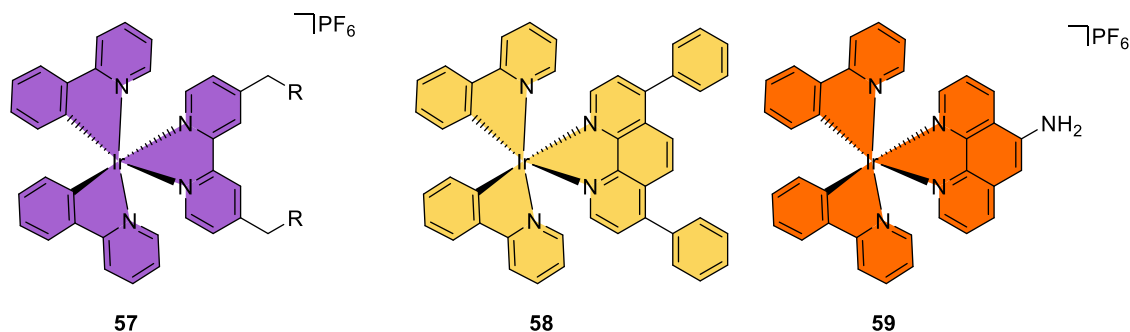
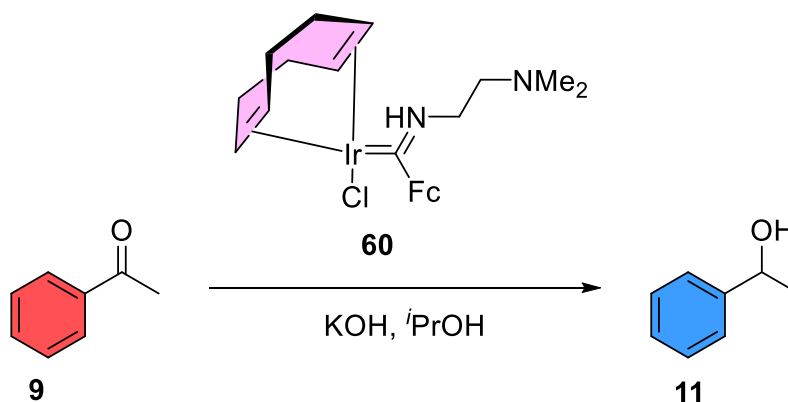


Figura 12. Compuestos de iridio con actividad biológica

Sin embargo, los compuestos de coordinación que tienen ligantes auxiliares tipo NacNac no han sido ampliamente estudiados en la reacción de reducción de aldehídos y cetonas, aunque otros compuestos organometálicos con este tipo de ligantes han sido utilizados en catálisis^[20,21]. Las reacciones de reducción de aldehídos y cetonas empleando iridio han sido ampliamente estudiadas,^[22–29] así como alquilaciones de aminas, aminación de alcoholes^[30–32], y reacciones de borilación a través de activaciones C-H, entre otras^[33–37]. Existen también en la literatura ejemplos de compuestos de coordinación de iridio tipo Fischer los cuales también llevan a cabo la reducción de la acetofenona (**9**) (Esquema 4).^[38]

-
- [17] J. J. Cao, C. P. Tan, M. H. Chen, N. Wu, D. Y. Yao, X. G. Liu, L. N. Ji, Z. W. Mao, *Chem. Sci.* **2016**, *8*, 631–640.
- [18] Z. Liu, L. Salassa, A. Habtemariam, A. M. Pizarro, G. J. Clarkson, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5777–5783.
- [19] L. K. McKenzie, I. V. Sazanovich, E. Baggaley, M. Bonneau, V. Guerchais, J. A. G. Williams, J. A. Weinstein, H. E. Bryant, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 234–238.
- [20] R. L. Webster, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4483–4498.
- [21] C. Camp, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14462–14498.
- [22] Z. Yang, W. Cheng, Z. Li, *Catal. Commun.* **2018**, *117*, 38–42.
- [23] Y. Zhang, C. S. Lim, D. S. Boon Sim, H. J. Pan, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1399–1403.
- [24] C. Li, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6967–6969.
- [25] H. Huang, X. Liu, L. Zhou, M. Chang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5309–5312.



Esquema 4. Reducción de cetonas a través de complejos de iridio tipo Fischer

-
- [26] S. Huang, X. Hong, H.-Z. Cui, B. Zhan, Z.-M. Li, X.-F. Hou, *Organometallics* **2020**, *39*, 3514–3523.
- [27] Y. Wang, W. Guo, A.-L. Guan, S. Liu, Z.-J. Yao, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11514–11520.
- [28] G. K. Ramollo, I. Strydom, M. A. Fernandes, A. Lemmerer, S. O. Ojwach, J. L. Van Wyk, D. I. Bezuidenhout, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4810–4815.
- [29] Y. Shen, X. Li, Y. Yao, Y. Zhang, Y. Qiu, *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *511*, 119835.
- [30] K. I. Fujita, Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2687–2690.
- [31] R. Kawahara, K. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15108–15111.
- [32] K. ichi Fujita, Y. Enoki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1943–1954.
- [33] T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaoura, *Chem. Commun.* **2003**, 2924.
- [34] T. Ishiyama, N. Miyaoura, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1369–1375.
- [35] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaoura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390–391.
- [36] I. Sasaki, J. Taguchi, S. Hiraki, H. Ito, T. Ishiyama, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9236–9241.
- [37] G. D. Frey, C. F. Rentzsch, D. von Preysing, T. Scherg, M. Mühlhofer, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5725–5738.
- [38] G. K. Ramollo, I. Strydom, M. A. Fernandes, A. Lemmerer, S. O. Ojwach, J. L. van Wyk, D. I. Bezuidenhout, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4810–4815.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

Debido a la falta de ejemplos en la literatura de compuestos de iridio con ligantes NacNac que puedan llevar a cabo la reducción de aldehídos y cetonas, se llevará a cabo la síntesis de estos compuestos utilizando β -aminoazadienos derivados de carbenos de Fischer.

**CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO
COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER**

1. INTRODUCCIÓN

Los carbenos de Fischer α,β -insaturados se han usado ampliamente en una variedad de reacciones de cicloadición, de especial interés han sido las reacciones de cicloadición de alto orden que nos dan acceso a ciclos de más de 6 miembros^[2] generando compuestos con una amplia gama de diversidad estructural, en excelente selectividad.^[3,39,40] Esta capacidad puede atribuirse a las características electrofílicas de los carbenos y a su capacidad para seguir diferentes vías de reacción en función de las condiciones de reacción y los grupos funcionales presentes.^[3,41-43] Gran parte de los trabajos realizados en estos compuestos se ha centrado en complejos que llevan grupos electrodonadores en su carbono carbénico. La adición de un grupo electrodonador a alquínil carbenos mediante una adición de Michael a su posición β ha demostrado también aumentar la versatilidad de estos compuestos. Los factores que influyen en su reactividad pueden ser el tipo de sustituyente, el grado de sustitución, la geometría del doble enlace y las condiciones de reacción. Por todas estas razones se les ha llamado en el campo de la química organometálica como “*chemical multitailents*”.^[44] Se han reportado resultados interesantes para las reacciones de complejos de carbeno de β -amino alquénil cromo(0), por ejemplo, cuando estos complejos reaccionaron con isocianuros (Esquema 5A y 5B), o bien se obtuvieron los derivados de pirrol en altos rendimientos (**61**)^[45] o se obtuvieron derivados de 1,6-diazaspiro (**62**).^[46] De Meijere et al. describieron la reactividad de estos complejos con alquinos, dando lugar a derivados de ciclopentadieno **63** (Esquema 5C), por lo que la inserción de CO no se observa en condiciones normales de reacción.^[47]

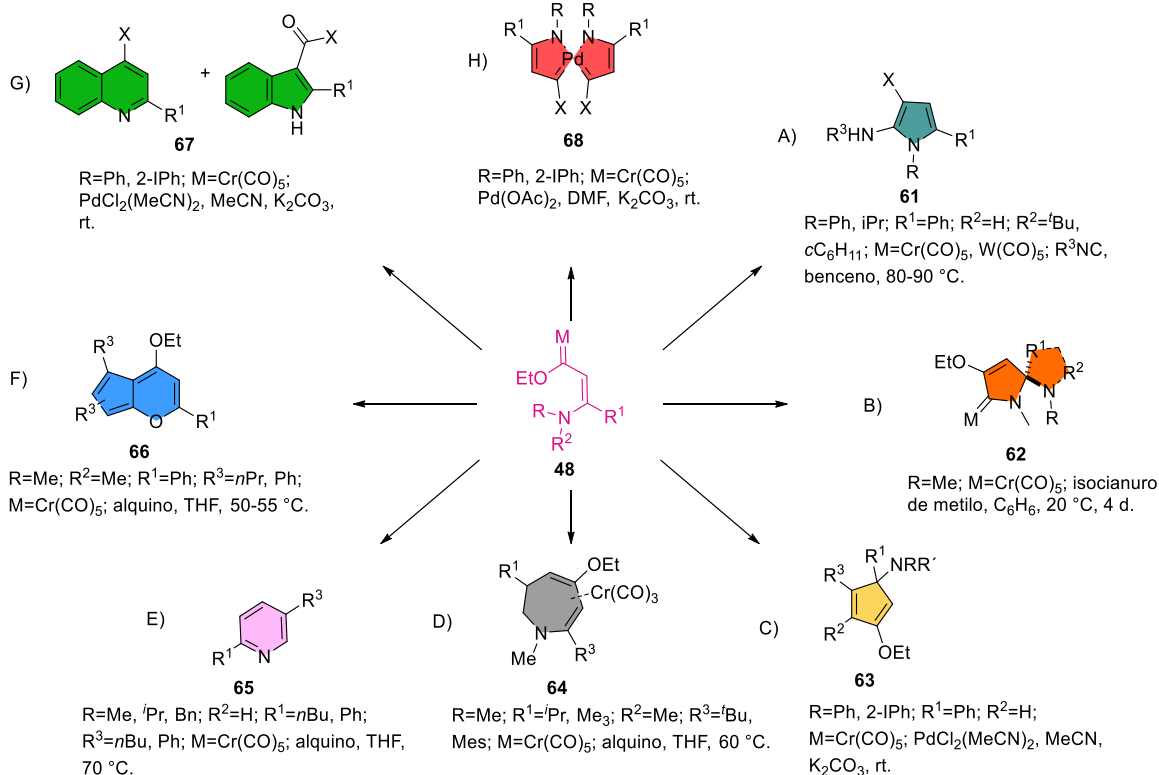
[39] A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964–4002.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

Se han llevado a cabo varios estudios detallados con estos sistemas, que indican que la naturaleza del sustituyente, el disolvente, los aditivos y el grado de sustitución influyen en la selectividad para el tipo de producto obtenido (**64** y **65**). También se ha observado un ejemplo en el que los efectos estéricos del sustituyente en la posición β juegan un papel importante,^[48] produciendo derivados ciclopenta[b]piranos del tipo **66**, a través de una doble inserción de alquinos. En un enfoque diferente, utilizando sales de Pd como agentes transmetalantes, se encontró que se podría obtener un complejo de carbeno bis-Pd(II) **56** o un conjunto de quinolonas/indoles (**67**), dependiendo de las condiciones de reacción (Esquema 5).^[49]

-
- [40] J. Barluenga, J. Santamaría, M. Tomás, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259–2283.
- [41] K. H. Dötz, J. Stendel, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227–74.
- [42] J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, P. Pertierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 695–696.
- [43] M. Á. Fernández-Rodríguez, P. García-García, E. Aguilar, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7670.
- [44] A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61.
- [45] R. Aumann, B. Jasper, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 717–724.
- [46] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 213–218.
- [47] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, *1991*, 324–326.
- [48] F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1658–1660.
- [49] M. P. López-Alberca, M. J. Mancheño, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, R. Torres, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1757–1759.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



Esquema 5. Reactividad de carbenos β -aminocarbenos de Fischer

Además del ya conocido proceso de transmetalación que involucra al paladio, los carbenos de Fischer muestran reactividades similares con un amplio rango de metales que incluyen rodio, níquel y cobre (**70**).^[50] El cobre ha sido especialmente útil en la síntesis de complejos de cromo(0) bimetalicos (**72**)^[51] a través de reacciones de cicloadición con azidas (**75**),^[52] la dimerización de carbenos seguida por la reacción de ciclización de 2-ciclopentanonas en reacciones de ciclopropanación (**77**).^[53]

[50] M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 44–53.

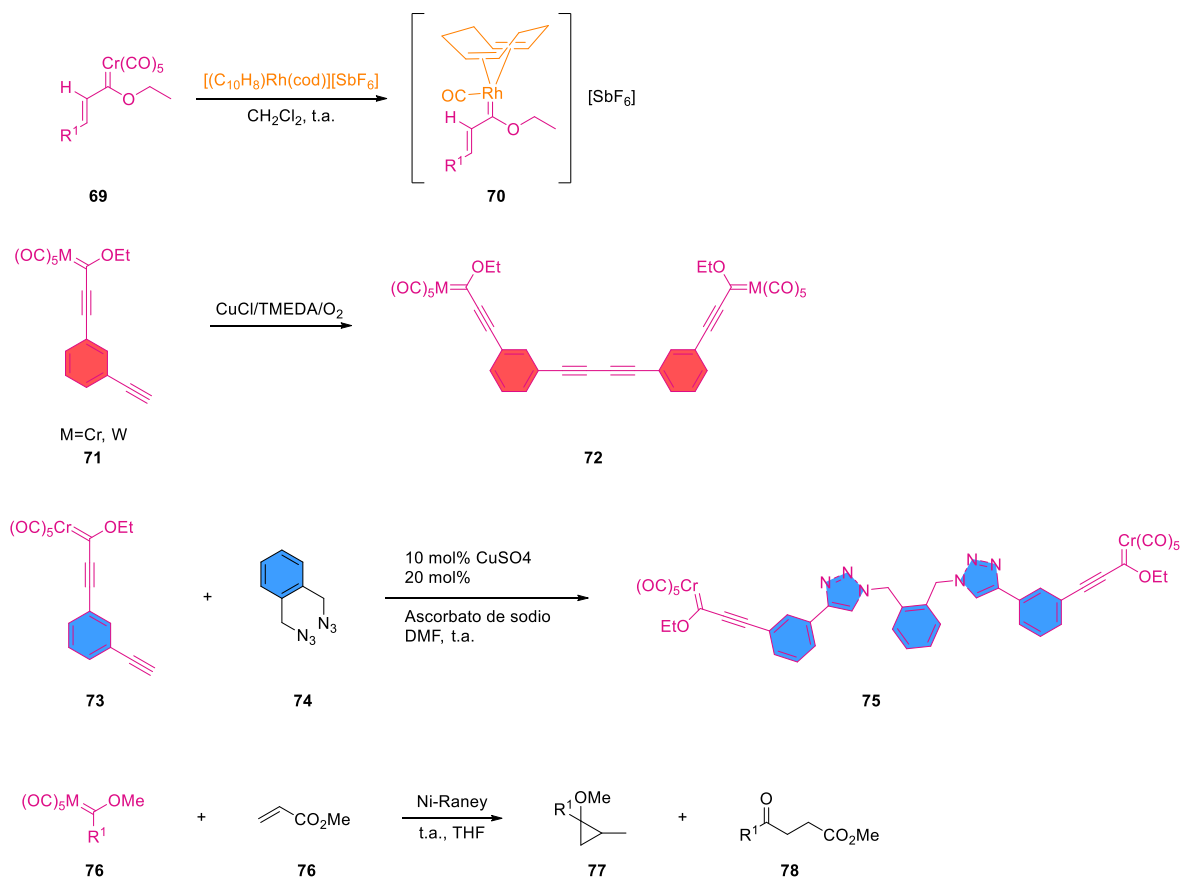
[51] M. P. López-Alberca, M. J. Mancheño, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 365–368.

[52] B. Baeza, L. Casarrubios, P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2009**, *28*, 956–959.

[53] J. C. Del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 5021–5029.

[54] J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392–3394.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

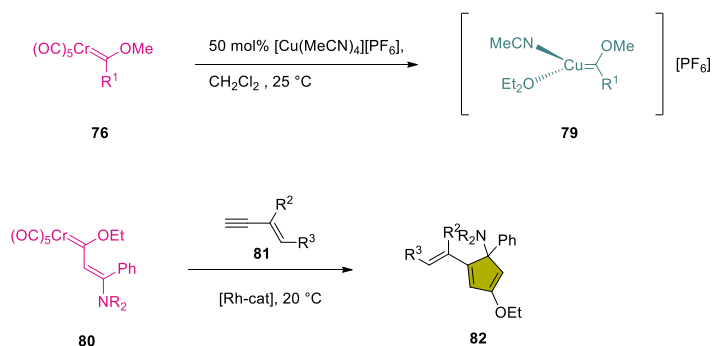


Esquema 6. Otras reacciones con carbenos de Fischer

En otros reportes, este metal ha sido usado con carbenos de Fischer en reacciones de acoplamiento con diazoacetato de etilo, también en procesos de transmetalación (79),^[54] para formar ciclopropanos o γ -cetoésteres usando olefinas deficientes electrónicamente,^[53] o vinilciclopentadienos a través de procesos de π -ciclización (82).^[55] Estos ejemplos han sido muy populares en la investigación ya que involucran reactivos baratos sustituyendo a los tradicionales catalizadores caros con el mismo o mejor resultado. Durante este trabajo de investigación se reporta la primera síntesis de β -amino-1-azadieno utilizando una sal de cobre (Esquema 7).

[55] I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2001**, *20*, 3574–3581.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

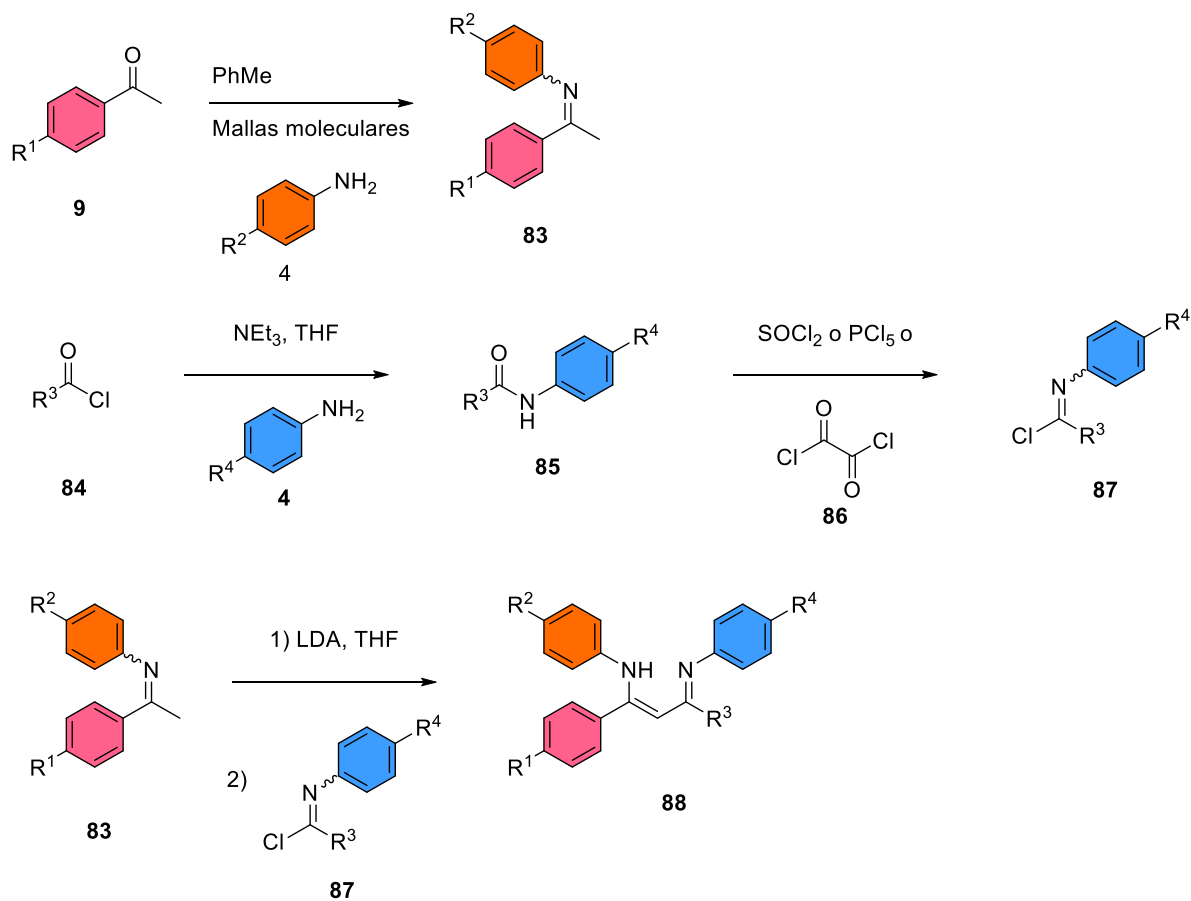


Esquema 7. Otras reacciones con carbenos de Fischer

La síntesis tradicional de β -aminoazadienos involucra 3 pasos; el primer paso consiste en la formación de una imina haciendo reaccionar una acetofenona **9** y una anilina (**4**), posteriormente un cloruro de ácido se hace reaccionar una segunda anilina (**4**) para formar una amida (**85**), en presencia de SOCl_2 , PCl_5 o cloruro de oxalilo (**86**) forma un cloriminio **87**, finalmente el β -aminoazadienos **88** se forma haciendo reaccionar el compuesto **83** con LDA y posteriormente con el cloriminio **87**.^[56]

[56] R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18131–18139.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

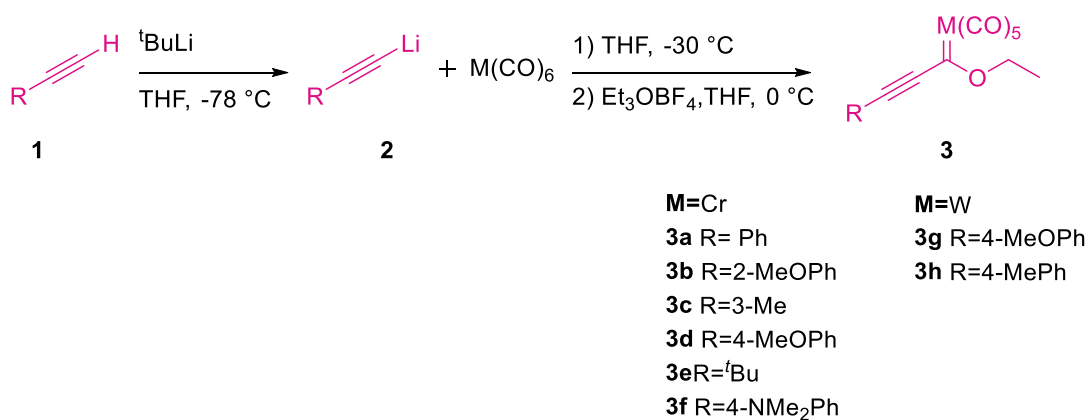


Esquema 8. Síntesis de ligantes tipo NacNac

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. SÍNTESIS DE CARBENOS DE FISCHER

Los dipolarófilos organometálicos alquínil alcoxi carbenos de Cr(0), W(0) y Mo(0), fueron obtenidos siguiendo la metodología ya reportada.^[57] El nucleófilo preparado se adicionó al hexacarbonilo metálico y posteriormente se llevó a cabo la adición del tetrafluoroborato de trietiloxonio, como electrófilo, para obtener los (alquínil)(etoxi)carbenos de Cr(0), W(0) y Mo(0) (esquema 9).



Esquema 9. Síntesis de carbenos tipo Fischer

El aislamiento y purificación de los complejos se realizó por cromatografía en columna y su caracterización se realizó mediante RMN. Para su caracterización se describe el compuesto **3d** mostrado en la Figura 13, en éste se observa la presencia del carbono carbénico en 310 ppm, además se observan los carbonos de los 4 carbonilos *cis*, en 215 ppm y el carbonilo *trans* en 225 ppm, estas señales son las características para confirmar la presencia del carbeneo.

[57] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–581.

[58] E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 57–64.

[59] F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **1993**, *12*, 2556–2564.

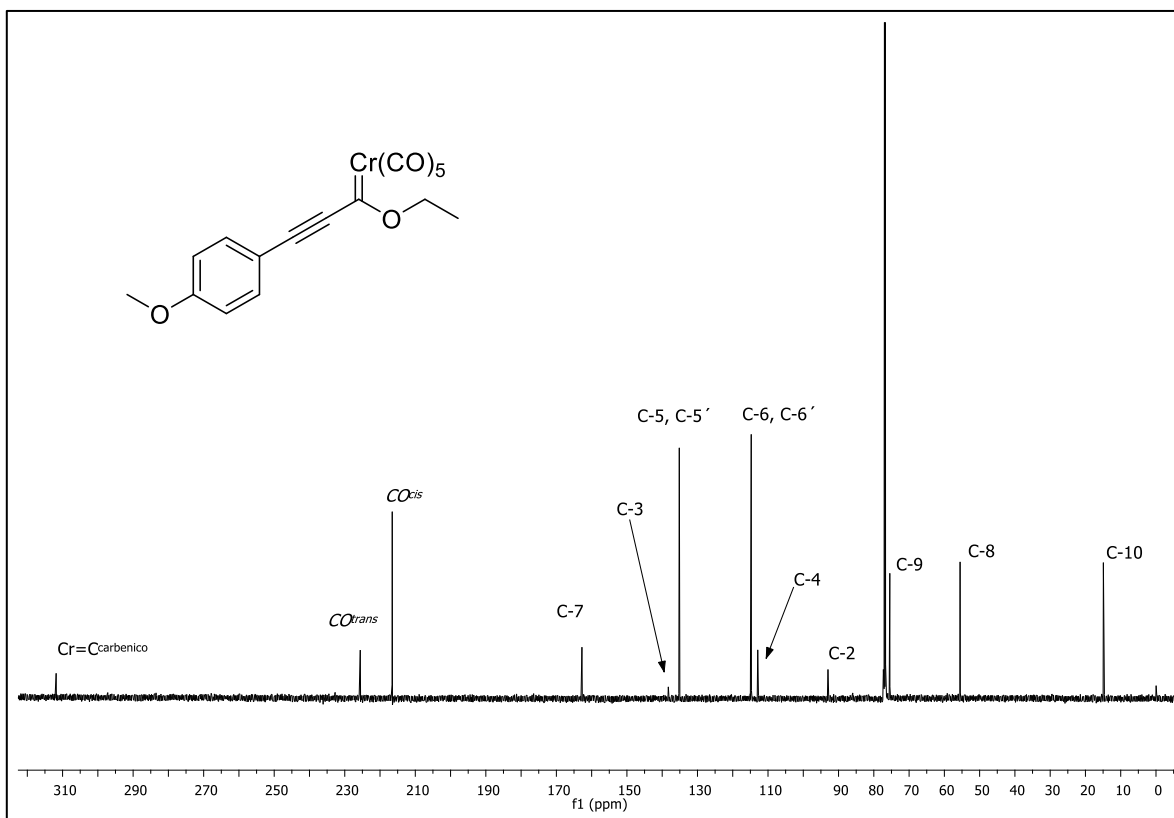


Figura 13. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **3d**, CDCl_3 , 125 MHz del carbeno

2.2. SÍNTESIS DE AZADIENOS

Para la preparación de los β -aminoalcoxicarbenos, la reacción cuantitativa de anilinas fue realizada mediante una reacción de adición 1,4 tipo Michael. No se encontraron trazas de los aductos 1,2 dadas las condiciones termodinámicas ya establecidas de la reacción.^[44] En la Figura 14 se muestra la serie de compuestos obtenidos después de un proceso de purificación en columna. Datos importantes fueron observados cuando se realizaron experimentos con alquínil carbenos con sustituyentes SiMe_3 , $n\text{Pr}$, 1-ciclohexenilo y $t\text{Bu}$ pero los rendimientos base pura fueron despreciables. Se comprobó que una fracción del complejo metálico se recupera, así como una pequeña cantidad de éster, el cual es su forma oxidada, el resto de la mezcla se encuentra descompuesta; en previos reportes se ha indicado que la reactividad es diferente cuando se cambia de sustituyentes arilo a alquilo.^[58,59]

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

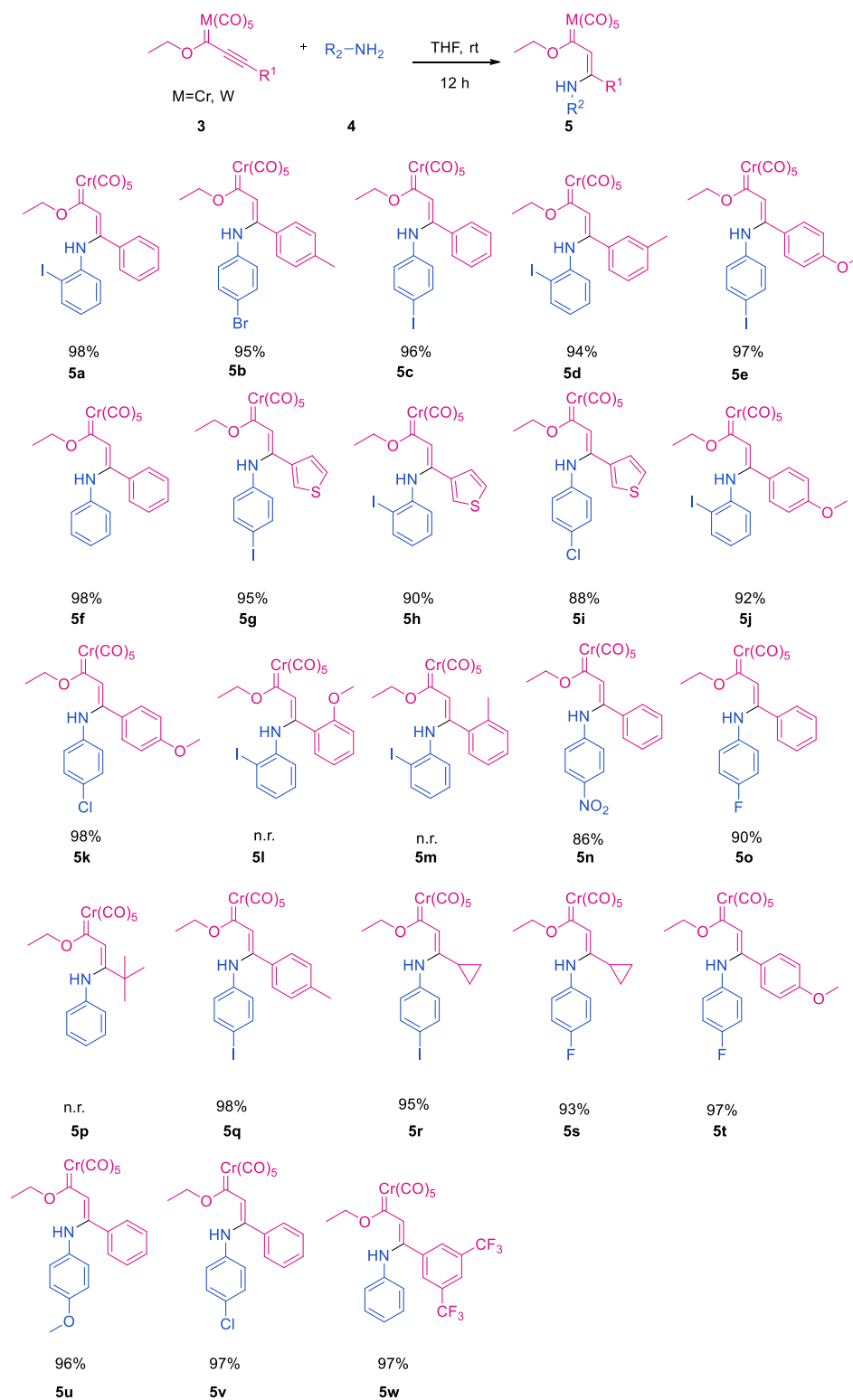


Figura 14. Aductos de Michael obtenidos

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

Para su caracterización nos basamos en los datos de RMN del compuesto **4a**, en la Figura 15 se muestra el espectro de ^1H RMN donde se observa la aparición del hidrógeno de la amina secundaria en 9.91 ppm, así como la aparición de un hidrógeno vinílico (6.69 ppm), se observan, una señal triple en 1.67 ppm y una señal cuádruple en 5.00 ppm correspondientes a las señales del etoxilo, lo cual indica que la adición no se llevó a cabo en el carbono carbénico, los sistemas aromáticos se encuentran en los desplazamientos de 6.38, 6.69, 6.88, 7.22, 7.74 ppm.

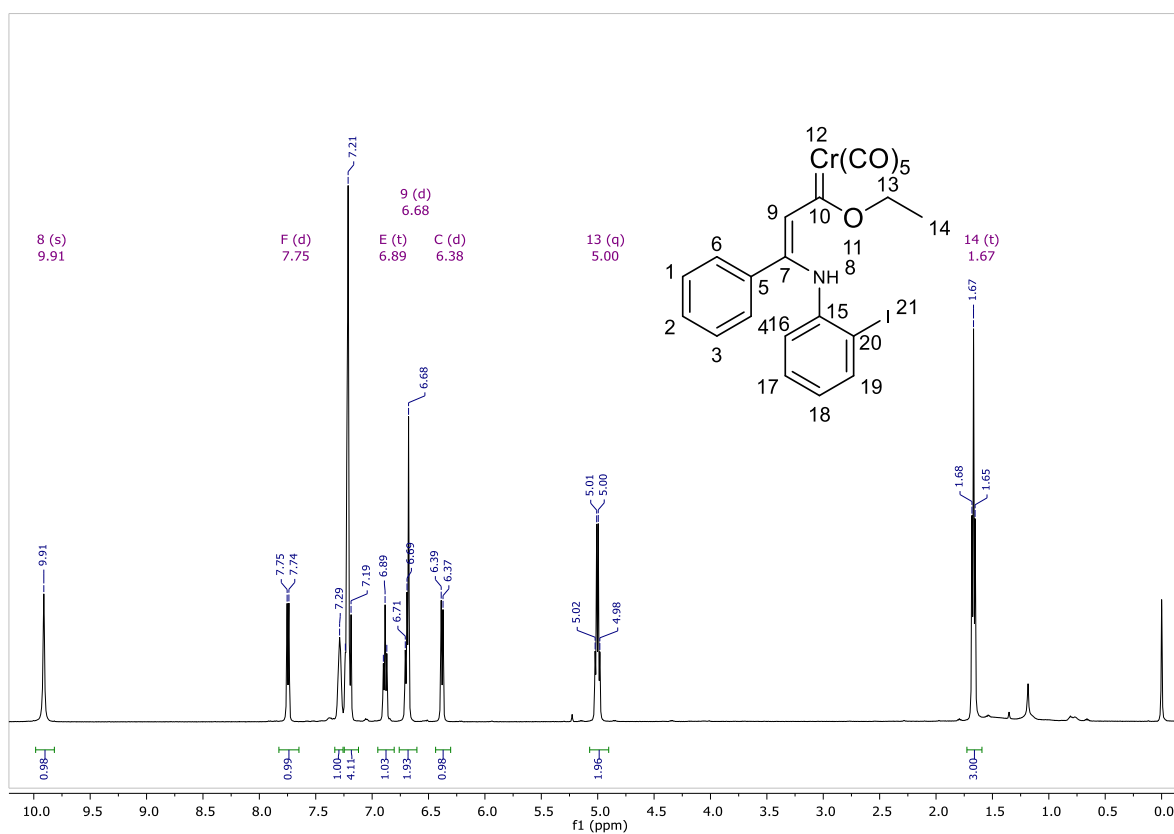
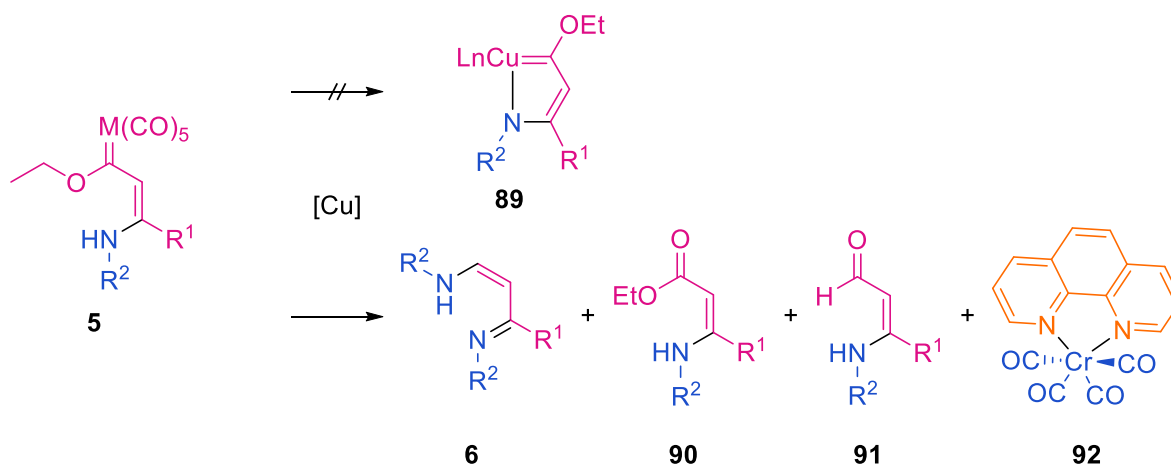


Figura 15. Espectro del compuesto **4a** ^1H -RMN, CDCl_3 , 500 MHz de aducto 1,4 tipo Michael.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

Con los compuestos **5** puros, se planteó llevar a cabo el estudio de reactividad frente a Cu, donde los sustratos experimentarían un proceso de transmetalación para producir los complejos del tipo **89**. Sin embargo, tras varios intentos usando condiciones similares a las reportadas en la literatura,^[49,54] CuI (0.05 equiv.), fenantrolina·H₂O (0.18 equiv.) y K₂CO₃ (2 equiv.), se realizó la reacción con tolueno a diferentes temperaturas (25 y 100 °C) a 12 y 24 horas de reacción, pero el compuesto **89** no fue detectado. Sin embargo, en la mezcla de reacción fue detectado el éster (**90**) del cual su diagrama ORTEP se muestra en la figura 16, aldehído (**91**), y el complejo **92** identificado por rayos X los cuales se muestran en la Figura 16, así como, el β-amino-1-azadieno (**6**) como producto principal (Esquema 10 y Figura 16).



Esquema 10. Reactividad de β-amino-1-azadieno usando cobre.

[49] M. P. López-Alberca, M. J. Mancheño, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, R. Torres, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1757–1759.

[54] J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392–3394.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

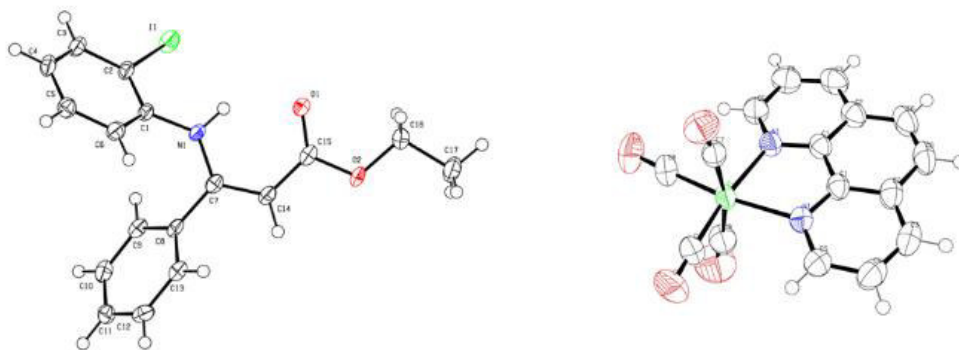
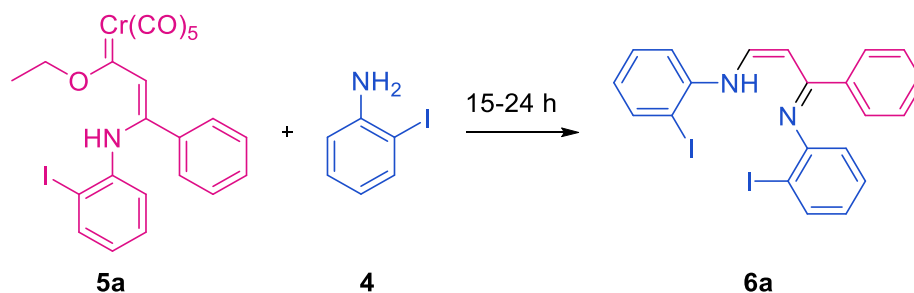


Figura 16. Diagramas ORTEP de **90** y **92** (50% de probabilidad)

Con el fin de optimizar las condiciones de esta reacción, se estudiaron variables como el disolvente, la temperatura y el catalizador. Otro factor importante para entender la formación del azadieno es la cantidad de anilina en la reacción. Con respecto a esto, se llevaron a cabo nuevos experimentos añadiendo cantidades equimolares de anilina con respecto al β -aminocarbeno y determinando que el rendimiento del azadieno aumentó en consecuencia (Tabla 1, entradas 1 y 2).

Describiendo la Tabla 1, ésta muestra que el metal (Cu o Ag) juega un papel importante en la catálisis, como lo revela la falta de reactividad en su ausencia (Tabla 1, entrada 12). Solo los metales del grupo 11 se probaron como catalizadores, y los resultados indican una clara ventaja del cobre sobre las sales de plata. El estado de oxidación del metal no parece ser de importancia primordial en el rendimiento. Se realizaron experimentos empleando el carbeno **5a** y anilina **4** para analizar el efecto de la cantidad de agua (Tabla 1, entradas 7, 8, 9, 16), con resultados que indican su importancia en el rendimiento de la reacción. Claramente, el agua es necesaria para que la reacción proceda de manera eficiente, sin embargo, el agua limitó el rendimiento cuando está en exceso; esta observación fue de vital importancia para proponer un mecanismo de reacción. El mejor resultado se obtuvo con las condiciones de la entrada 7 (Tabla 1), donde la fuente del agua es la fenantrolina hidratada.

Tabla 1. Optimización de síntesis de azadienos



Entrada ^[a]	Disolvente	T (°C)	Catalizador	Rendimiento (%)
1	PhMe	100	CuI	30
2	PhMe	rt	CuI	61
3	CH ₃ CN	rt	CuI	50
4	THF	rt	CuI	76
5	THF	rt	CuOAc	66
6	THF	rt	CuBr ₂	68
7	THF	rt	Cu(acac) ₂	88
8	THF	rt	Cu(acac) ₂	74 ^[b]
9	Benceno	80	Cu(acac) ₂	20 ^[c]
10	THF	rt	CuCl ₂ ·H ₂ O	66
11	THF	rt	AgOAc	34
12	THF	rt	Ninguno	0 ^[d]
13	THF	rt	Cu(acac) ₂	37 ^[e]
14	THF	rt	Cu(acac) ₂	38 ^[f]
15	THF	rt	Cu(acac) ₂	28 ^[g]
16	THF/H ₂ O	rt	Cu(acac) ₂	45 ^[h]

[a] Condiciones de reacción: **65** (1 equiv), **58a** (1 equiv), 1,10-fenantrolina·H₂O (0.2 equiv), K₂CO₃ (2.0 equiv), catalizador (0.05 equiv), 15-24 h. [b] 1,10-fenantrolina·H₂O se omitió, pero Na₂SO₄ (1 equiv) anhidro se agregó en su lugar. [c] Una trampa Dean-Stark se adaptó y Na₂SO₄ anhidro (1 equiv) fue también agregado. [d] Solo 91 fue aislado en 63%. [e] 1,10-fenantrolina·H₂O no fue agregada. [f] 1.1 equiv. of 1,10-fenantrolina·H₂O fue usado. [g] No se agregó K₂CO₃. [h] La relación de THF/H₂O fue 7/3.

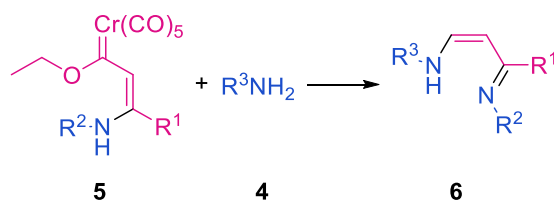
Una vez optimizada la reacción se aplicó esta metodología para obtener una extensa selección de compuestos con estructuras variadas mediante la elección de anilinas **4** y de complejos de carbenicos **5** (Tabla 2). No todos los intentos tuvieron éxito, ya que varios β-aminoalcoxicarbenos no proporcionaron el producto deseado. Cuando el carbeno **5a** fue

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

probado con alilamina, ciclopropilamina, acetato de amonio y anilinas con alto impedimento estérico (2,4,6-tri-*tert*-butilanilina o 2,4,6-trimetilanilina) la transformación no procedió.

La activación electrónica a través del efecto electrodonador de sustituyentes en R¹ (**Tabla 2**) en el β-aminocarbeno fue un factor esencial en la reactividad observada, al igual que el metal empleado. Si bien los rendimientos fueron comparables con estructuras similares reportadas anteriormente,^[56] estos valores no fueron particularmente altos debido a la obtención de productos secundarios como ésteres (5-22%), aldehídos (5-15%), así como enamino (trazas). Esta metodología nos permite obtener en dos pasos el β-aminoazadieno correspondiente con un mejor rendimiento con respecto a otras metodologías.^[10]

Tabla 2. Alcance de la síntesis de azadienos



Carbena ^[b]	Amina R ³	Producto (rendimiento %)
5a	2-IC ₆ H ₄	6a (88)
5a	C ₆ H ₅	6b (70)
5a	4-OCH ₃ C ₆ H ₄	6c (90)
5a	4-NO ₂ C ₆ H ₄	6d (60)
5a	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ (6e (55)
5g	4-IC ₆ H ₄	6f (46)
5a	6-Nitrobenzotiazol	6g (49)
5b	4-BrC ₆ H ₄	6h (60)
5c	4-IC ₆ H ₄	6i (55)
5d	2-IC ₆ H ₄	6j (45)
5e	4-IC ₆ H ₄	6k (52)
5j	2-IC ₆ H ₄	6l (46)
5i	4-ClC ₆ H ₄	6m (64)
5h	2-IC ₆ H ₄	6n (48)
5f	C ₆ H ₅	6o (46)

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

La estereoselectividad de los β -amino-1-azadienos **6a-o** fue exclusivamente Z (Figura 3), que se estableció mediante RMN 2D y análisis cristalográficos de rayos X de **6a**.^[60] Además, la conformación *s-cis* adoptada es parte importante para posible coordinación (a través de la formación de un enlace de hidrógeno) de estos compuestos con ácidos de Lewis apropiados a través de interacciones con los pares libres en los átomos de nitrógeno.

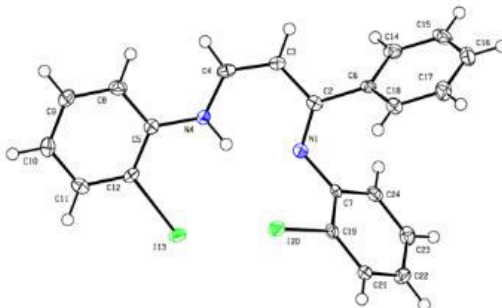


Figura 3. Diagrama ORTEP 50% probabilidad del azadieno **6a**

La estructura de estado sólido muestra una serie de características interesantes. En primer lugar, el ángulo entre anillos halogenados es de $52,39^\circ$, mientras que los ángulos de estos anillos con respecto al sistema conjugado π son $54,84^\circ$ y $21,10^\circ$. La fuerte interacción entre N-1 y H-4, como lo indica la corta distancia entre ellos (1.961 \AA), es probablemente la causa principal de la estabilización del isómero Z. Dentro de todo el conjunto de cristales estudiados, los ángulos diedros formados por los planos de los marcos β -amino-1-azadieno y los anillos de la anilina correspondiente son casi coplanares.

Se sabe que diferentes carbenos (alquilo, alqueniil, arilo) están involucrados en la generación de aldehídos con aminas terciarias en condiciones básicas.^[61] Sin embargo, se ha demostrado que los carbenos α,β -insaturados experimentan reacciones de adición de 1,4 en las mismas condiciones.^[62]

[60] Los datos obtenidos de rayos X pueden ser obtenidos de The Cambridge Crystallographic Data Centre. CCDC 1451348, 1878635, 1451251, 1451346, 1451341, 1451349, 1451347.

[61] C. F. Bernasconi, F. X. Flores, W. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4875–4880.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

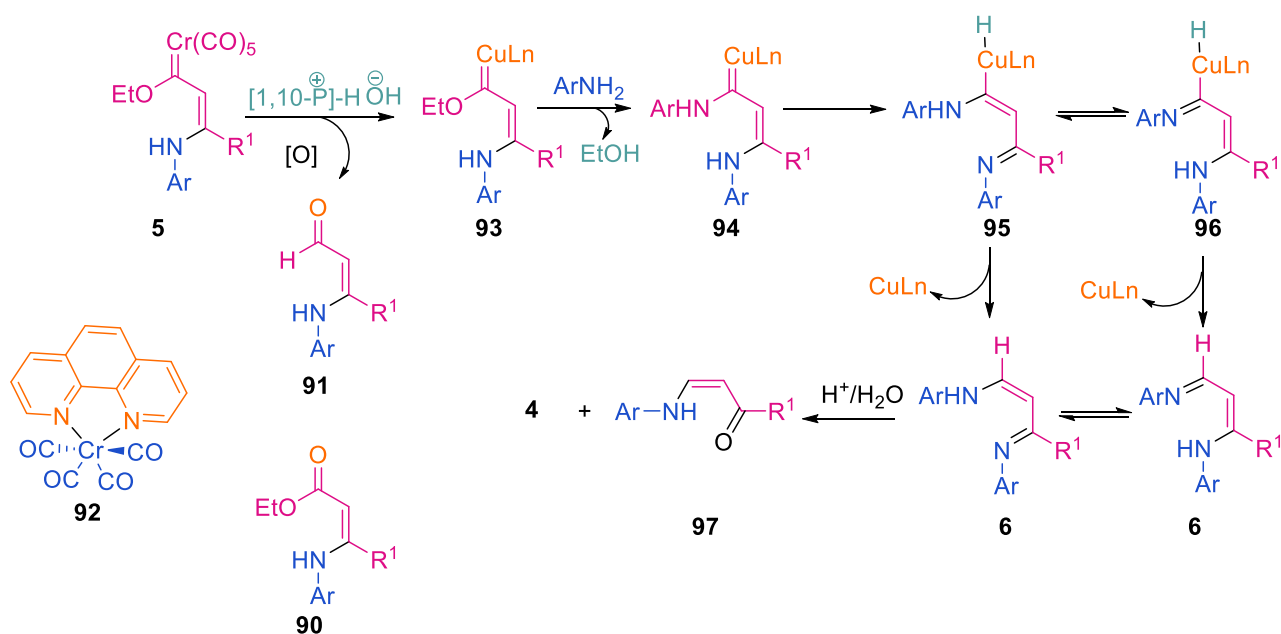
En nuestro trabajo, no se encontró ningún producto en las reacciones realizadas en ausencia de Cu. Un mecanismo propuesto que podría explicar la reactividad observada del metal, la cual se basa en la reportada por Barluenga *et al.*,^[54] quienes propusieron que el proceso de transmetalación es un paso clave en la formación de derivados de **93**. En este punto, otros productos secundarios fueron aislados (**90**, **91** y **92**) como resultado de las condiciones básicas utilizadas, de manera similar a los reportes anteriores.^[49] El carbeno de cobre electrofílico podría reaccionar posteriormente con anilinas para obtener la estructura **95**, y esta última genera las estructuras **96** y **6** a través de un intercambio de hidrógeno 1,3 o 1,5.^[42,43] El paso final consiste en la eliminación reductiva del metal para proporcionar las estructuras **6**.^[64]

[62] R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 145–149.

[63] J. Barluenga, J. Flórez, F. J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5–17.

[64] M. Duetsch, F. Stein, F. Funke, A. De Meijere, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2535–2541.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



Esquema 11. Probable mecanismo para la formación de azadienos^[65]

Analizando el crudo de reacción y subproductos de la reacción entre **5a** y la respectiva anilina **4**, la presencia del aldehído como subproducto de la reacción fue detectada llevando a cabo experimentos de ¹H RMN (Figura 17) donde se detectó una característica del aldehído, la cual puede ser observada en 10.11 y 10.09 ppm, la señal en 12.45 y 12.48 ppm corresponde al hidrógeno de la enamina del β-aminoazadieno, estos espectros fueron obtenidos como crudos de reacción, un comportamiento similar muestra el compuesto **5j** al mostrar las mismas señales del aldehído, así como del β-aminoazadieno (Figura 18).

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

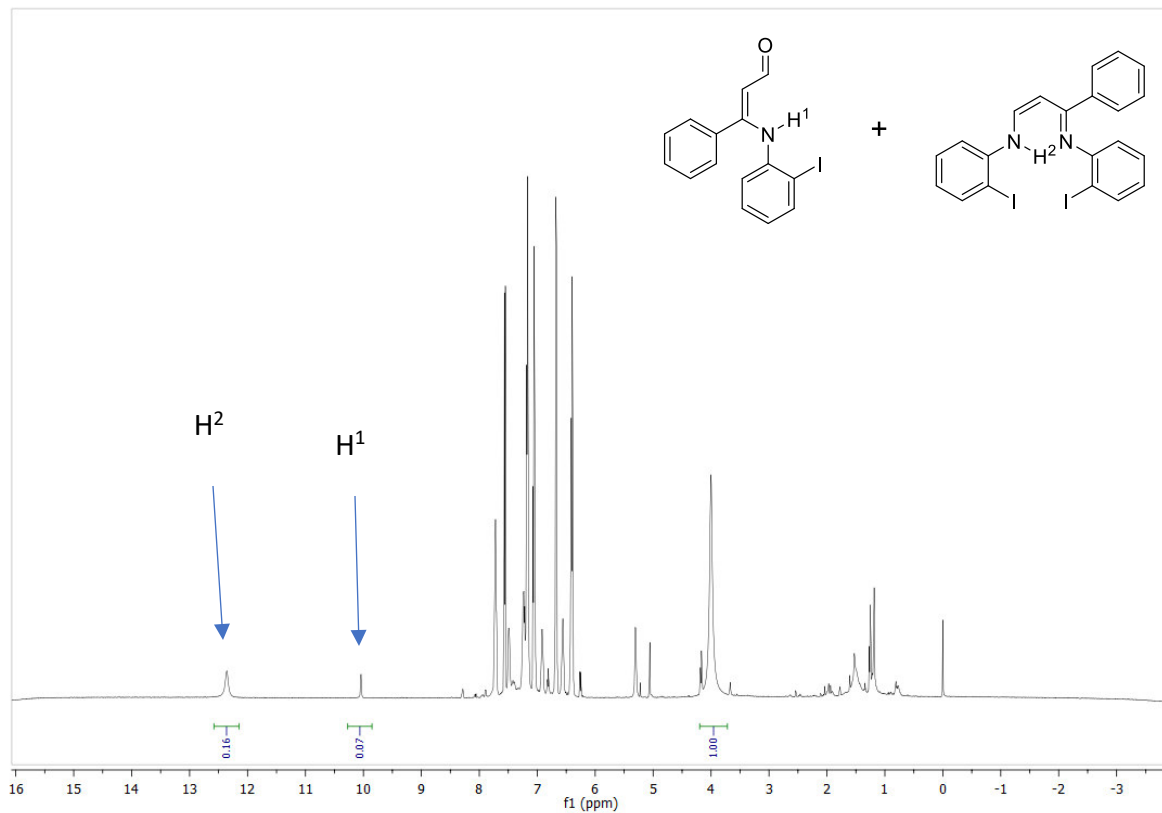


Figura 17. ^1H RMN CDCl_3 , de crudo de reacción de azadieno **6a**

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

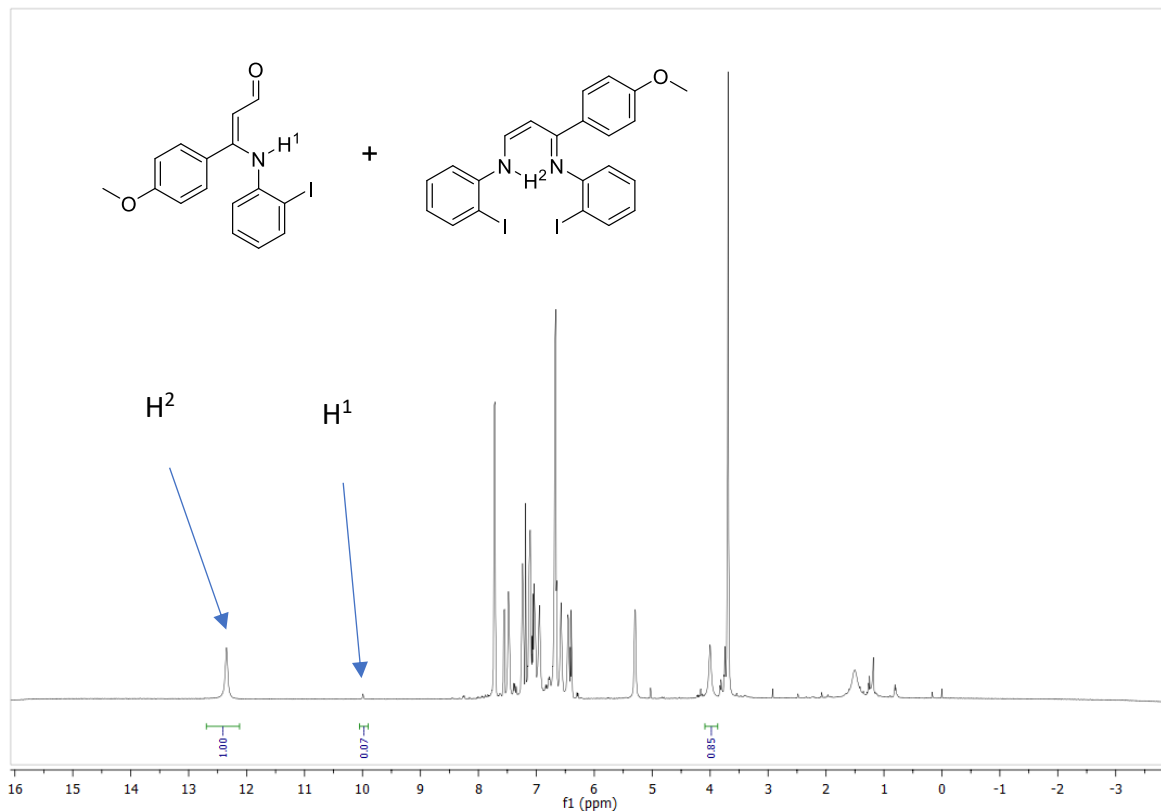
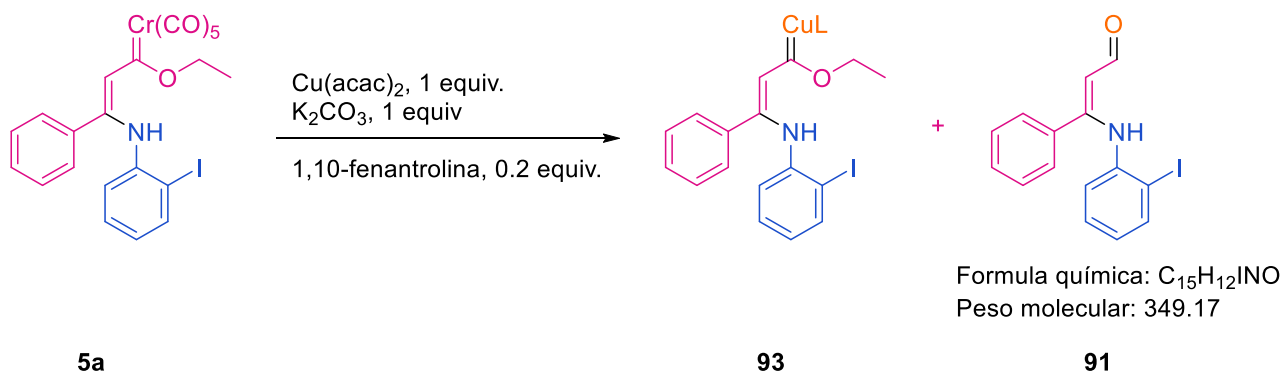


Figura 18. ^1H RMN CDCl_3 , de crudo de reacción de azideno **6l**

Un segundo experimento mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) mediante el método de ionización por impacto electrónico dio como resultado un pico en el cromatograma en un tiempo de retención de 15.9 minutos, en el cual se puede observar la masa de 349 m/z que corresponde al aldehído **91** (Figura 20).



Esquema 12. Reacción analizada mediante GC-MS de **5a**

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

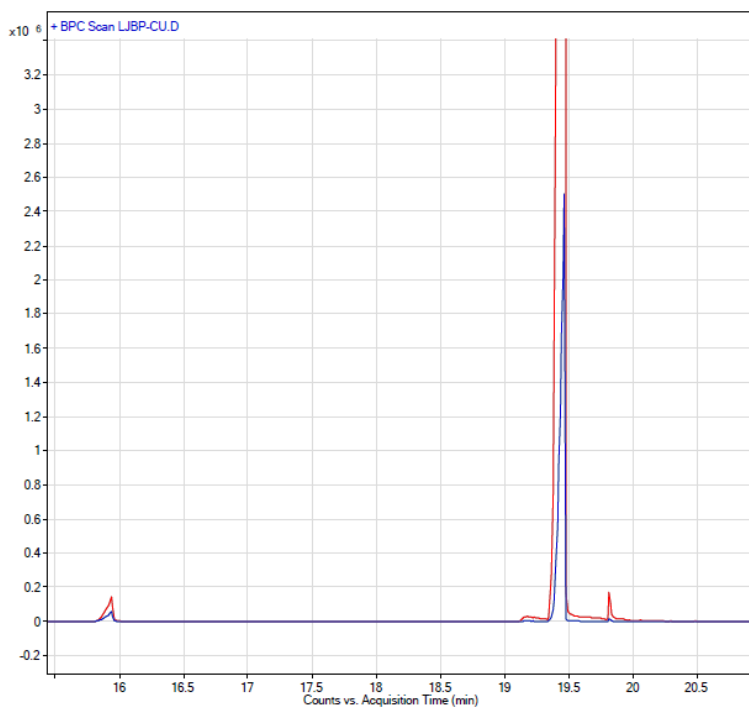


Figura 19. Cromatograma del crudo de reacción de **5a**

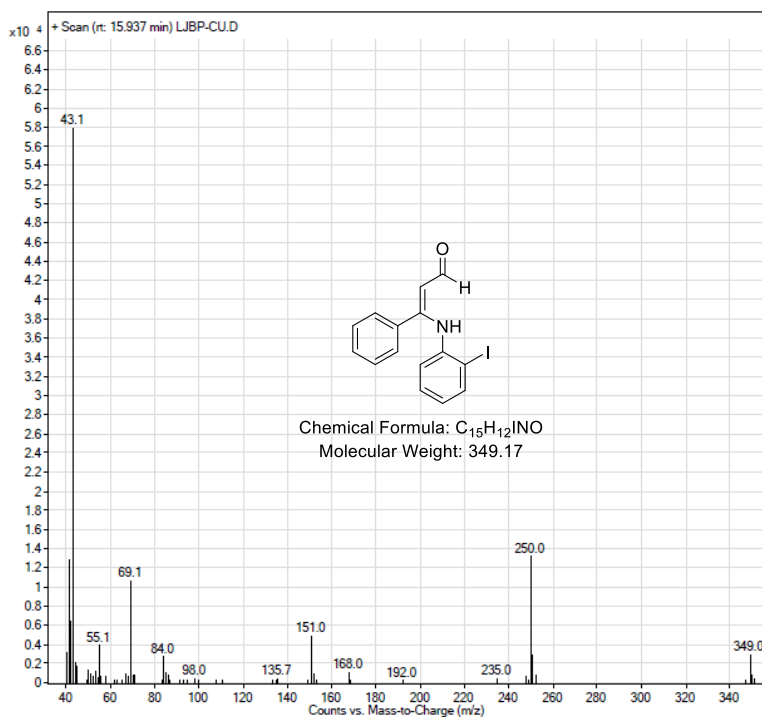


Figura 20. Espectro de MS para el aldehído de **5a**

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

Para el estudio del mecanismo de reacción se llevaron a cabo diversos experimentos los cuales tenían como objetivo detectar el carbeno de cobre que se propone en el mecanismo de reacción, para su detección experimentos de ^{13}C RMN se llevaron a cabo en 3 diferentes disolventes deuterados CDCl_3 , C_6D_6 y CD_3CN . Experimentos para obtener carbenos de cobre han sido reportados en la bibliografía por Barluenga *et al.* y se han encontrado que estos pueden ser estabilizados con acetonitrilos como ligantes.^[66,67]

Los resultados obtenidos en la cinética de reacción mostrados en la Figuras 21, 22 y 23 obtenidos en CDCl_3 , CD_3CN y C_6D_6 respectivamente muestran la desaparición del β -aminocarbeno de Fischer, sin embargo, no se ve la aparición de la señal esperada para el carbeno de cobre, la cual esta reportada en un desplazamiento de 276.5 ppm.

[64] M. Duetsch, F. Stein, F. Funke, A. De Meijere, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2535–2541.

[65] L. J. Benítez-Puebla, J. López, M. Flores-Álamo, D. C. Cruz, E. Peña-Cabrera, F. Delgado, J. Tamariz, M. A. Vázquez, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6571–6578.

[66] J. Barluenga, P. Barrio, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3793–3799.

[67] J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. Garca-Granda, C. Alvarez-Ra, J. Borge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392–3394.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

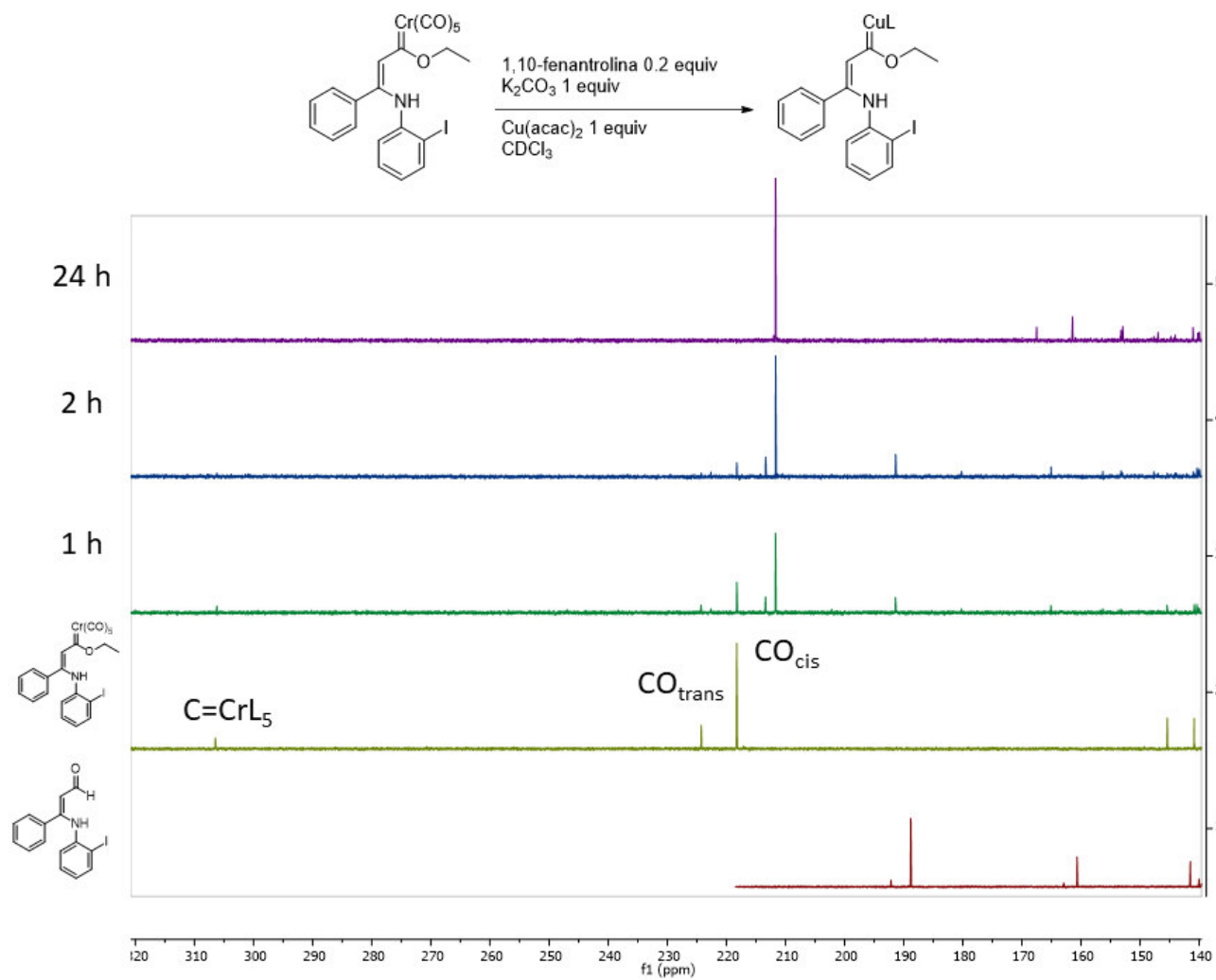


Figura 21. Cinética de reacción en $CDCl_3$, ^{13}C RMN, 125 MHz

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

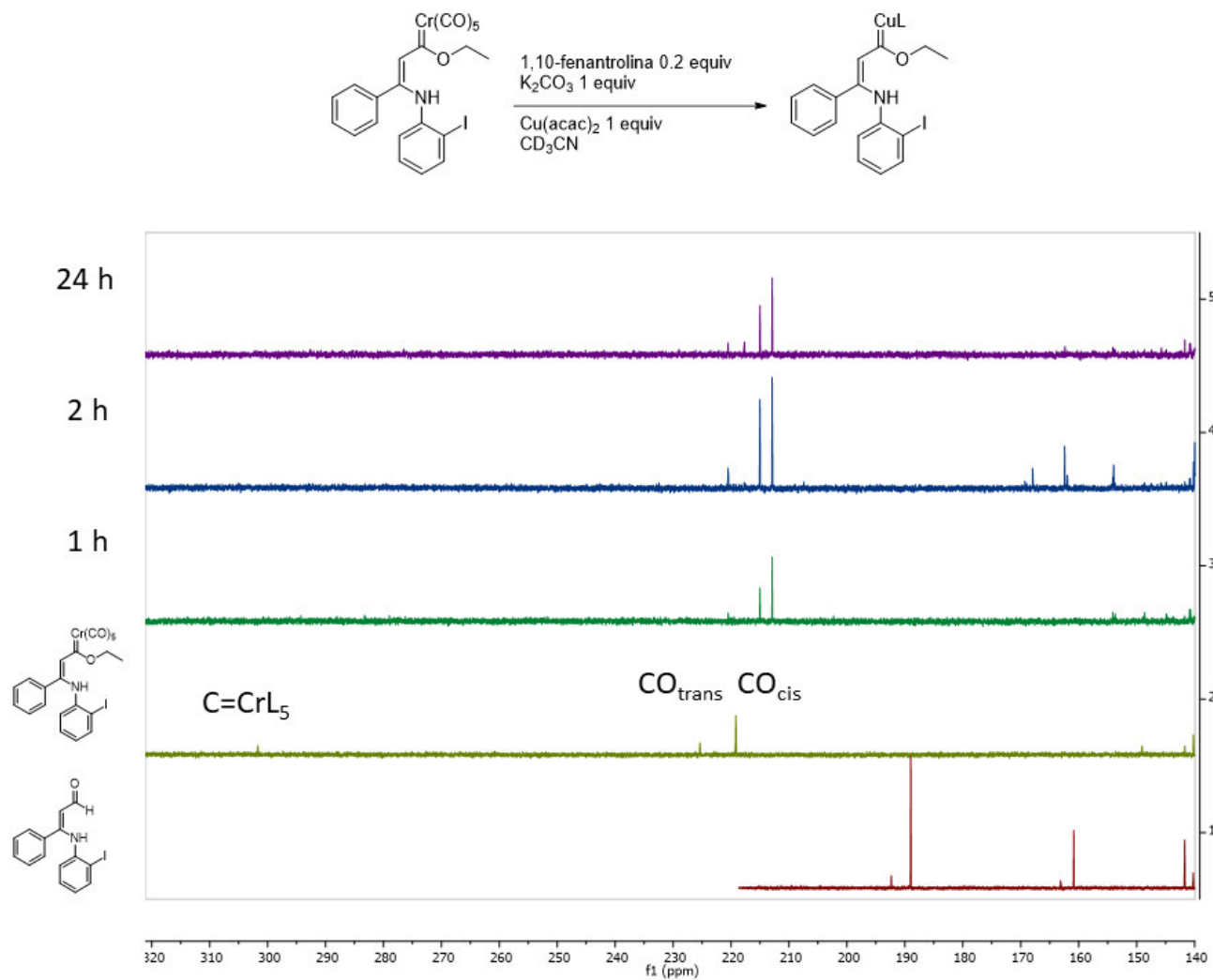


Figura 22. Cinética de reacción en CD_3CN , ^{13}C RMN, 125 MHz

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

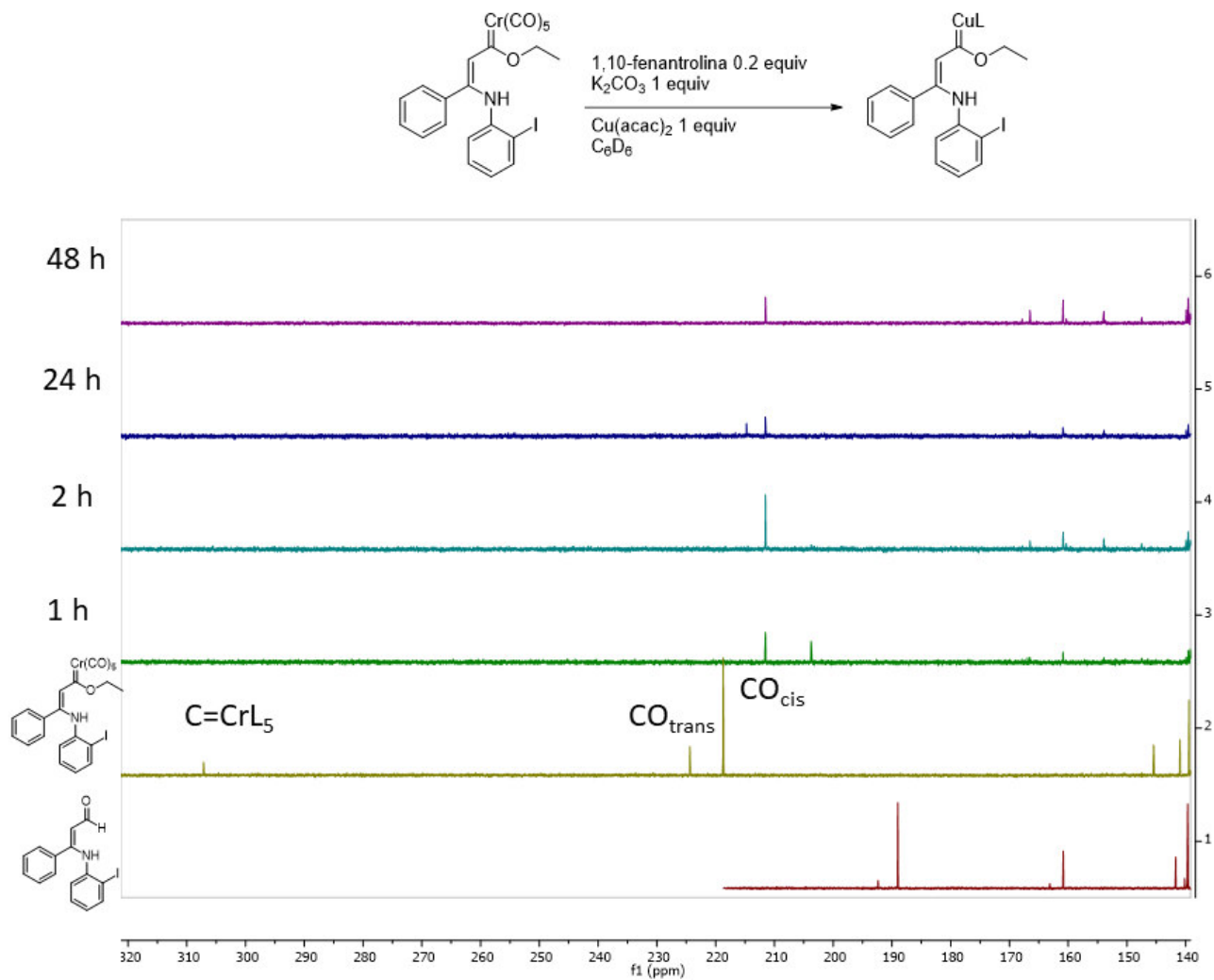


Figura 23. Cinética de reacción en C_6D_6 , ^{13}C RMN, 125 MHz

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

Finalmente, un estudio de HRMS de algunas de las muestras de la cinética de reacción, mostraron la aparición de la señal correspondiente al aldehído (Figura 24 y 25), el cual tiene una masa exacta de 348.9964, la masa observada corresponde a aducto M+H de 350.0051 m/z.

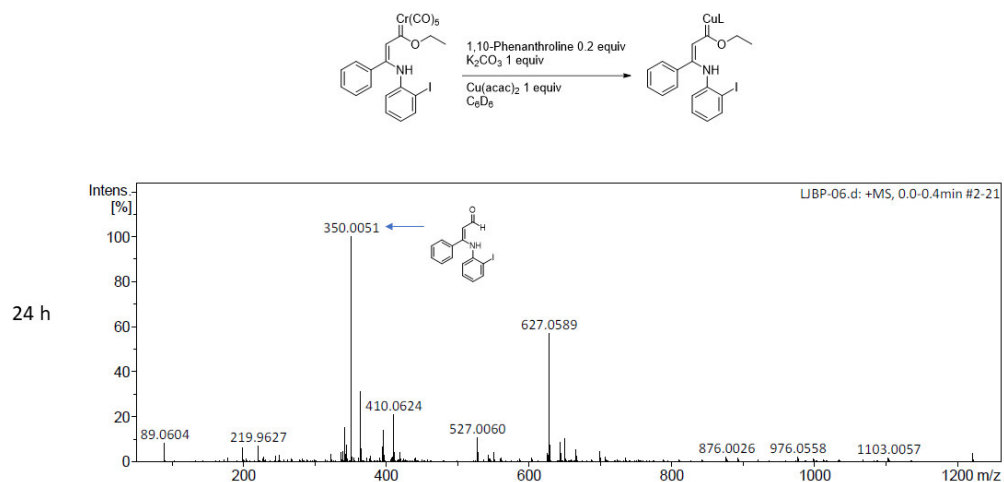


Figura 24. Espectro de HRMS ESI+ de la cinética 24 horas en benceno

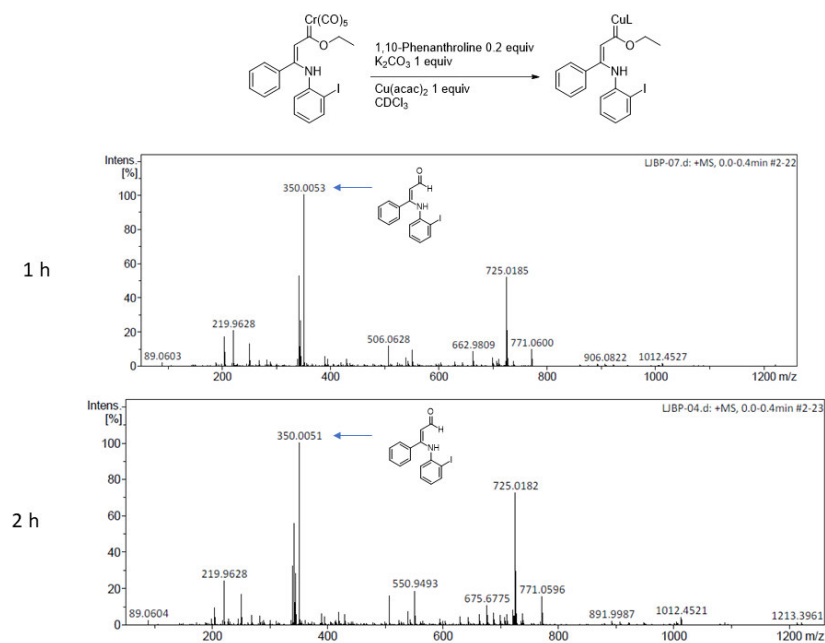


Figura 25. Espectro de HRMS ESI+ de la cinética 1 y 2 horas en cloroformo

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

Como dato adicional de la cinética de reacción, de las reacciones que se llevaron a cabo en acetonitrilo, se obtuvieron cristales de los cuales fueron obtenidos datos de rayos X resultando en la estructura mostrada en la Figura 26. El compuesto obtenido corresponde a una molécula de acetilacetonato de cobre coordinado con una fenantrolina que además está coordinado con un átomo de iodo, el átomo de yodo fue obtenido del carbeno de Fischer el cual está sustituido en posición *orto* por lo cual es posible que el cobre llevara a cabo una adición oxidante y posterior eliminación reductiva para formar la molécula obtenida.

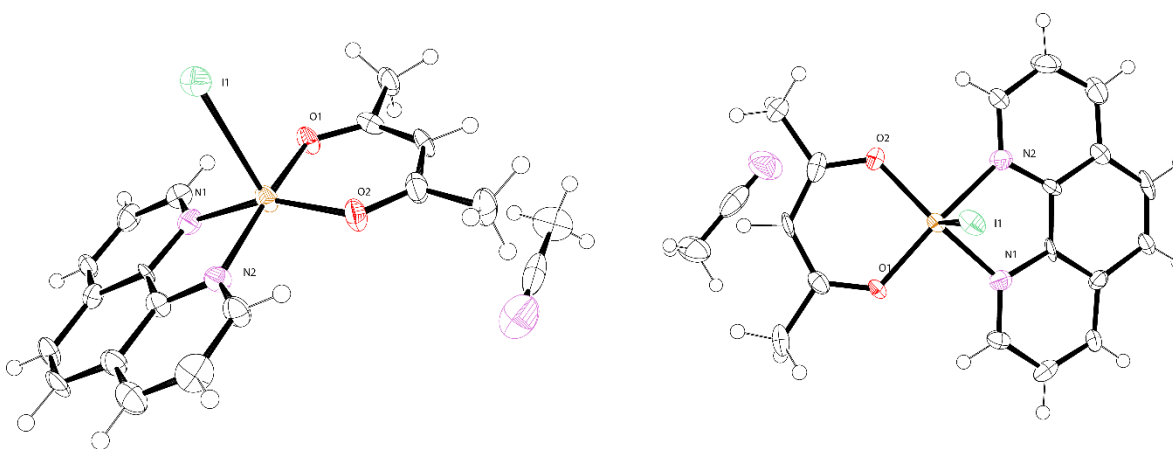


Figura 26. Diagrama de ORTEP 50% de probabilidad

En cuanto a los productos obtenidos **6a-o**, los β -amino-1-azadienos son estructuras interesantes que se han utilizado para formar complejos con centros metálicos como La(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) e Y(III) para su uso como catalizadores de polimerización,^[68,69] con Cr(III) para homoacoplamiento selectivos *orto-orto*, *orto-para* y *para-para* de fenoles,^[70] con Cu(II) en oxidaciones excepcionalmente reactivas de alcoholes a aldehídos,^[71] o para la síntesis de colorantes,^[72] sales de diazepino,^[73] análogos de nucleósidos de pirimidina,^[74] agentes antibacterianos y fármacos antifúngicos.^[75] Además, los complejos de β -amino-1-azadienos han generado un gran interés en la construcción de sondas fluorescentes que puedan adaptarse a la longitud de onda deseada, análogas al

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

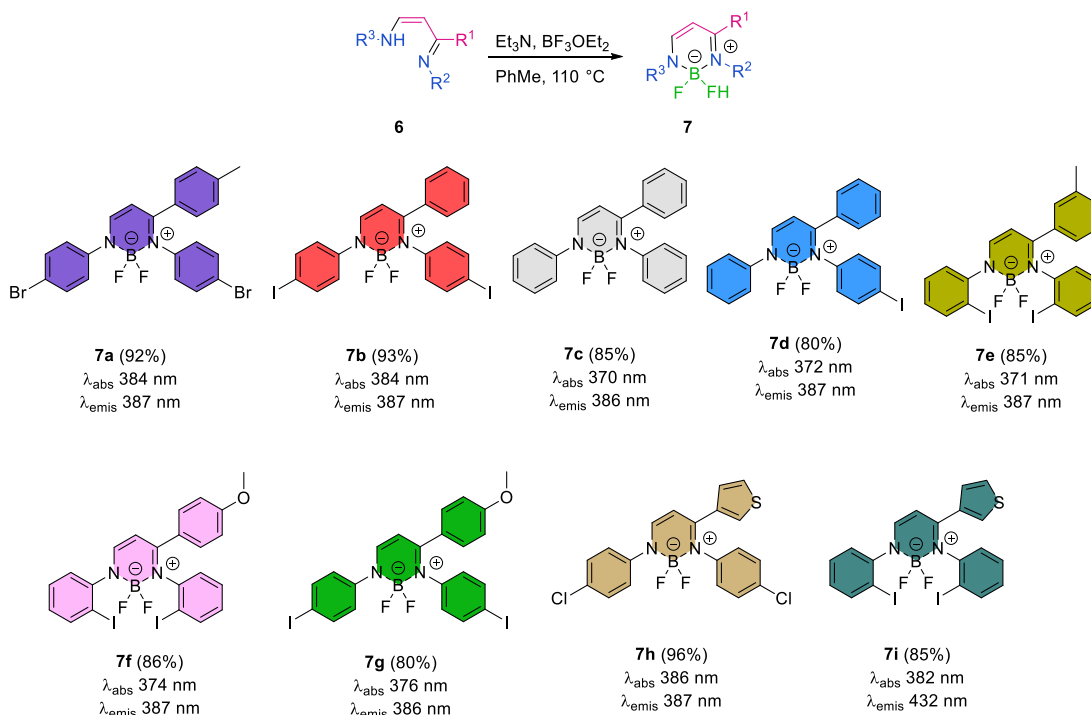
conocido fluoróforo BODIPY.^[56] Debido a la versatilidad en términos de catálisis, se han utilizado varias estrategias diferentes para su síntesis.^[76–81]

2.3. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS

Con el fin de analizar el alcance de esta metodología en la formación de análogos de BODIPY, se probaron las propiedades de una serie de β -amino-1-azadienos para la coordinación de boro utilizando condiciones de reacción previamente reportadas.^[32] En el Esquema 13 se muestran las moléculas obtenidas. El patrón de sustitución obtenido mediante esta metodología no ha sido reportado, reportes previos muestran moléculas simétricas.^[32]

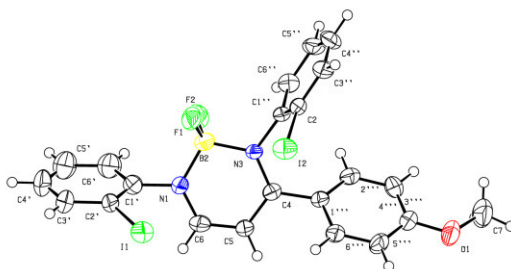
-
- [70] Y. E. Lee, T. Cao, C. Torruellas, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6782–6785.
- [71] K. Asami, K. Tsukidate, S. Iwatsuki, F. Tani, S. Karasawa, L. Chiang, T. Storr, F. Thomas, Y. Shimazaki, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12450–12461.
- [72] D. B. da Silva, A. Samadi, L. Infantes, M. do C. Carreiras, J. Marco-Contelles, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6278–6281.
- [73] D. Lloyd, H. McNab, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 1453–1460.
- [74] M. S. M. Pearson, A. Robin, N. Bourgougnon, J. C. Meslin, D. Deniaud, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8583–8587.
- [75] A. F. Zahoor, M. Yousaf, A. Mansha, S. Naheed, M. Ahmad, A. Anjum, K. Aftan, A. Ghaffar, S. Ahman, A. Irfan, *Asian J. Chem.* **2014**, *26*, 6159–6162.
- [76] J. Barluenga, C. del Pozo Losada, B. Olano, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5497–5498.
- [77] J. Barluenga, C. del Pozo Losada, B. Olano, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7579–7580.
- [78] A. Shusuke, M. Naoto, H. Kenichi, *Ruthenium Complex and Its Production Method, and Dye-Sensitized Oxide Semiconductor Electrode*, **2009**, JP2009184954 (A)-2009-08-20.
- [79] J. J. Fuchs, *Propenimidates*, **1980**, US 4235802 A.
- [80] L. Celewicz, M. D. Sheilar, *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 823–830.
- [81] D. Didier, C. Magnier-Bouvier, E. Schulz, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1087–1095.
- [82] Y. Kage, S. Mori, M. Ide, A. Saeki, H. Furuta, S. Shimizu, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 112–120.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



Esquema 13. Diazaborininas obtenidas **7a-i**

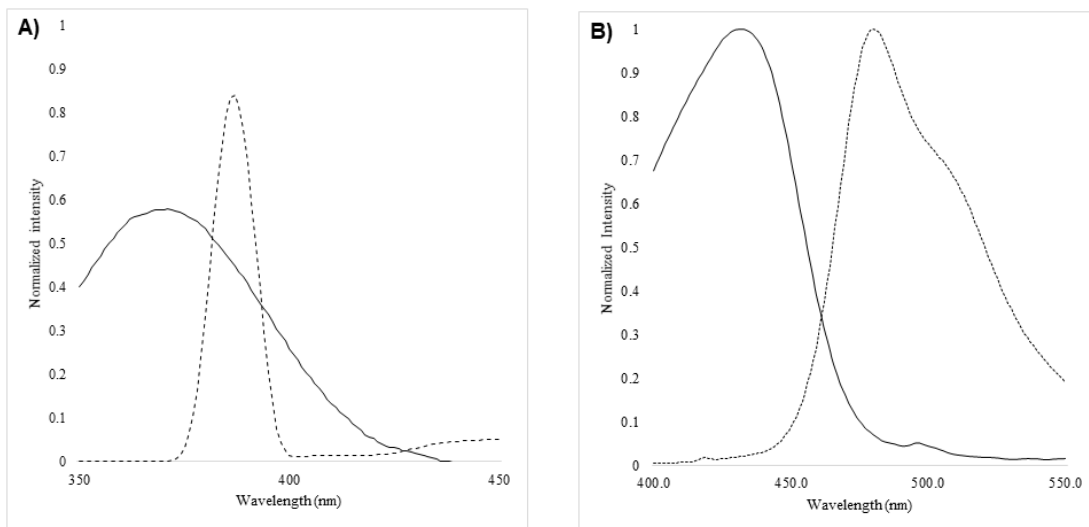
La aparición de las señales de ^{19}F RMN en 150.7 y 150.8 ppm, y la aparición de las señales de ^{11}B RMN 1.01 y 1.03 ppm nos dan la confirmación de la formación del producto deseado (ver espectros en el anexo). El análisis de la estructura de estado sólido (Figura 27) mostró que la molécula, perteneciente al sistema triclinico, exhibió una geometría tetraédrica ligeramente deformada en el átomo de boro con un ángulo N-B-N que mide 108.46° y un ángulo F-B-F de 108.33° . De acuerdo con un rango de fluoróforos derivados de BODIPY,^[52] se encontró que las distancias observadas N-B y B-F varían de 1.53 Å a 1.54 Å y 1.37 Å a 1.38 Å, respectivamente.^[60]



CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

La Figura 27 representa los espectros de absorción y emisión de **7f** tras la excitación a 385 nm en THF (1×10^{-5} M) a 298 K, que es un perfil fotofísico representativo de la mayoría de las diazaborininas. La Figura 28 muestra los espectros de **7i** excitación a 385 nm en THF (1×10^{-5} M) a 298 K. De esta comparación, está claro que **7i** muestra propiedades luminiscentes únicas e interesantes (desplazamiento de Stokes=50 nm) en comparación con el resto de difluorodiazaborininas sintetizadas. En general, las bandas de absorción son atribuibles a $\pi \rightarrow \pi^*$ transiciones con $\lambda_{\text{abs}} = 370\text{-}386$ nm y emisiones a $\lambda_{\text{emis}} = 386\text{-}432$ nm. Sin embargo, el aspecto más notable del conjunto radica en el hecho de que todos los miembros excepto uno (**7i**) exhibieron una inesperada falta de fluorescencia, a veces atribuida a interacciones de apilamiento $\pi\text{-}\pi$ en el estado sólido.^[13] Esta situación surge a pesar del hecho de que se informó que compuestos similares que llevaban un sustituyente en la posición β del grupo de imina del ligando eran fluoróforos que podían ajustarse de azul a naranja por efectos de emisión inducidos por agregación.^[56] Según ese estudio, se sugirió que las energías del HOMO y LUMO dependen en gran medida del patrón de sustitución de los grupos unidos a los átomos de nitrógeno. Mientras tanto, el sustituyente unido al átomo de carbono de la unidad de imina ejerce una gran influencia en el LUMO, pero no en el HOMO. Para esos sistemas, se obtuvieron valores $\lambda_{\text{abs}} = 355\text{-}391$ nm, $\lambda_{\text{emis}}^{\text{cryst}} = 448\text{-}602$ nm y $\lambda_{\text{emis}}^{\text{amorp}} = 478\text{-}645$ nm, que están parcialmente de acuerdo con nuestros resultados. De hecho, los autores observaron que la introducción de fuertes sustituyentes donantes de electrones puede inducir grandes emisiones al rojo. Finalmente, a diferencia de otros diiminatos de boro,^[13] **7f** no mostró mejoría en los datos de luminiscencia debido a los efectos de emisión inducidos por cristalización, probablemente debido al alto grado de flexibilidad molecular comúnmente asociado con estas estructuras.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



A) Espectro de absorción (línea sólida) en THF (1×10^{-5} M) a 298 K y espectro de (línea punteada) en THF (1×10^{-5} M) a 298 K excitación a 385 nm del compuesto **7f**; B) Espectro de absorción (línea sólida) en THF (1×10^{-5} M) a 298 K y espectro de (línea punteada) en THF (1×10^{-5} M) a 298 K tras excitación a 385 nm del compuesto **7i**.

Figura 28. Desplazamiento de Stokes para las diazaborininas **7f** y **7i**

3. CONCLUSIONES

En resumen, β -amino- α,β -carbenos de Fischer insaturados demostraron ser compuestos eficientes para la construcción de complejos de difluorodiazaborinina a través de la secuencia de reacciones adición/transmetalación/cambio de hidrógeno/coordinación. Aunque en algunos casos los rendimientos son modestos, existe una clara ventaja en la estereoselectividad observada en comparación con otras metodologías utilizadas para moléculas similares. En este trabajo, los intermediarios β -amino-1-azadieno se obtuvieron exclusivamente como sus isómeros *Z*, son reacciones que no requirieron catalizadores costosos. Las reacciones reportadas favorecen los carbenos y anilinas, en contraste con las reacciones con homólogos alifáticos. Las diferencias en los patrones de sustitución de los β -amino-1-azadienos probados demostraron ser poco significativas para el proceso de coordinación, pero relevantes para sus propiedades fluorescentes.

Los carbenos sustituidos en la posición 2 del anillo aromático no llevan a cabo la adición con la anilina probada, por lo cual se llevarán a cabo más experimentos con aminas y se estudiará si puede llevar a cabo la adición.

Los azadienos como materia prima serán de utilidad para sintetizar compuestos de coordinación con boro y con otros metales, de obtenerse compuestos de coordinación con metales se probará la actividad catalítica.

**CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS
DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA**

1. INTRODUCCIÓN

Los complejos de iridio ciclometalados y quelantes β -aminoazadienos han sido ampliamente estudiados por sus diferentes aplicaciones y propiedades, incluyendo, catálisis,^[23,83] fotosensibilizadores,^[16] fotoluminiscencia,^[84–87] anticancerígeno^[17–19,88,89] y antibacteriano.^[89] Los β -aminoazadienos presentan gran diversidad estructural, también estos compuestos están relacionados con compuestos macrocíclicos^[8] como los reportados por Chandra^[90,91] que han demostrado actividad antibacteriana inhibiendo el crecimiento de *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa* y también antifúngicos contra *A. niger*, *F. odum*.

Otros estudios han encontrado que complejos de iridio funcionan como anticancerígenos, también actúan como antiproliferativos a través de la apoptosis mediada por mitocondrias^[17,18] y en la terapia fotodinámica, en la que los compuestos se vuelven citotóxicos tras la irradiación de luz, esto les confiere interesantes propiedades en el tratamiento de ciertos tipos de cáncer.^[19] Las propiedades fotoluminiscentes de estos compuestos han sido ampliamente estudiadas principalmente por su aplicación en diodos orgánicos emisores de luz (OLED).^[92] se ha encontrado que la emisión está relacionada con la identidad de los ligandos, también la fluoración de los ligandos potencia la emisión, como en el caso de **98** y **99** (Figura 29).^[14,86]

[83] C. Li, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6967–6969.

[84] S. Kumar, K. R. Surati, R. Lawrence, A. C. Vamja, S. Yakunin, M. V. Kovalenko, E. J. G. Santos, C. J. Shih, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15304–15313.

[85] P. N. Lai, C. H. Brysacz, M. K. Alam, N. A. Ayoub, T. G. Gray, J. Bao, T. S. Teets, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198–10207.

[86] R. A. Maya, A. Maity, T. S. Teets, *Organometallics* **2016**, *35*, 2890–2899.

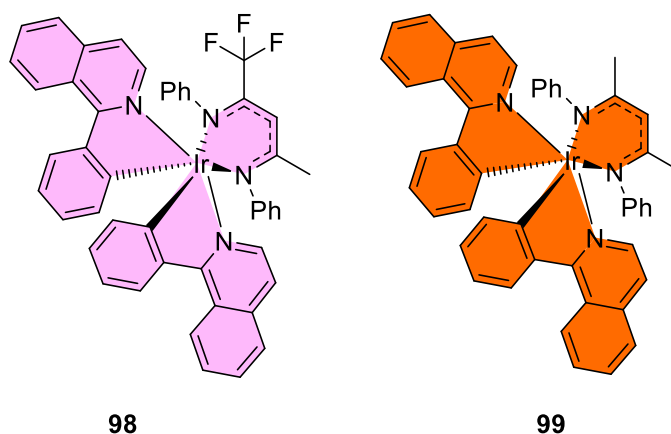
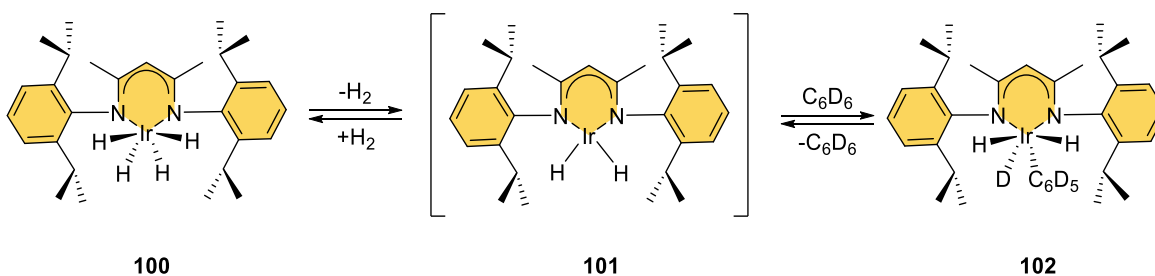


Figura 29. Compuestos de iridio fluorescentes

Los primeros compuestos de iridio sintetizados (**82-84**) a partir de β -diimidatos fueron reportados por Budzelaar et al.^[93,94] Estudios posteriores han encontrado que compuestos pueden llevar a cabo la activación de enlaces C-H para transferir átomos de deuterio como se muestra en el Esquema 14.

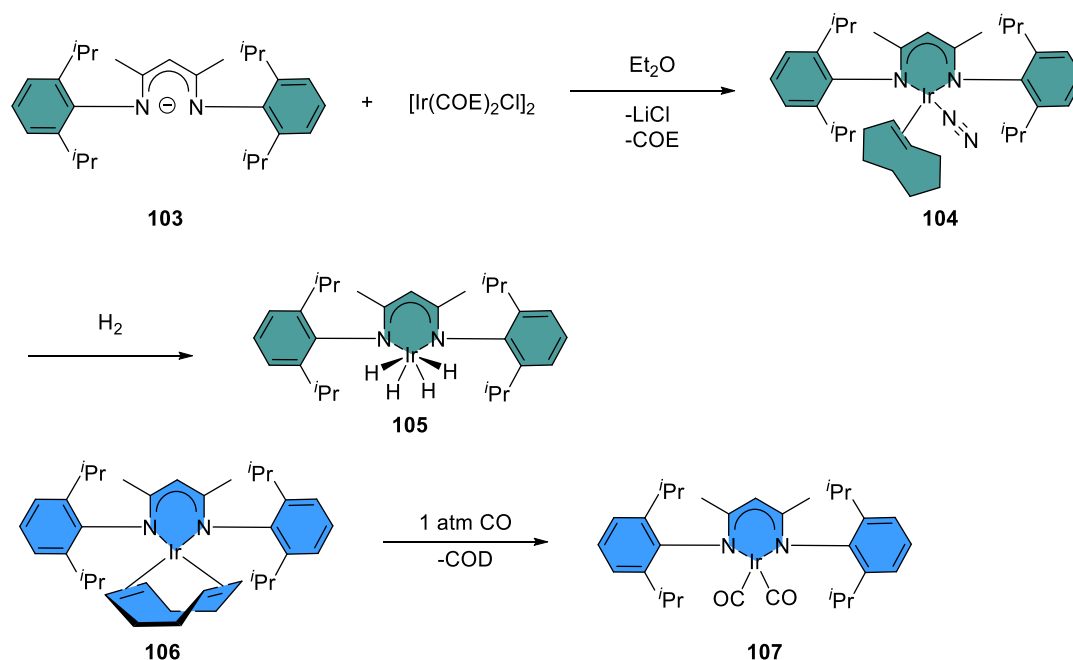


Esquema 14. Activación de enlace C-H

- [87] T. M. Stonelake, K. A. Phillips, H. Y. Otaif, Z. C. Edwardson, P. N. Horton, S. J. Coles, J. M. Beames, S. J. A. Pope, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2266–2277.
- [88] R. Cao, J. Jia, X. Ma, M. Zhou, H. Fei, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 3636–3644.
- [89] L. Lu, L. J. Liu, W. C. Chao, H. J. Zhong, M. Wang, X. P. Chen, J. J. Lu, R. N. Li, D. L. Ma, C. H. Leung, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–9.
- [90] M. Tyagi, S. Chandra, *J. Saudi Chem. Soc.* **2014**, *18*, 53–58.
- [91] S. Chandra, M. Tyagi, S. Agrawal, *J. Saudi Chem. Soc.* **2011**, *15*, 49–54.
- [92] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970–7977.

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para mejorar la actividad catalítica de los compuestos de iridio se han aplicado diferentes estrategias, el cambio de los sustituyentes en el átomo de iridio ha sido una estrategia efectiva en la mejora de la actividad.^[95] El intercambio de los sustituyentes en la molécula **104** utilizando 1 atm de hidrógeno para obtener el compuesto **105**. Se pueden acceder a otra clase de compuestos como los mostrados en el Esquema 15, en el cual los compuestos de iridio se pueden someter a una atmosfera de CO la cual puede desplazar el COD como ligante.^[96]



Esquema 15. Formación de catalizadores de iridio con mayor actividad catalítica

[93] * Peter H. M. Budzelaar, and Rene de Gelder, A. W. Gal, *Organometallics* **1998**, *17*, DOI 10.1021/OM980580X.

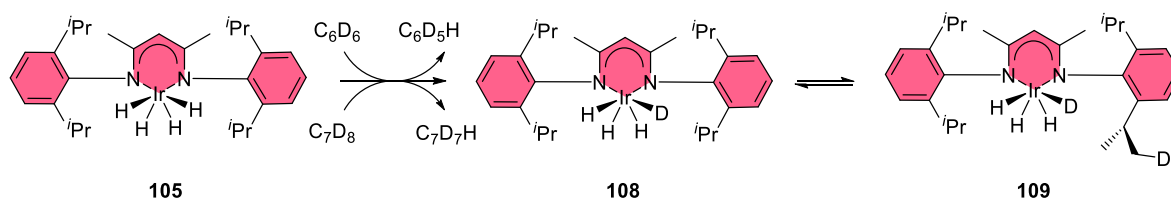
[94] P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 753–769.

[95] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 764–765.

[96] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2005**, *24*, 6250–6259.

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

El compuesto obtenido **105** fue útil para llevar a cabo reacciones de intercambio hidrógeno-deuterio como se muestra en el Esquema 16, monitoreando la reacción a temperatura ambiente Bernskoetter *et al.*^[95] encontraron el intercambio de deuterio desde el benceno-d₆ o tolueno-d₈, adicionalmente encontraron que los deuterios podían presentarse en los isopropilos. Los autores sugieren como mecanismo de reacción una adición oxidante del metal a un enlace aromático C-D y posterior eliminación reductiva como especie saliente el benceno-d₅, en el caso del intercambio isotópico para tolueno-d₈, se llevó cabo preferentemente la activación del enlace C-D aromático.



Esquema 16. Reacción de activación del enlace C-D con complejos de iridio

Algunos compuestos de iridio en presencia de ácidos de Brønsted han encontrado utilidad en la aminación enantioselectiva de alcoholes,^[23,83] así como la reducción de aldehídos y cetonas. Estas reacciones de reducción de aldehídos y cetonas con compuestos de iridio están ampliamente reportadas en la literatura,^[22–28] estos compuestos también están informados como fotoreductores^[15,97] y como catalizadores en la reacción de alquilación de amoníaco (Figura 30).^[31] Sin embargo, no existen reportes en la bibliografía de compuestos de iridio coordinados con sistemas NacNac asimétricos que lleven a cabo procesos de reducción, por lo tanto, en el presente proyecto se sintetizaron moléculas ciclotmetaladas de iridio con ligantes NacNac en su estructura, su actividad catalítica fue probada en la reducción de aldehídos y cetonas.

[97] J.-H. Shon, D. Kim, T. G. Gray, T. S. Teets, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3253–3265.

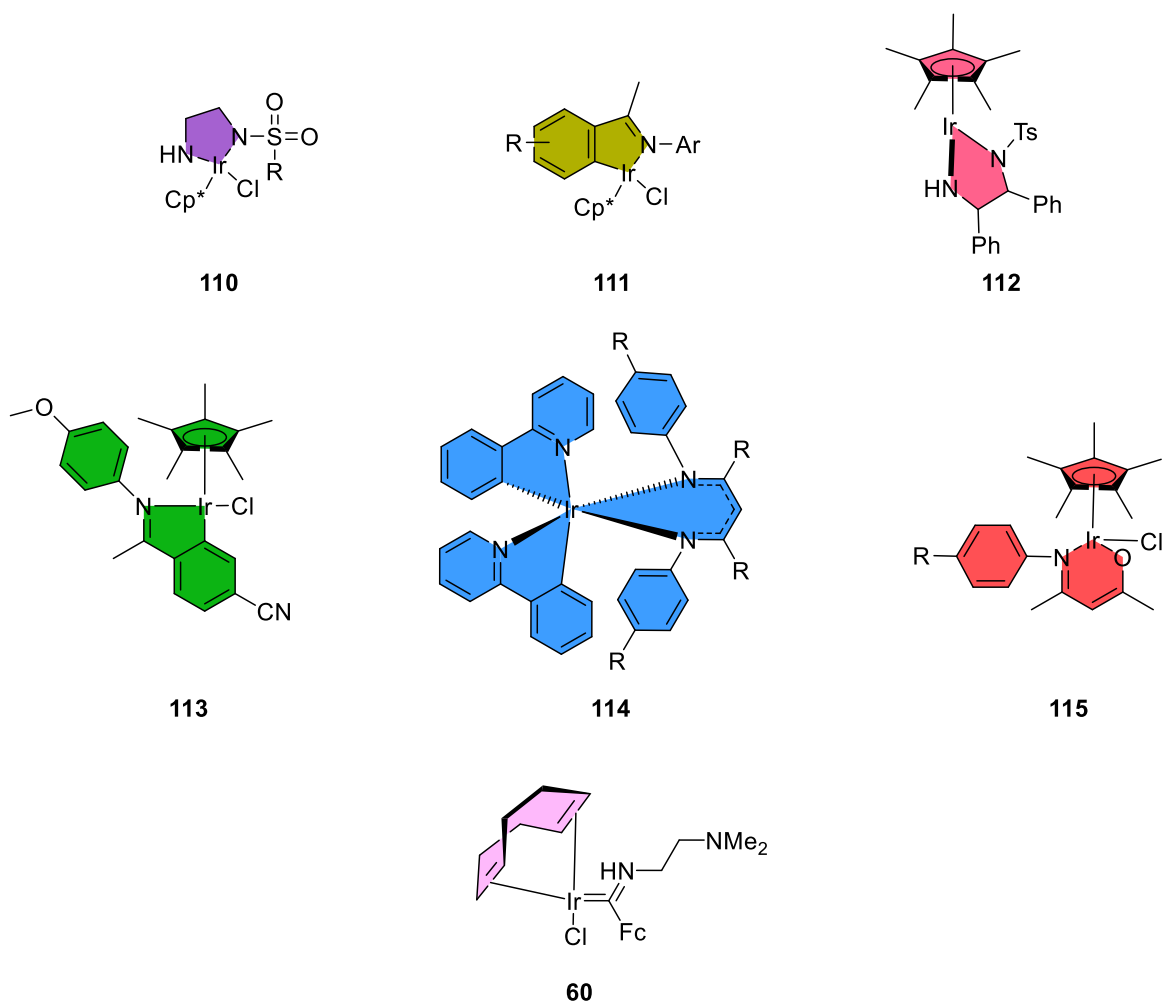
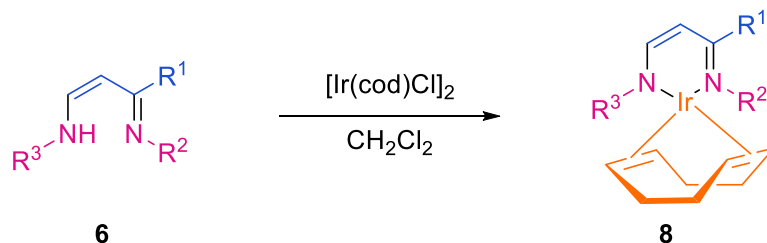


Figura 30. Moléculas de iridio reportadas como catalizadores

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO

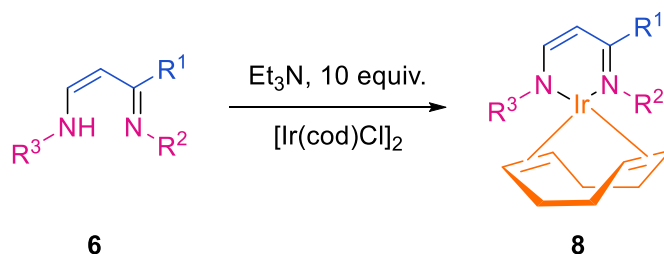
Para realizar el estudio de la síntesis y aplicación de estos complejos de Iridio, se empleó la metodología previamente descrita para las síntesis de β -aminoazadienos, los cuales servirán para generar complejos de iridio del tipo **8**, utilizando como fuente metálica el dímero de cloruro de 1,5-ciclooctadieno-iridio(I) [Ir(cod)Cl]₂.



Esquema 17. Síntesis de compuestos ciclotmetalados de iridio

La obtención de los complejos de iridio se probó utilizando inicialmente benceno, el azadieno (1 equiv.) e $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (1 equiv.), sin embargo no hubo una transformación significativa utilizando hasta 2 equivalentes del dímero de iridio a 70 °C (entrada 1-2, Tabla 3), a continuación se utilizó DCM como disolvente, los primeros experimentos dieron como resultado solo trazas de un nuevo producto, utilizando 2 equivalentes del dímero y con 24 horas de reacción se continuaron obteniendo trazas a 25 °C, al aumentar a 3 equivalentes del dímero con 2 horas de reacción se obtuvo un resultado similar al de experimentos anteriores pero al aumentar el tiempo de reacción a 24 horas (entrada 7, Tabla 3) se observó conversión completa del material de partida al nuevo producto, posteriormente el análisis de los espectros de RMN permitió confirmar la presencia del producto deseado. Experimentos posteriores dieron como resultado que la adición de trietilamina (10 equiv.) no era necesaria para la reacción por lo que se omite en experimentos posteriores (entrada 8, Tabla 3).

Tabla 3. Optimización de la coordinación



CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Entrada	Disolvente	[Ir(cod)Cl] ₂ (equiv.)	Temperatura (°C)	Tiempo(h)	Rendimiento (%)
1	C ₆ H ₆	1	25	2	Trazas
2	C ₆ H ₆	2	70	24	Trazas
3	CH ₂ Cl ₂	1	25	2	Trazas
4	CH ₂ Cl ₂	2	25	2	Trazas
5	CH ₂ Cl ₂	2	25	24	Trazas
6	CH ₂ Cl ₂	3	25	2	Trazas
7	CH ₂ Cl ₂	3	25	24	85
8	CH ₂ Cl ₂	2	25	16	85 ^a

^a No se agregó base

El análisis de RMN del compuesto **8c** también presenta algunos resultados interesantes. Los complejos se analizaron utilizando benceno-d₆ y CDCl₃, curiosamente observamos un comportamiento diferente en ambos disolventes deuterados, el protón vinílico en el complejo se observa en un desplazamiento químico de 4.87 ppm, las señales y su asignación se encuentran descritas en la Figura 31. Sin embargo, el mismo protón no es observado cuando cambiamos a CDCl₃; cabe señalar que el carbono correspondiente al protón vinílico todavía es visible en ¹³C RMN en 94.55 ppm.

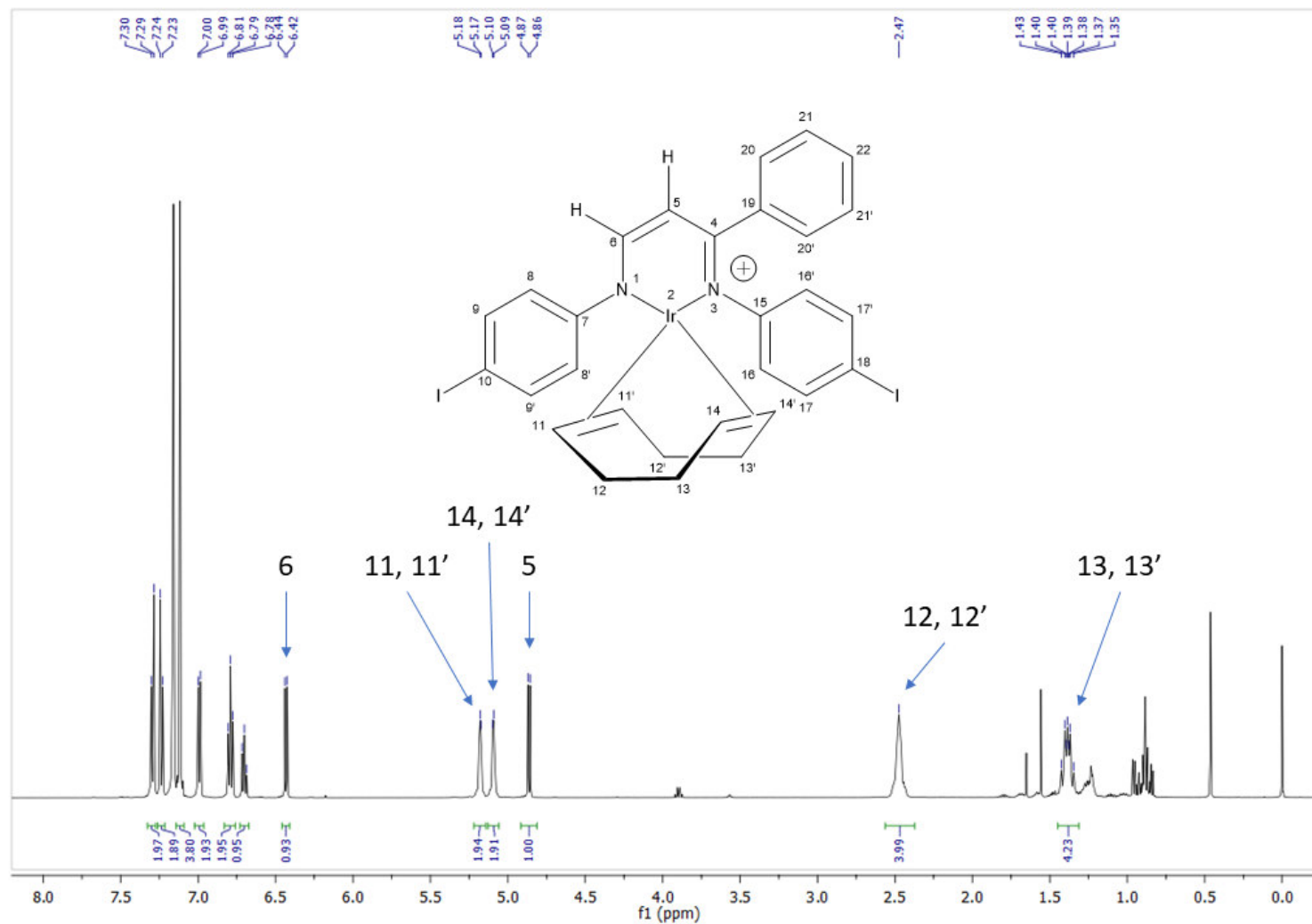


Figura 31. ^1H RMN, 500 MHz, C_6D_6 de **8c**

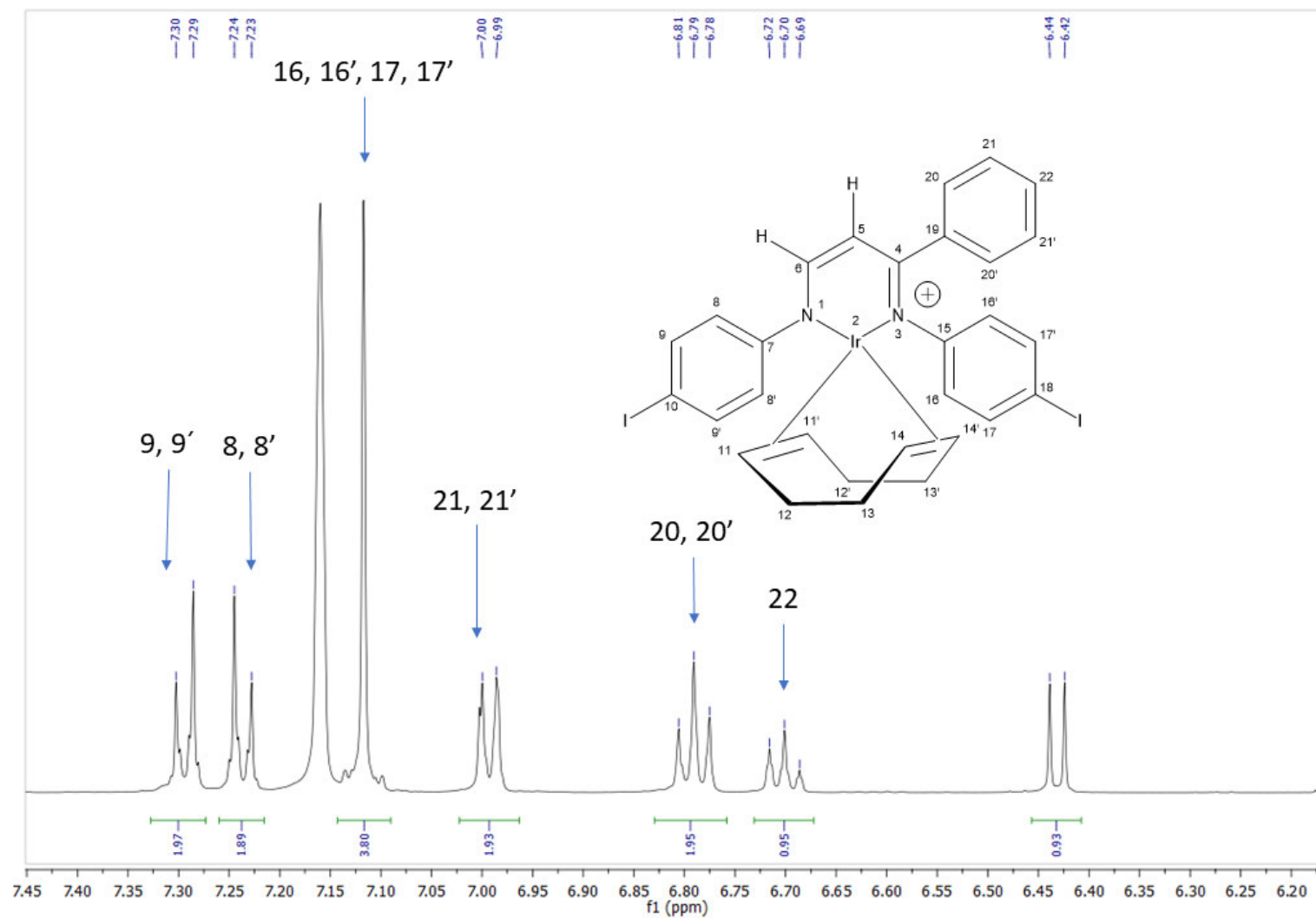


Figura 32. ^1H RMN, 500 MHz, C_6D_6 , expansión 6.2-7.5 ppm de **8c**

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

En el espectro de carbono las señales a tomar en cuenta es la señal del carbono 5 vinílico, la cual se encuentra en 94.55 ppm, el segundo carbono vinílico se encuentran en un desplazamiento de 151.45 ppm, así mismo, la señal correspondiente al carbono de la imina se encuentra en un desplazamiento de 161.34 ppm y finalmente la presencia del COD se confirma con las señales en 28.92 y 29.07 para los metilenos y 98.96 101.96 para los carbonos del doble enlace. Las señales restantes de los carbonos aromáticos se encuentran asignadas en las Figuras 33, 34 y 35.

Para la asignación completa de los hidrógenos el uso de espectros bidimensionales como COSY (Figura 36), HMBC (Figura 37), HMQC (Figura 38) y NOESY (Figura 39), las correlaciones se muestran en las figuras correspondientes.

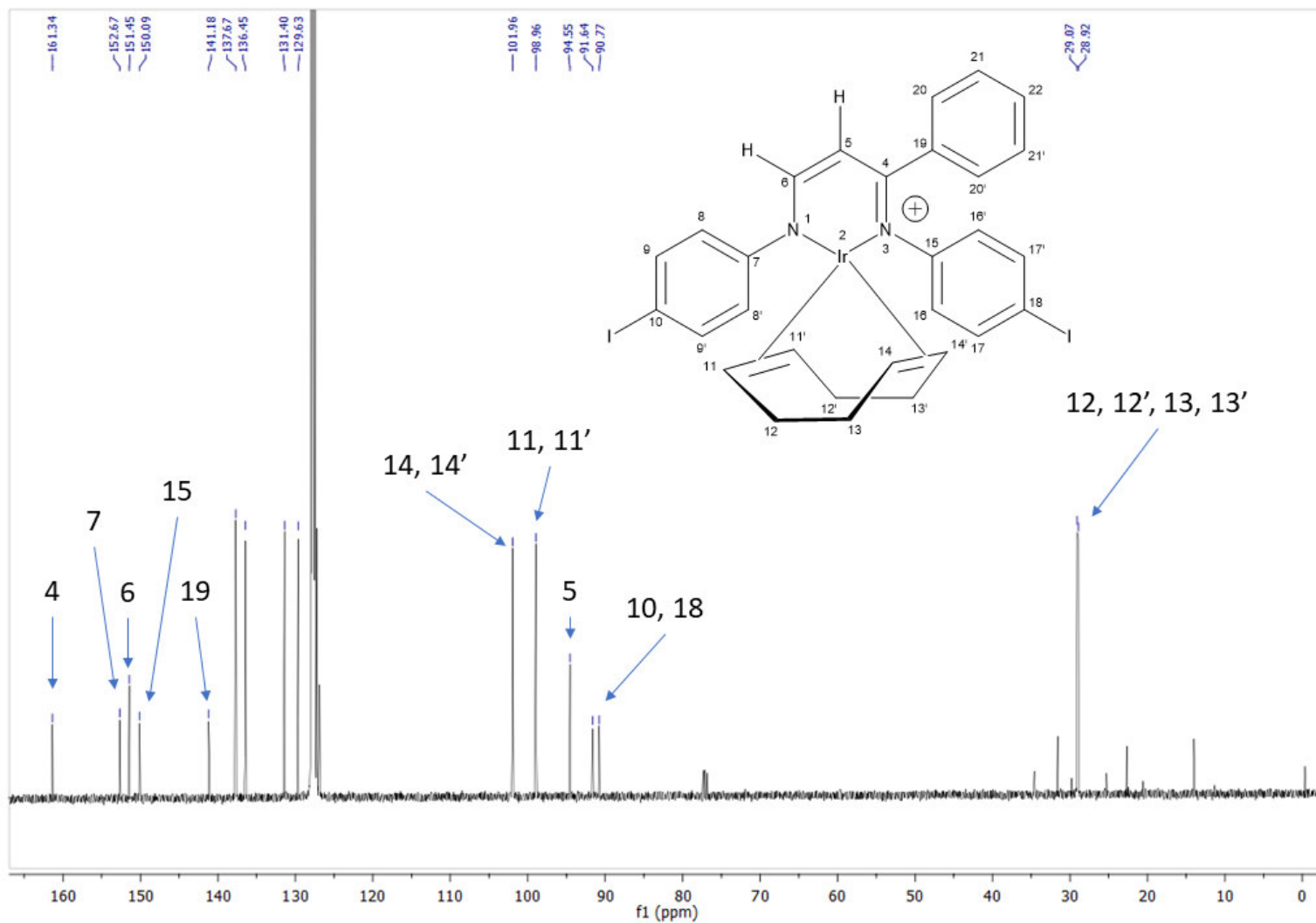


Figura 33. ^{13}C RMN, 124.5 MHz, C_6D_6 de **8c**

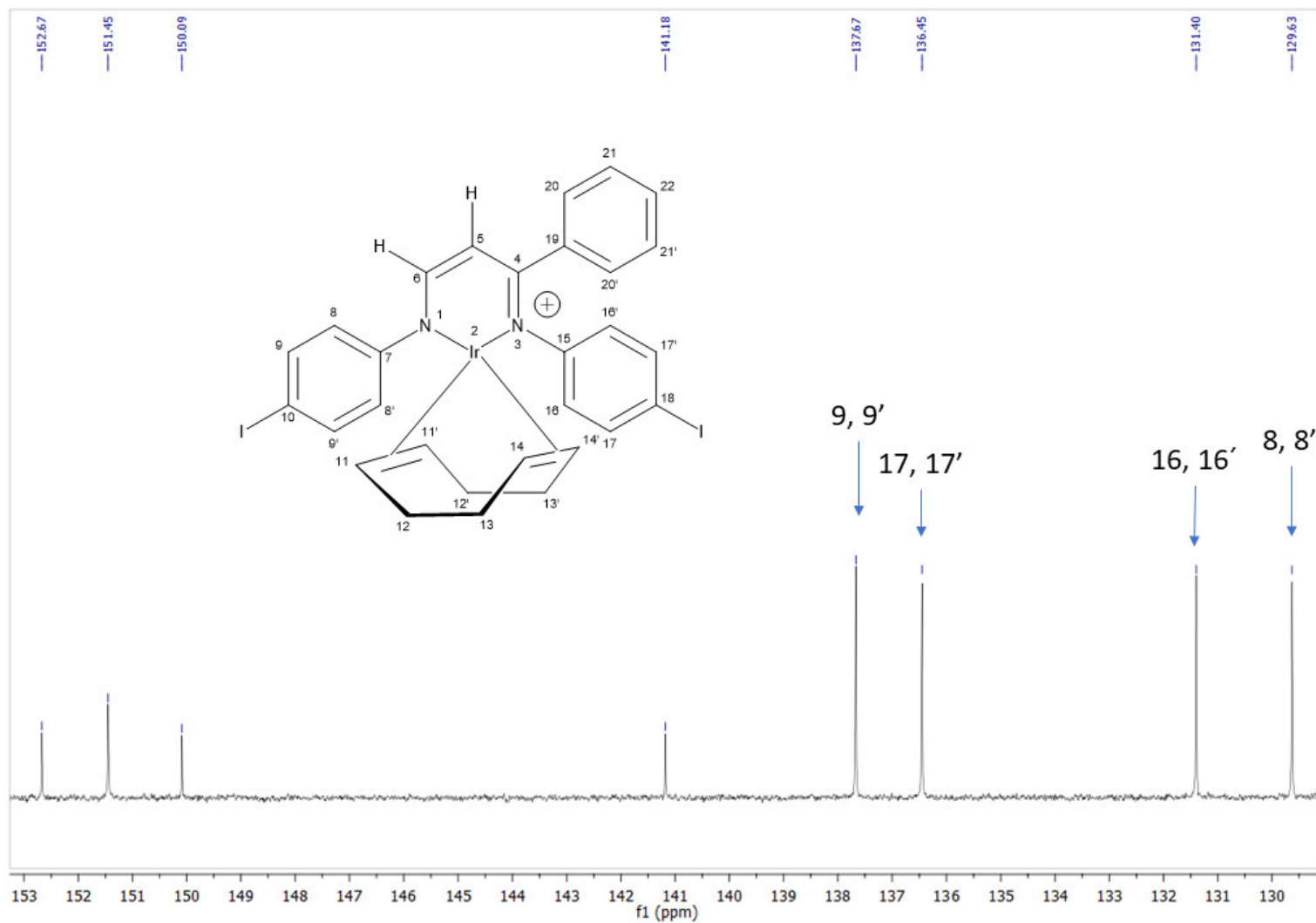


Figura 34. ^{13}C RMN, 124.5 MHz, C_6D_6 de **8c**

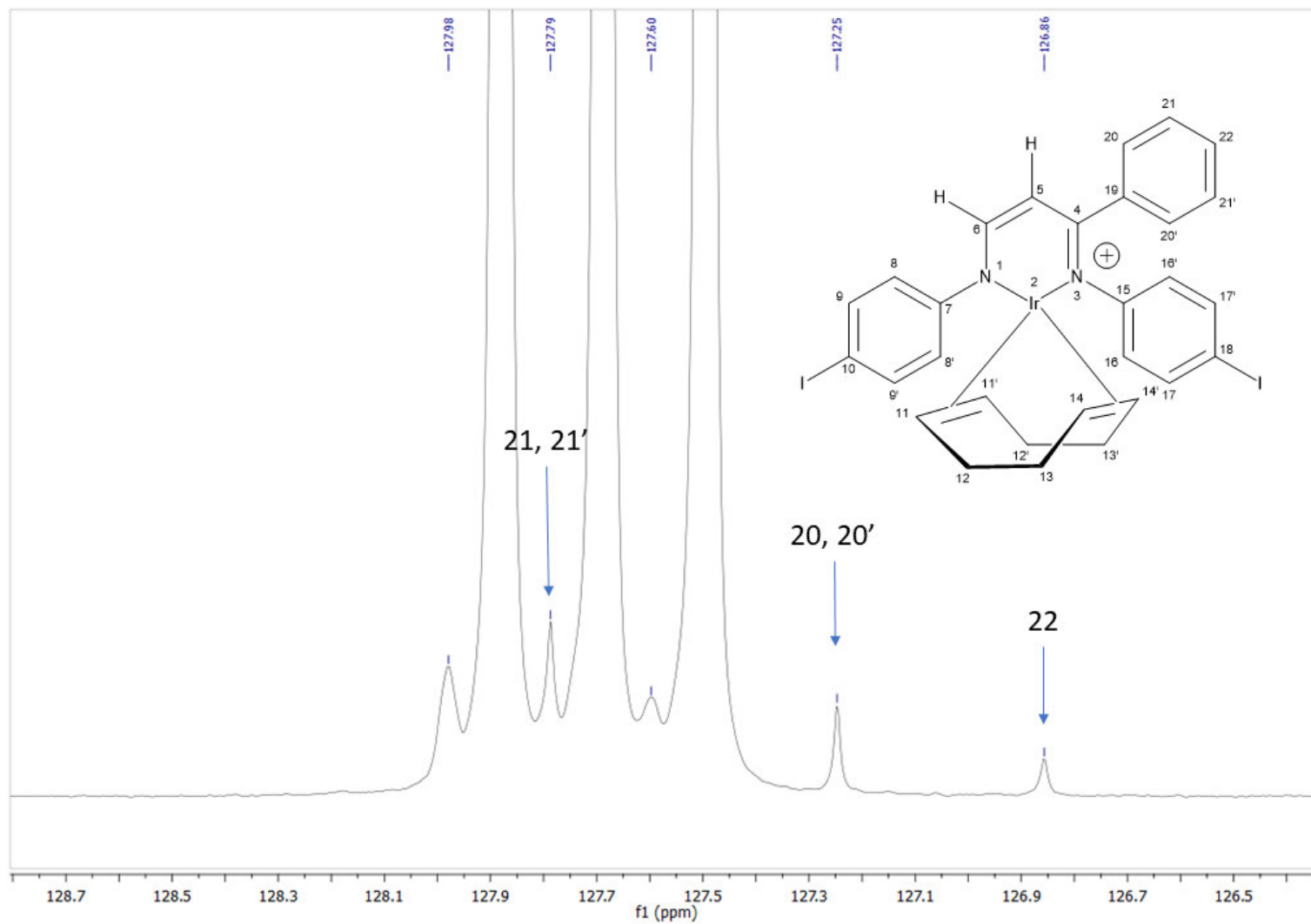


Figura 35. ^{13}C RMN, 124.5 MHz, C_6D_6 de **8c**

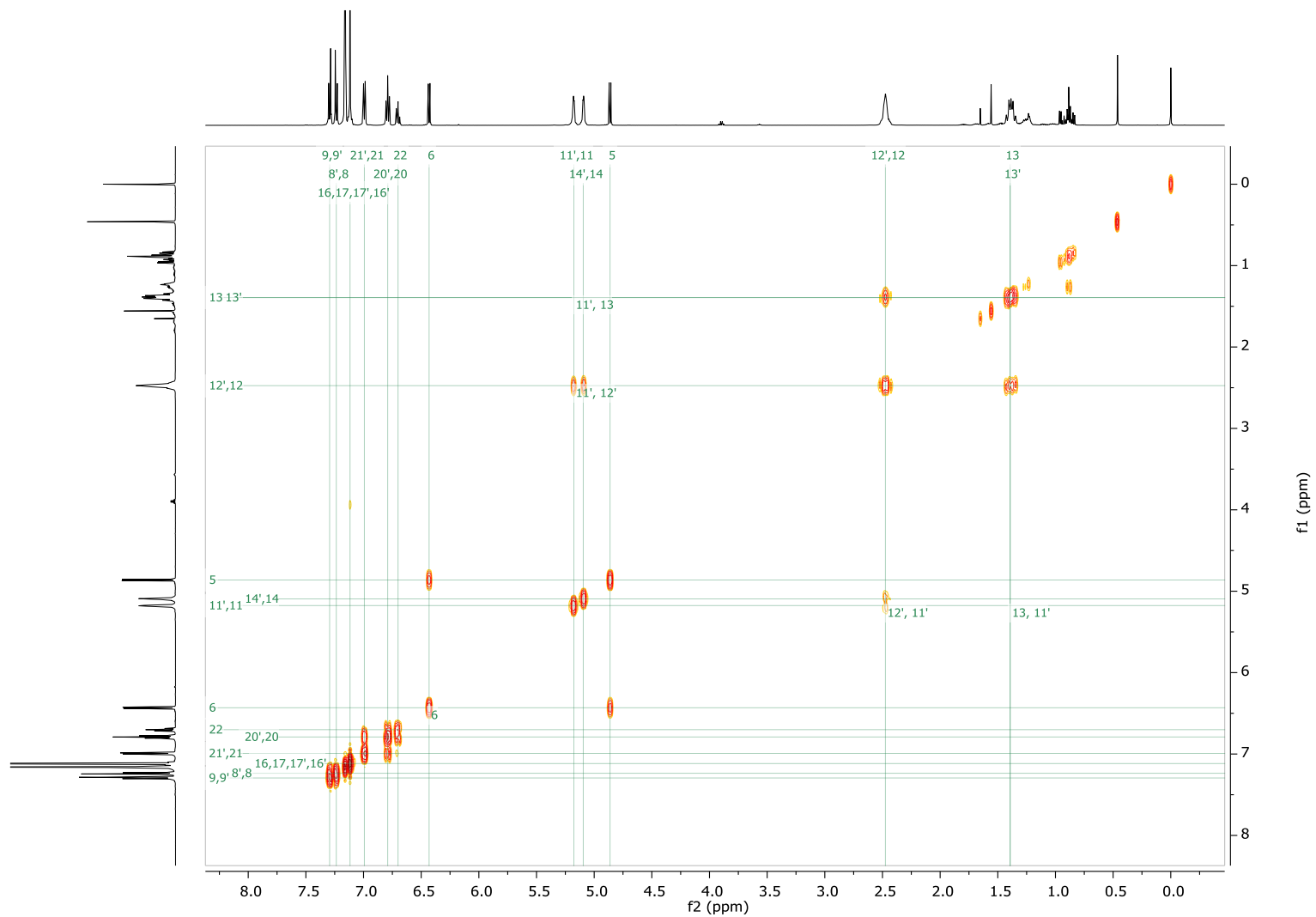


Figura 36. COSY RMN, 500 MHz, C₆D₆ de **8c**

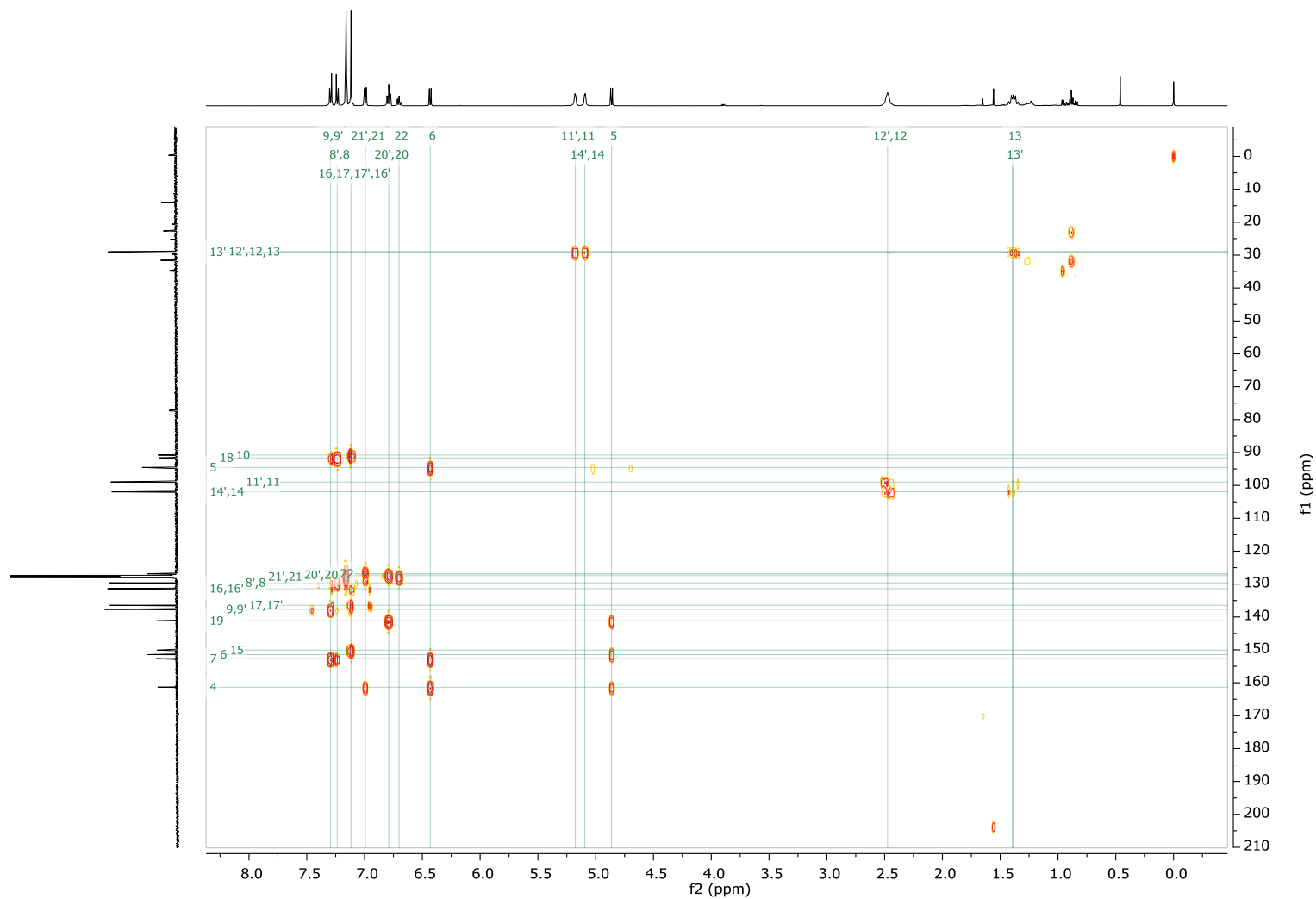


Figura 37. HMBC, 500 MHz, C₆D₆ de **8c**

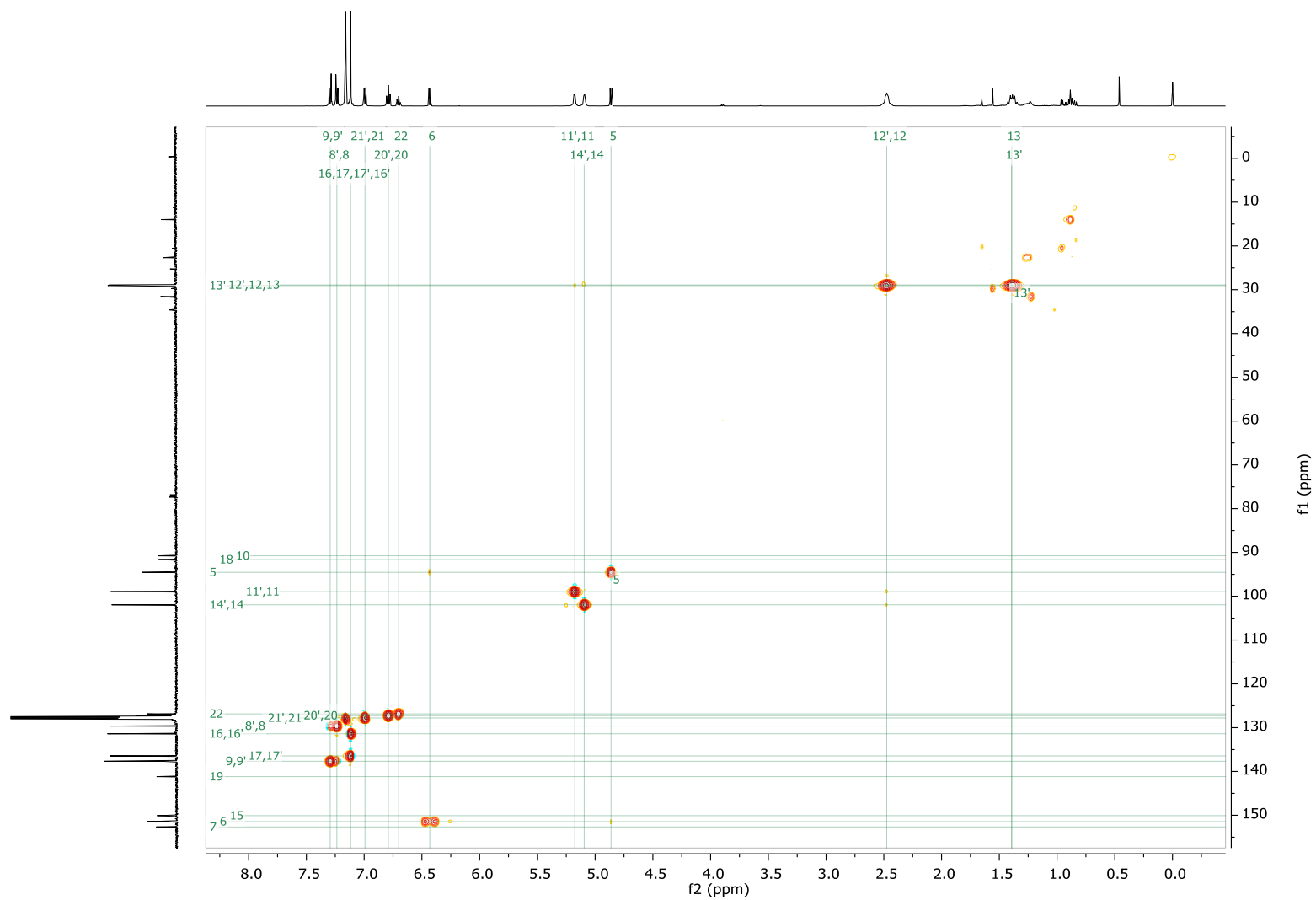


Figura 38. HMQC, 500 MHz, C₆D₆ de 8c

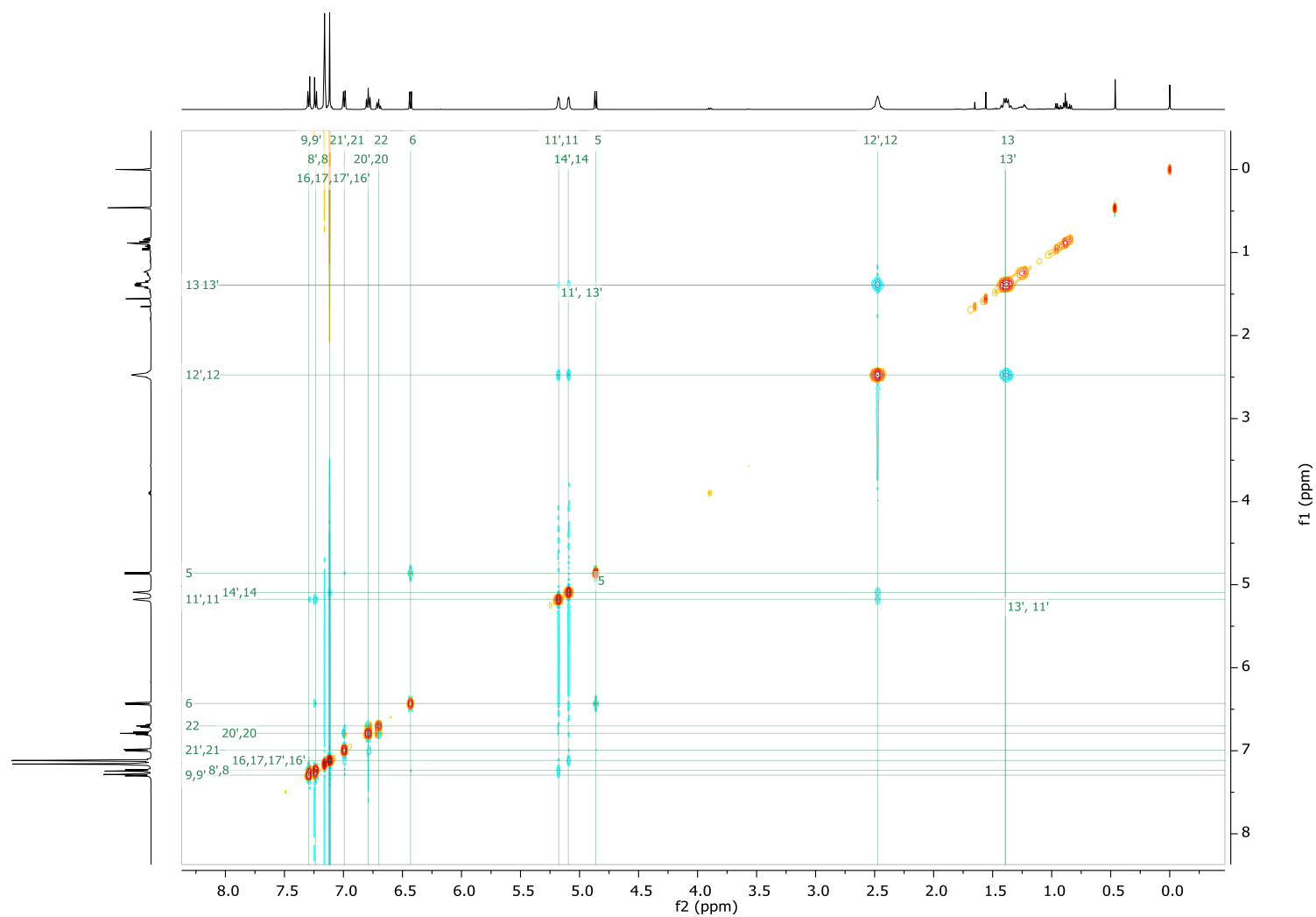


Figura 39. NOESY, 500 MHz, C₆D₆ de **8c**

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Adicionalmente, los espectros de RMN se obtuvieron en CDCl_3 como disolvente, estos datos proporcionaron información relevante sobre el comportamiento y reactividad de estos compuestos de iridio. En la Figura 38 se observan los espectros obtenidos en C_6D_6 y CDCl_3 , la señal del hidrógeno vinílico del carbono 5 desaparece cuando el espectro se obtiene en CDCl_3 (Figura 38), este fenómeno puede explicarse a través de un fenómeno de intercambio reversible por deuterio en el cloroformo.

El espectro de carbono (Figura 41) muestra que la señal de carbono vinílico que se encuentra en 94.55 se encuentra ligeramente desplazada, sin embargo, en el espectro de correlación HSQC ya no se observa la señal de correlación con este carbono.

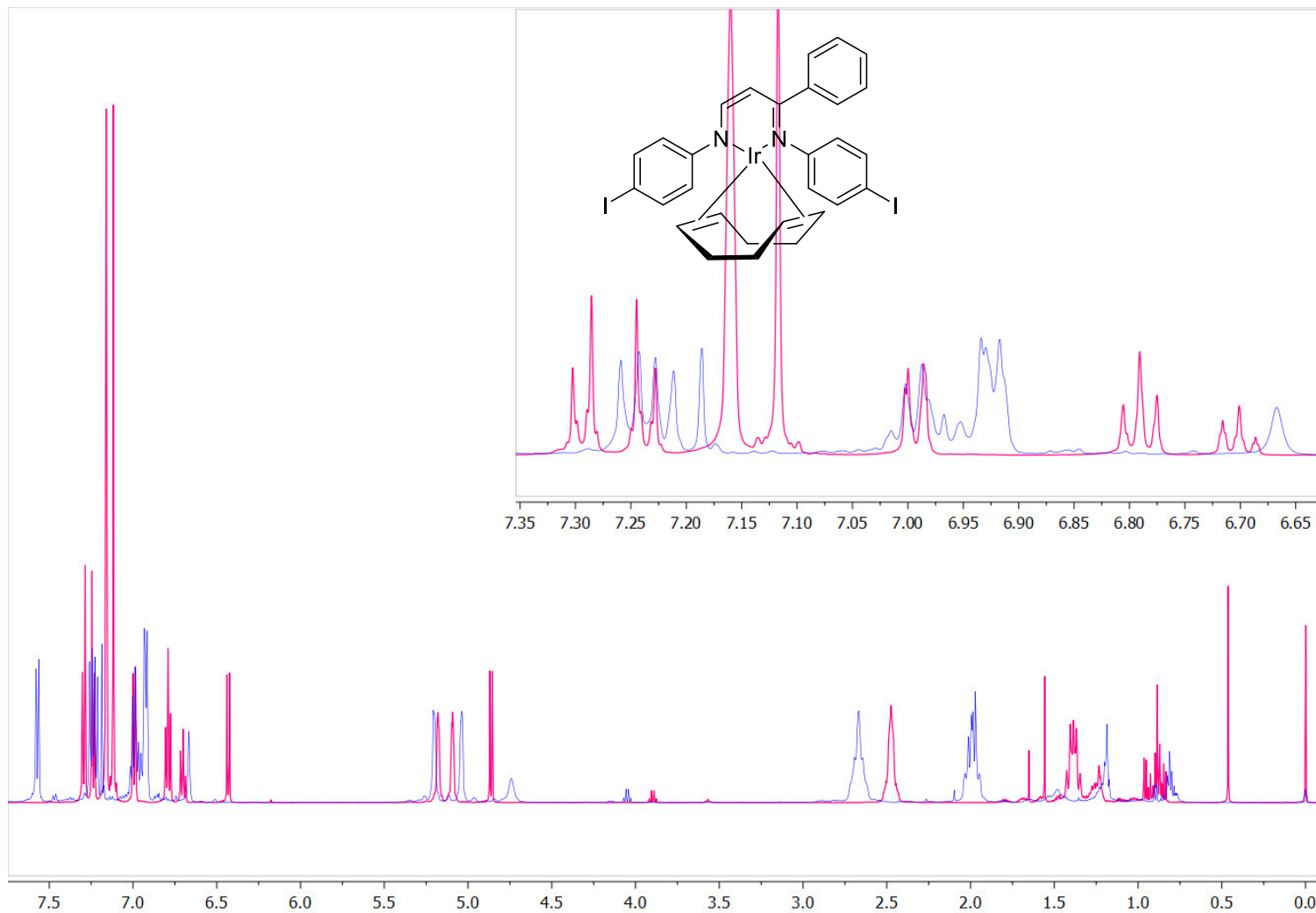


Figura 40. ¹H RMN obtenida en C₆D₆ (magenta), ¹H RNM obtenida en CDCl₃ (azul) de **8c**

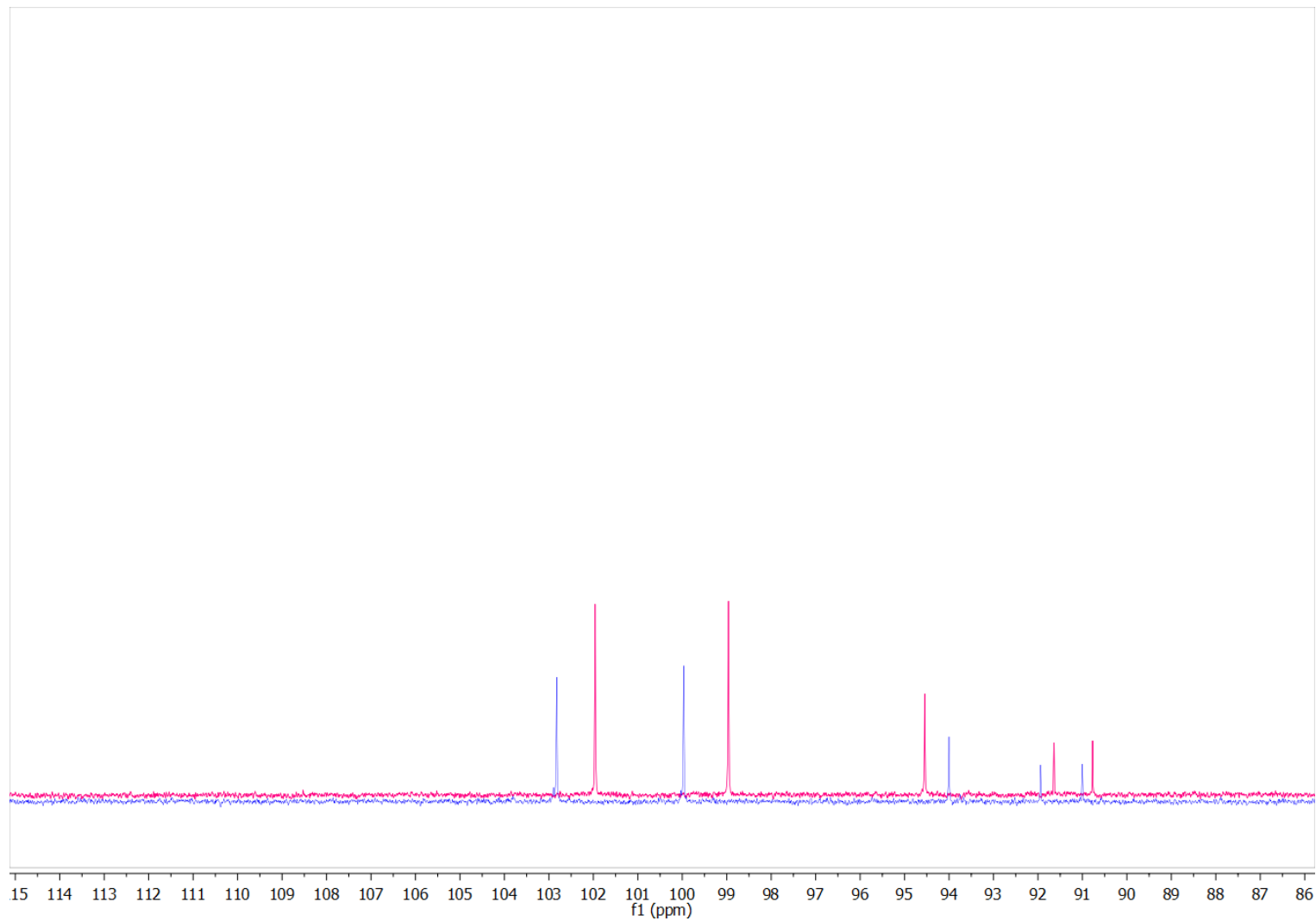


Figura 41. ¹³C RMN obtenida en C₆D₆ (magenta), ¹H RNM obtenida en CDCl₃ (azul) de **8c**

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizó una cinética de reacción mediante ^1H RMN para observar hidruros en caso de formarse durante el mecanismo de reacción, para ello se empleó el compuesto **8k** bajo las mismas condiciones de reacción descritas previamente, monitoreando la reacción durante 6 horas. Los hidruros metálicos comúnmente se presentan en campos altos en ^1H RMN en algunas referencias^[98] podemos ver que los hidruros de iridio se encuentran alrededor de -22 ppm sin embargo como se observa en la Figura 42 en el espectro de RMN tomado con una ventana espectral de -40 a 20 ppm no se pueden observar señales que correspondan a la presencia de hidruros.

[98] F. T. Ladipo, J. S. Merola, *Inorg. Chem.* **2002**, *29*, 4172–4173.

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

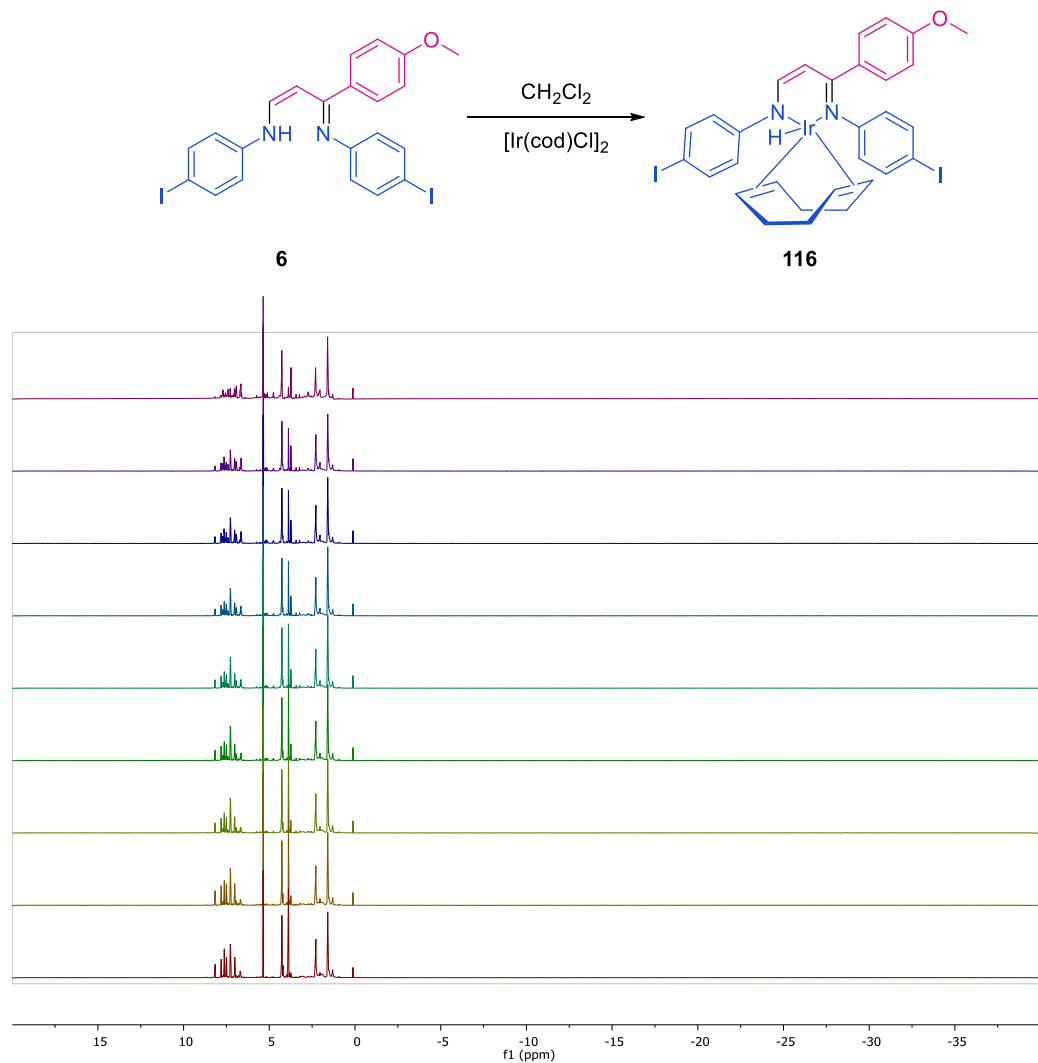


Figura 42. Cinética de reacción para la obtención de compuestos ciclometalados de iridio ^1H CD_2Cl_2 de **8k**

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

En una expansión realizada entre -0.5 y 8.5 ppm (Figura 43) podemos observar la formación del producto esperado a través de la aparición de sus señales características lo cual demuestra su formación sin la generación de hidruros y que a continuación se describirá. Futuros estudios son necesarios para analizar la formación del producto cuando se utilizan 2 equiv. de $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$.

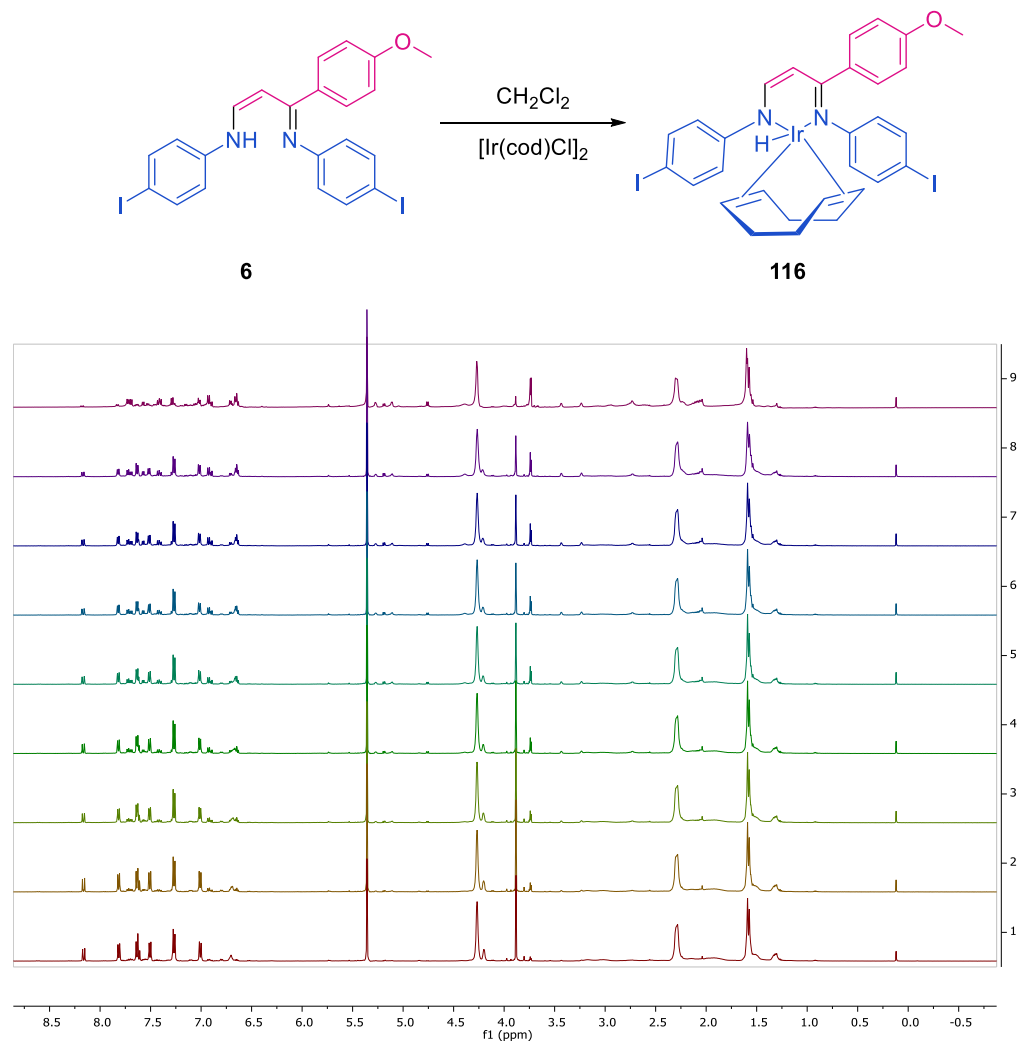
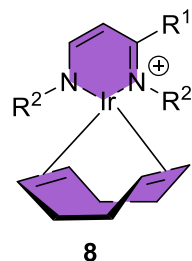


Figura 43. Cinética de reacción para la obtención de compuestos ciclometalados de iridio ^1H CD_2Cl_2 de 8k (expansión)

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Una vez que determinamos las mejores condiciones, se probó el alcance de la reacción obteniendo los compuestos de la Tabla 4, los rendimientos son moderados/altos y encuentran entre 62-87%.

Tabla 4. Alcance de la reacción



Entrada	Compuesto	R ¹	R ²	Rendimiento (%)
1	8a	Ph	Ph	62
2	8b	Ph	4-FC ₆ H ₄	82
3	8c	Ph	4-IC ₆ H ₄	85
4	8d	Ph	4-MeC ₆ H ₄	78
5	8e	4-MeC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	65
6	8f	4-MeC ₆ H ₄	4-IC ₆ H ₄	72
7	8g	Ciclopropil	4-IC ₆ H ₄	83
8	8h	Tienil	4-ClC ₆ H ₄	80
9	8i	Ciclopropil	4-FC ₆ H ₄	81
10	8j	4-OMeC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	78
11	8k	4-OMeC ₆ H ₄	4-IC ₆ H ₄	87
12	8l	4-OMeC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	87

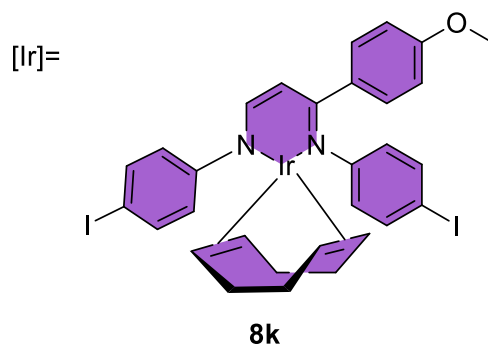
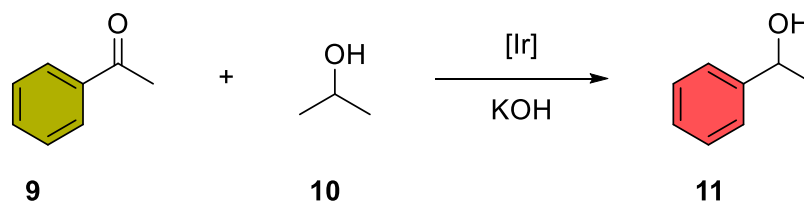
2.2. REDUCCIONES DE ALDEHÍDOS Y CETONAS CON COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO

Los ejemplos de reacciones de reducción de cetonas y aldehídos con compuestos complejos de iridio son frecuentes en la bibliografía,^[22,28] el parámetro para medir la eficiencia de conversión es el TOF (*Turn Over Frequency*). En la literatura encontramos parámetros de TOF para cetonas de 445 h⁻¹,^[28] otros autores manejan parámetros de TOF tan bajos como 20000 y 10000 h⁻¹ para aldehídos y cetonas respectivamente y tan altos como 60000 h⁻¹ para aldehídos.^[22]

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para estudiar la reacción de reducción tomamos como referencia las condiciones reportadas por Bezuidenhout *et al.*^[38] las cuales se llevan a cabo mediante condiciones básicas utilizando isopropanol como disolvente y como fuente de hidrogeno para llevar a cabo la reducción (Tabla 5).

Tabla 5. Pruebas de reducción de la acetofenona

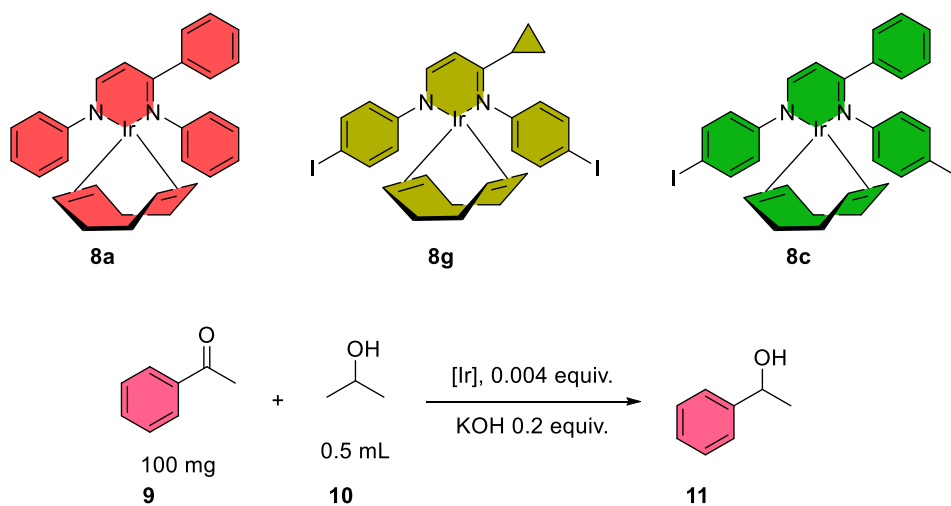


Entrada	T °C	t (h)	[Ir](equiv.)/[Base](equiv.)	Observaciones
1	81	24	0.0045/0.2	Transformación completa ^(a)
2	81	24	0.0045/0.4	Transformación completa ^(a)
3	81	24	0.009/0.2	Transformación completa ^(a)
4	81	24	0.009/0.4	Transformación completa ^(a)
5	81	24	0.009/0.8	Transformación completa ^(a)
6	120 (mw)	1.5	0.0045/0.2	Transformación completa ^(a)
7	120 (mw)	2.3	0.0006/0.03	87% ^(b)

^(a)Determinada por RMN, ^(b)Determinado por HPLC

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se probó la actividad catalítica de otros compuestos de iridio sintetizados, con el objetivo de comprobar que todos presenten la actividad, la reacción fue probada con las condiciones mostradas en el Esquema 18, se probaron 3 compuestos que fueron seleccionados por su ausencia de sustituyentes halógenos en los anillos de anilina y en el anillo proveniente del carbeno **8a**, el compuesto **8g** fue seleccionado por tener un anillo de ciclopropilo y el compuesto **8c** a diferencia del compuesto de referencia (**8k**) no presenta el sustituyente metoxilo (Esquema 18). Como resultado se encontró que los 3 compuestos probados presentaron la actividad catalítica esperada, los espectros de los crudos de reacción son presentados en las Figura 44.



Esquema 18. Pruebas con otros compuestos de iridio

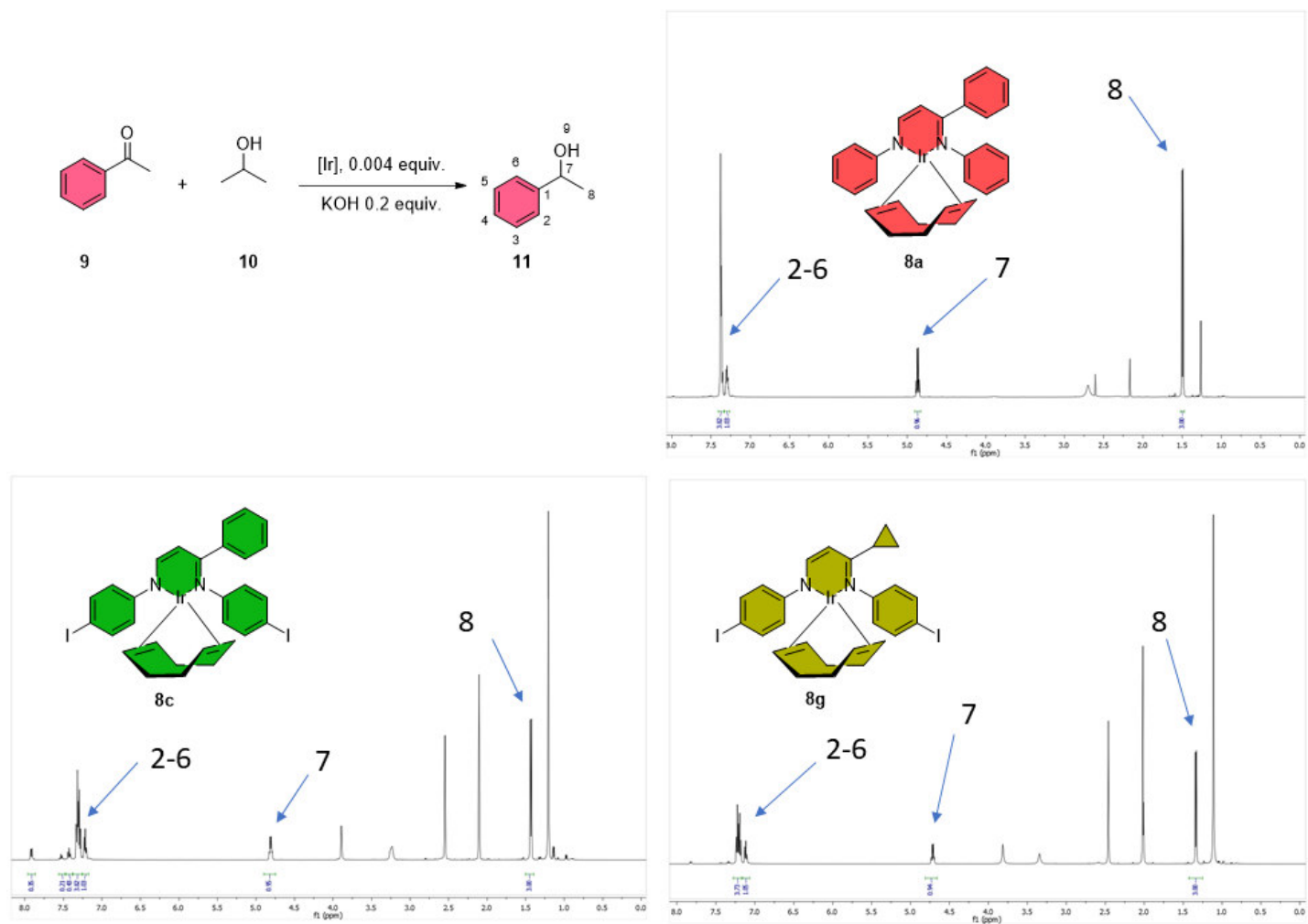


Figura 44. Crudo de reacción reducción de acetofenona con 8a, 8c y 8g

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Mediante el uso de la técnica de HPLC utilizando una columna HPH-C18 con una precolumna C18 con los siguientes parámetros cromatográficos: flujo 0.8 mL/min, fase móvil 8:2 MeCN/agua isocrática, temperatura 30 °C y leyendo a las longitudes de onda de 210 y 245 nm fue posible realizar una cinética de la reacción monitoreando la transformación de la acetofenona, se determinó que a 140 min había una transformación del 87%, estas condiciones de reacción se utilizaron para probar la reducción en otros sustratos (Figura 45). Utilizando estos resultados el valor de TOF encontrado es de 74 h^{-1} para el catalizador **8k**.

$$TOF = \frac{(0.83 \text{ mmol})(0.87) \left(120.15 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}\right)}{(0.5 \text{ mg})(2.33 \text{ h})} = 74 \text{ h}^{-1}$$

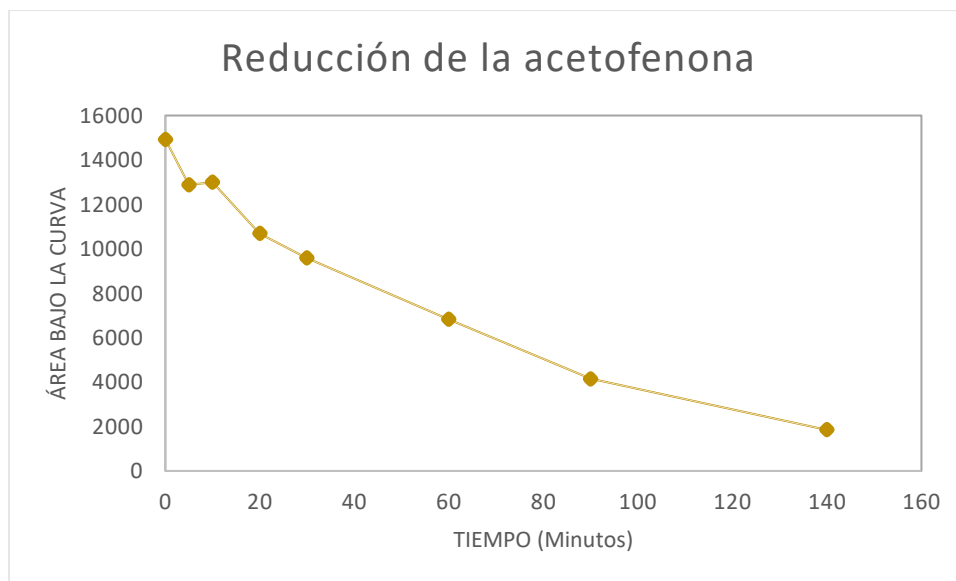


Figura 45. Cinética de reacción para la transformación de la acetofenona

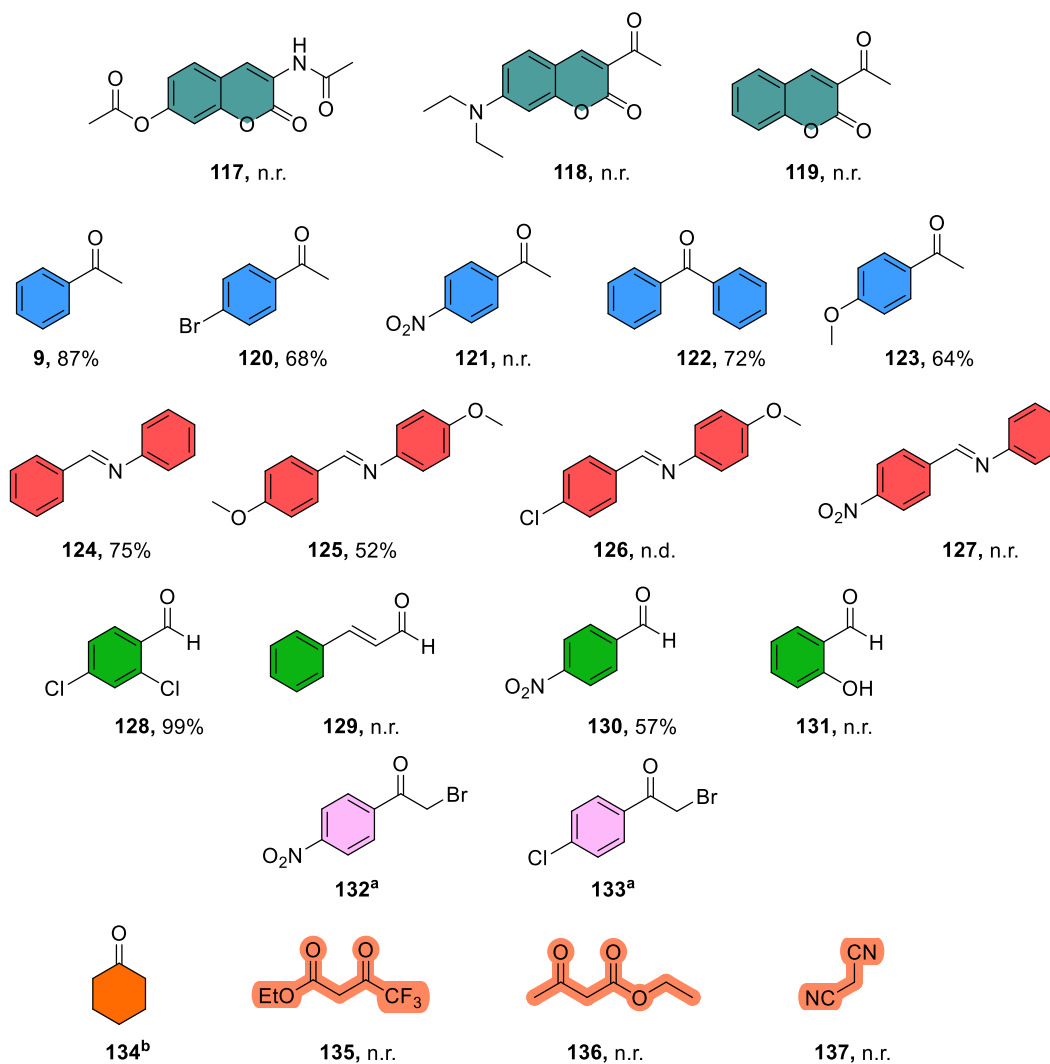
Con las condiciones mostradas en la entrada 7 de la Tabla 5, se llevaron a cabo las pruebas de reducción de aldehídos y cetonas mostradas en el Esquema 19, se midió la transformación utilizando la técnica de HPLC, la tendencia en las pruebas de reducción muestra que la reducción de compuestos con grupos electroattractores no se lleva a cabo (**121** y **127**), adicionalmente, las pruebas de reducción de cumarinas no se obtuvo reacción

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

(**117**, **118** y **119**). La reducción del cinamaldehído y salisaldehído (**129**, **130**) tampoco indicó resultados positivos, el análisis por HPLC no mostró nuevos productos.

Finalmente, los sustratos **132** y **133** mostraron reactividad completamente diferente, las reacciones con estos sustratos conduxeron a la pérdida del halógeno, se propone para estos sustratos un proceso de reducción a través de una adición oxidativa que lleve a la eliminación del bromo. En cuanto a los sustratos **135-137** no se observa reacción bajo las condiciones probadas.

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA



(^a) No se obtuvo el producto deseado, (^b) Transformación completa observada por RMN

Esquema 19. Porcentajes de transformación medido por HPLC de los aldehídos y cetonas probados

En la Figura 46 se muestra un crudo de reacción de la acetofenona (**9**), el cual muestra el producto reducido 1-feniletanol, el metilo se encuentra en un desplazamiento de 1.33 ppm, el hidrógeno del metino formado se presenta en un desplazamiento de 4.71 ppm, finalmente los aromáticos de las posiciones 2 y 6 se encuentran en 7.12 ppm y los hidrógenos de las posiciones 3, 4, 5 se presentan en un desplazamiento de 7.21 ppm confirmando así la presencia del producto.

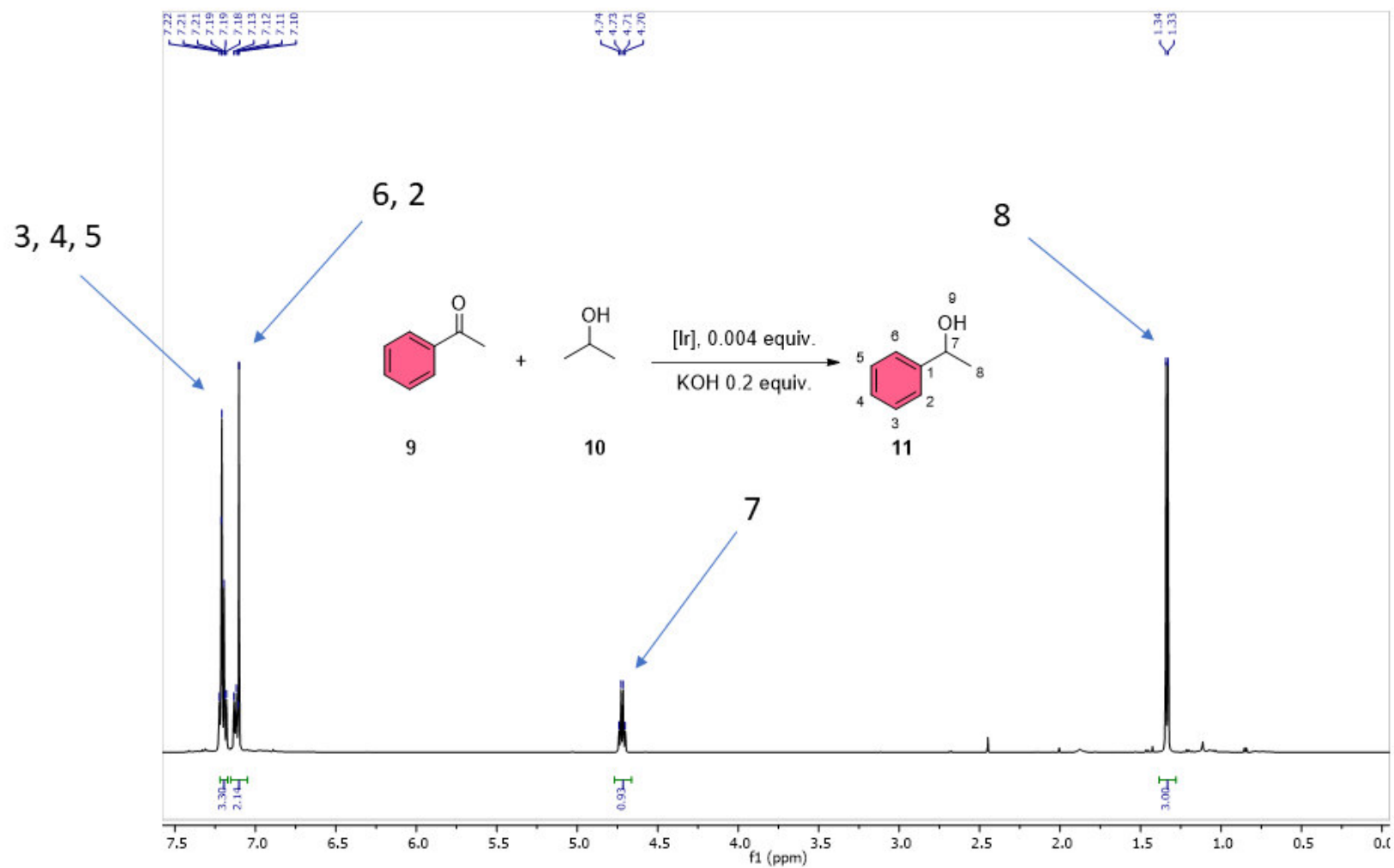
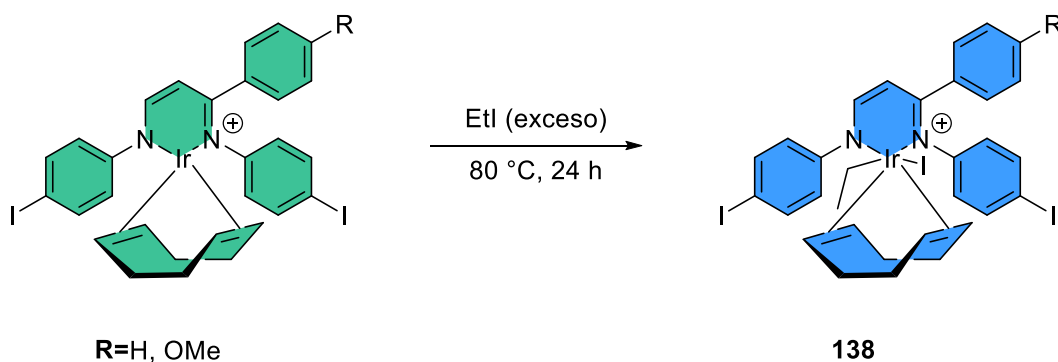


Figura 46. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz del crudo de reacción de 9

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizaron experimentos para probar la capacidad de los compuestos de llevar a cabo una adición oxidante con yodoetano. Existen en la literatura diferentes reportes que describen compuestos similares con estado de oxidación Ir(III), sin embargo, un estudio de difracción de rayos X se requiere para corroborar este estado de oxidación.^[16,87] Hay otros reportes con complejos de iridio(III) que han sido importantes para la activación selectiva de una posición del complejo para su bromación;^[99] otra aplicación poco estudiada es el fenómeno de fosforescencia en este tipo de compuestos.^[100]

Utilizando un exceso de yodoetano a 80 °C durante 24 horas se logró obtener una transformación, los crudos de reacción se muestran en las Figuras 47 y 48. En ellos se pueden observar las señales correspondientes a la molécula de iridio además de las señales que corresponden al etilo. Estos experimentos confirman que el metal coordinado con los ligantes NacNac sintetizados son capaces de llevar a cabo este tipo de reacciones y abre la posibilidad a nuevas pruebas como catalizador. Nuevos experimentos son necesarios para purificar el compuesto obtenido mediante recristalización.



Esquema 20. Reacción de adición oxidativa

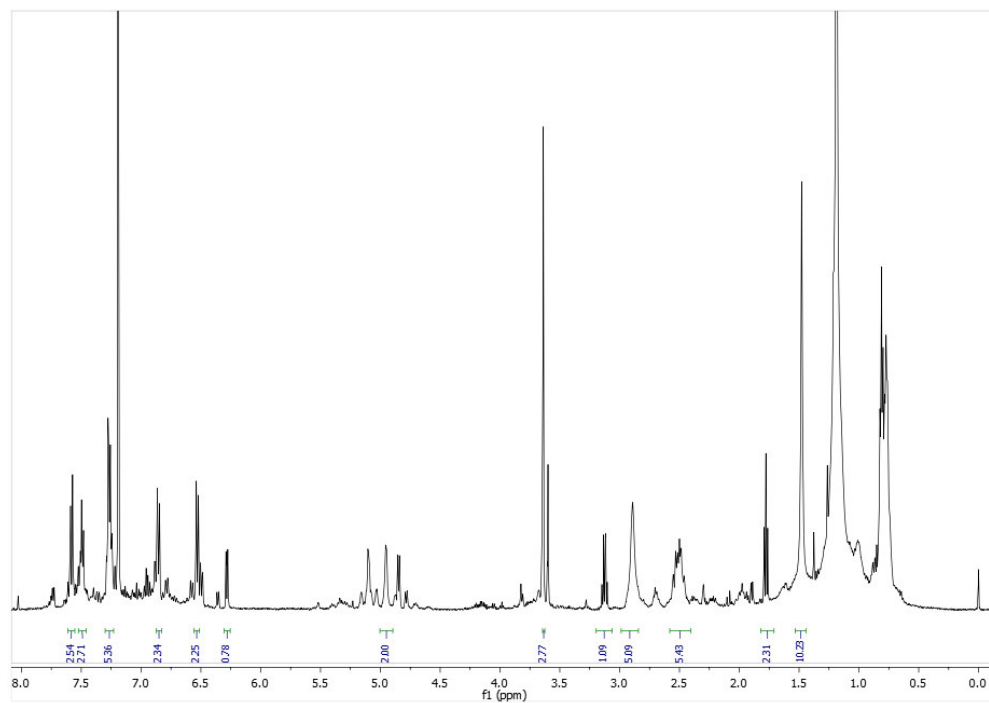


Figura 47. ^1H RMN de crudo de reacción de reacción de adición oxidativa de **8k**

-
- [99] P.-L. T. Boudreault, M. A. Esteruelas, E. Mora, E. Oñate, J.-Y. Tsai, *Organometallics* **2021**, *40*, 3211–3222.
- [100] M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, A. San-Torcuato, J.-Y. Tsai, C. Xia, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3720–3730.
- [101] G. K. Hodgson, J. C. Scaiano, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2914–2922.

CAPÍTULO III. SÍNTESIS DE COMPUESTOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO Y ACTIVIDAD CATALÍTICA

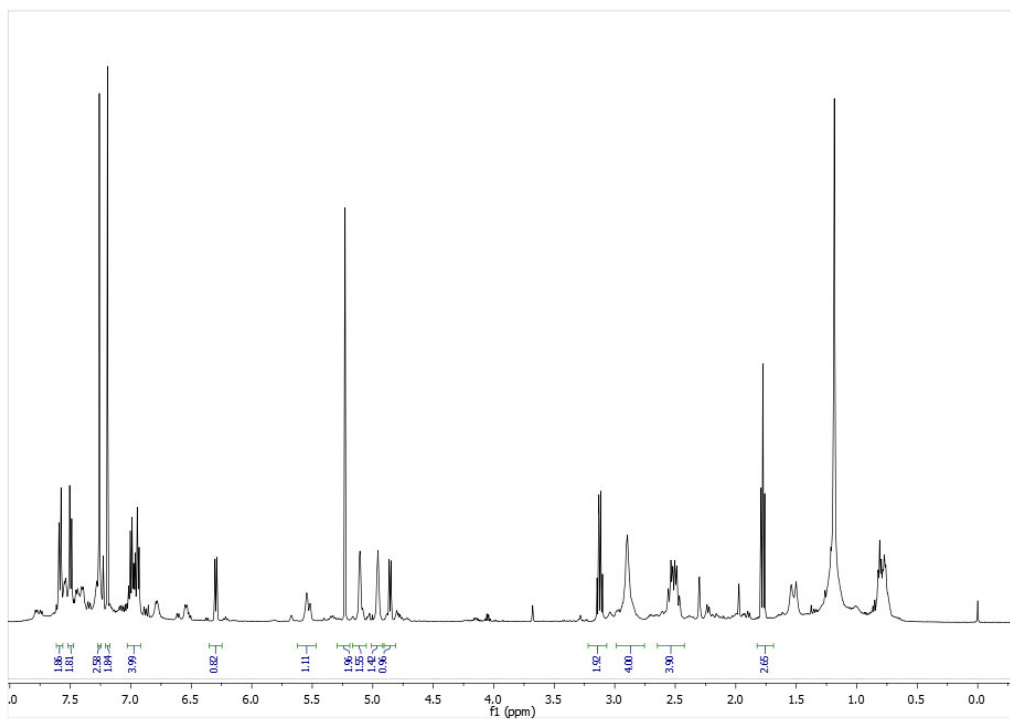


Figura 48. ¹H RMN de crudo de reacción de reacción de adición oxidativa de **8c**

3. CONCLUSIONES

Los compuestos de coordinación de iridio con ligantes tipo NacNac asimétricos, son poco frecuentes en la literatura, además, comúnmente están asociados al fenómeno de fluorescencia, sin embargo, los compuestos sintetizados en este proyecto no presentan este fenómeno; un posterior estudio sobre óptica no lineal es necesario para encontrar las diferencias con los complejos ya reportados.^[29]

En este trabajo se presentaron ejemplos de compuestos activos para la reacción de reducción en condiciones básicas de aldehídos, cetonas e iminas. Los presentes complejos no exhibieron el fenómeno de fluorescencia estudios posteriores con otros sustituyentes son necesarios.

La presencia de grupos electroattractores en los compuestos a reducir disminuyó considerablemente la actividad del complejo de iridio, haciendo que la búsqueda de compuestos más activos sea un paso esencial para optimizar la reacción. Basándonos en las fórmulas propuestas por Scaiano *et al.* se calculó el TOF o turnover frequency.^[101]

$$TOF = \frac{(\text{moles del sustrato})(\text{Rendimiento})(PM \text{ del sustrato})}{(\text{g del catalizador})(\text{tiempo})}$$

Este valor indica la transformación del sustrato por unidad de tiempo y concentración del catalizador, el valor obtenido de 74 h^{-1} sugiere que las moléculas son buenos catalizadores, sin embargo, se pueden buscar estructuras derivadas que tengan mayor número de TOF.^[101]

$$TOF = \frac{(0.83 \text{ mmol})(0.87) \left(120.15 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}}\right)}{(0.5 \text{ mg})(2.33 \text{ h})} = 74 \text{ h}^{-1}$$

PERSPECTIVAS

A pesar de que los compuestos sintetizados de boro no tuvieron las propiedades fluorescentes esperadas, la formación de otros complejos de aluminio y galio^[21] sería un estudio interesante para evaluar el comportamiento ante otros metaloides, estudios teóricos y computacionales pueden arrojar más evidencia para determinar por qué estos compuestos no presentan el fenómeno.^[21]

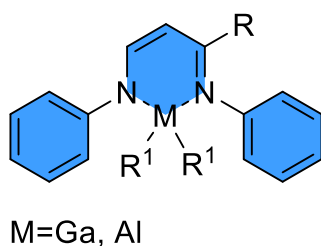


Figura 49. Posibles complejos de galio y aluminio con los ligantes obtenidos

El estudio de más derivados del compuesto **77i** derivados del carbeno de tiofeno podría abrir una nueva familia de compuestos fluorescentes, los cuales también presenten interesantes propiedades ópticas como el fenómeno de fluorescencia.

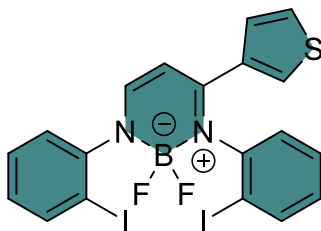


Figura 50. Compuesto **77i**

PERSPECTIVAS

La síntesis de nuevos derivados de iridio (**100**) utilizando los ligantes obtenidos a través de carbenos de Fischer, los cuales presentan la particularidad de ser asimétricos nos llevaría a encontrar nuevos catalizadores para reacciones de reducción a través de transferencia de hidrógeno de isopropanol, esta reacción se lleva a cabo sin tener condiciones anhidras y con disolventes que no son considerados como altamente tóxicos.

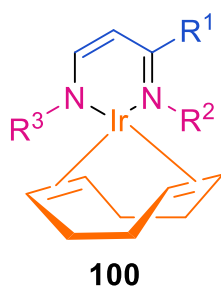


Figura 51. Estructura general de compuestos de iridio

Nuevos catalizadores con otros ligantes como, por ejemplo, la sustitución del COD (Figura 93) por hidrógenos o CO puede llevarnos a la obtención de catalizadores con más actividad, lo cual incrementaría sustancialmente el valor de TOF, disminuir la carga del catalizador nos lleva a procesos menos costosos especialmente cuando se trabajan con metales costosos.

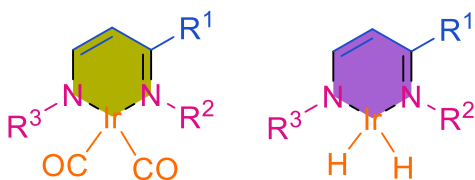


Figura 52. Propuesta de catalizadores con nuevos sustituyentes

Finalmente, los compuestos de iridio también se han probado por sus propiedades de óptica no lineal,^[29] específicamente de óptica no lineal de segundo orden. Un estudio computacional y experimental de sus propiedades ópticas podrían darnos más posibles aplicaciones de estos compuestos.

ANEXOS

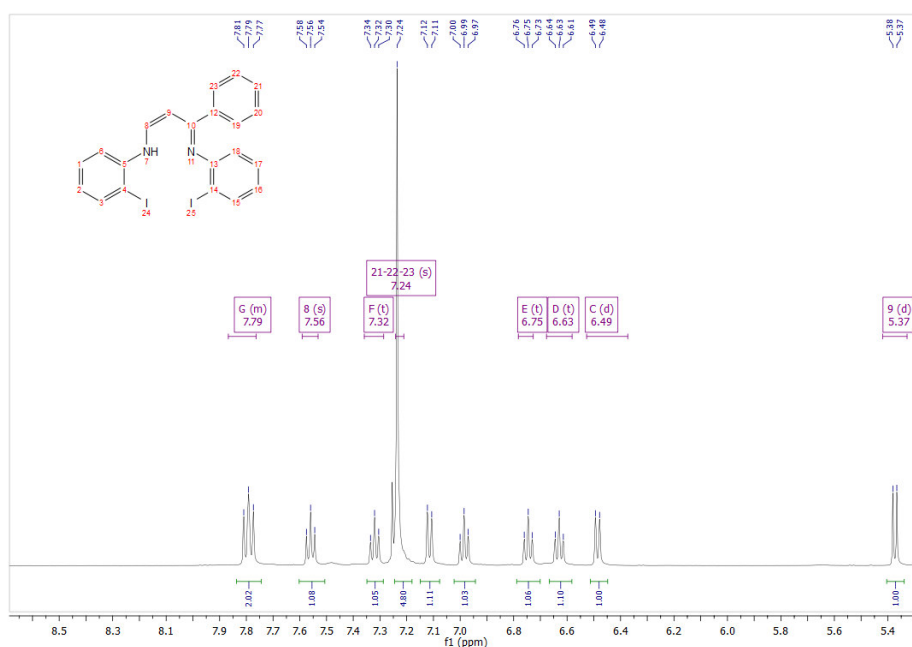
Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo nitrógeno. Los disolventes se secaron antes de su uso. THF y Et₂O se destilaron con Na y el diclorometano sobre CaCl₂. Los productos fueron purificados por cromatografía en columna sobre gel de sílice (MN Kieselgel 60, malla 230-400). Se utilizaron mezclas de acetato de etilo y hexano como eluyentes. Se empleó análisis de TLC en láminas de aluminio (gel de sílice 60 F/UV254) con revelado utilizando luz UV y yodo. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato de punto de fusión electrotérmico digital 90100 y no se corrigen. Los espectros de RMN de ¹H y ¹³C (CDCl₃) se obtuvieron con un Bruker Ascend 400 MHz o un espectrómetro Bruker Ultrashield 500 MHz. Todos los desplazamientos químicos se reportan en ppm en relación con Me₄Si y CHCl₃ utilizados como estándar interno. Los espectros IR se registraron en placas de bromuro de potasio con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR. Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) se determinaron con ionización por electrospray en un Bruker micrOTOF-Q II o ionización por electronebulización en un espectrómetro de masas Bruker QTOF. Los datos de rayos X se recopilaron en un difractómetro Oxford Diffraction Gemini "A" con un detector de área CCD.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

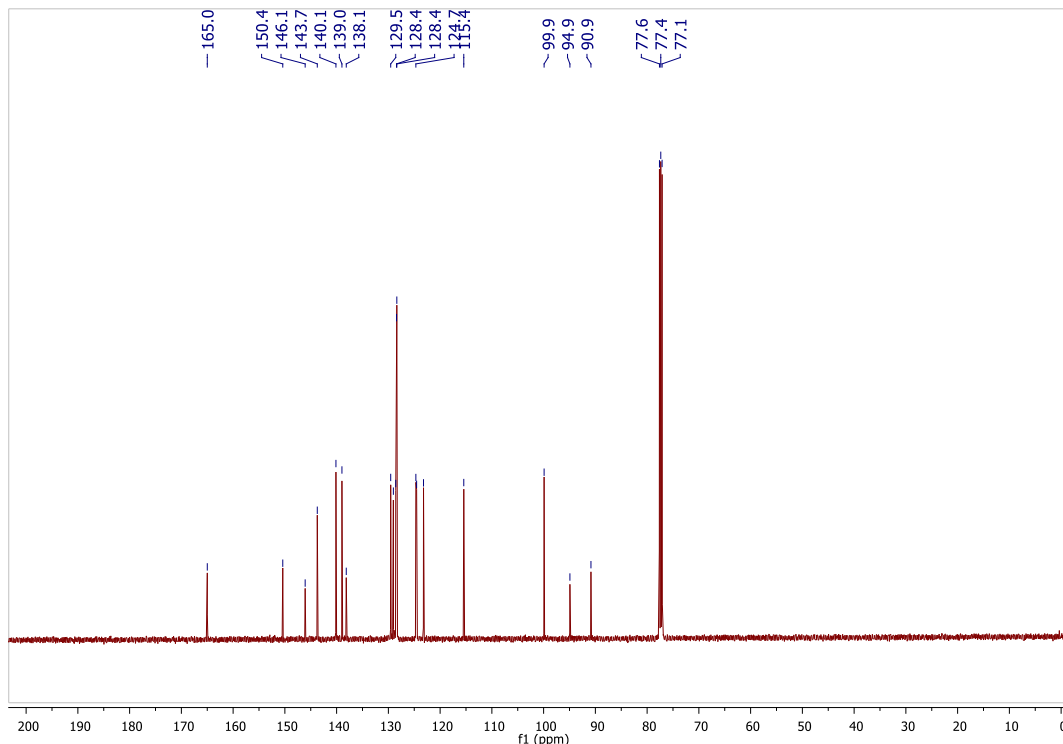
1. Síntesis de β -amino-1-azadienos

En un matraz de fondo redondo se adicionaron 0.55 mmol del β -aminocarbeno y 0.55 mmol de la anilina correspondiente (1 equiv.) y acetilacetato de cobre (II) (0.05 equiv.), 1,10-fenantrolina monohidrato (0.2 equiv.) y 1.1 mmol de carbonato de potasio (2 equiv.). Todos los reactivos fueron suspendidos en 15 mL de THF anhidro. Después de 15-25 h de agitación a temperatura ambiente los azadienos fueron purificados por cromatografía en columna usando silca 230-400 malla con un gradiente de hexano:acetato de etilo.

2-iodo-*N*-((1*Z*,3*Z*)-3-((2-iodofenil)imino)-3-penilprop-1-en-1-il)anilina (6a): 88% Rendimiento, sólido amarillo, p.f.= 156.2-157.8 ° C). FT-IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3055, 3027, 1971, 1631, 1580, 1528, 1449, 1280, 1260, 749; ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.35-5.39 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 6.46-6.50 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.63 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.74 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.98 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.09-7.13 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7.23 (s, 5H), 7.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.56 (t, $J = 7$ Hz, 1H), 7.79 (t, $J = 8.5$ Hz, 2H), 12.40-12.47 (bd, $J = 7$ Hz, 1H); ^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 90.9, 94.9, 99.9, 115.4, 123.2, 124.5, 124.7, 128.3, 128.4, 128.6, 129.0, 129.5, 138.1, 139.0, 140.1, 143.7, 146.1, 150.4, 165.0; HRMS (ESI $^+$): calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{I}_2\text{N}_2^+$ [M+H] $^+$, 550.9476. Encontrado, 550.9476.

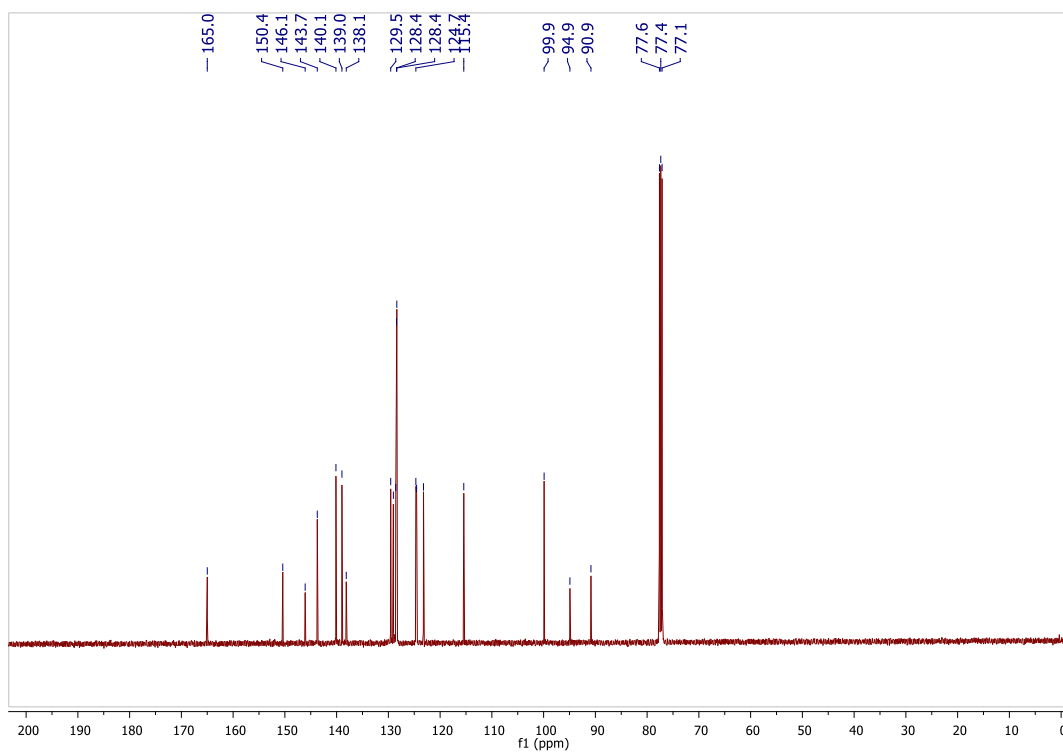
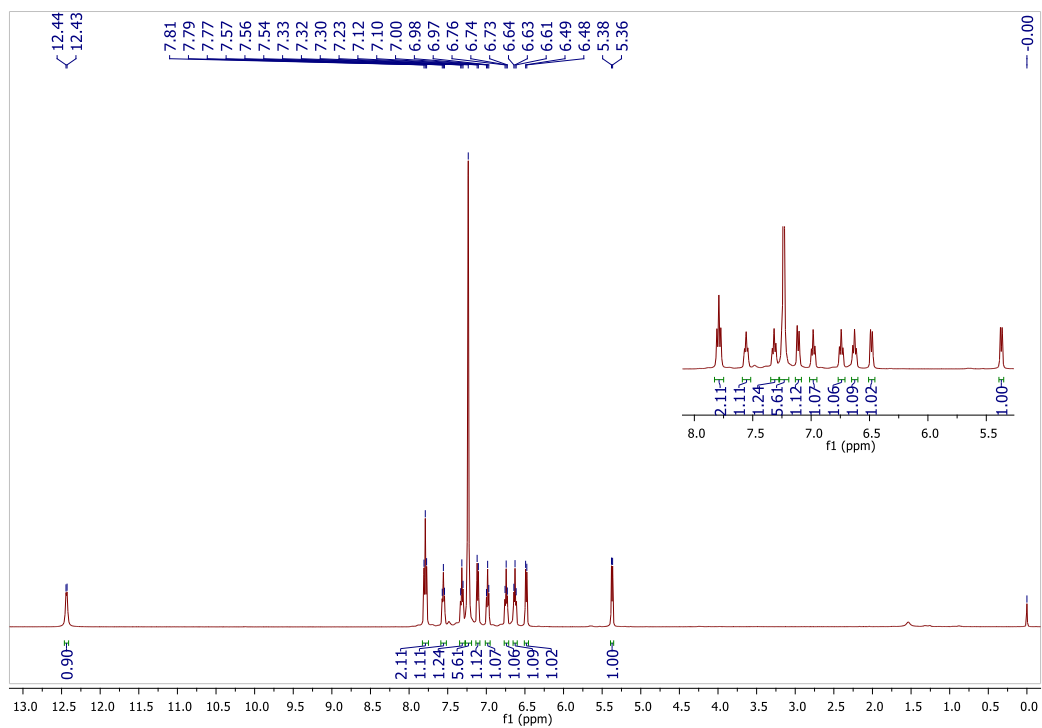


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



***N*-((1Z,3Z)-3-((2-iodofenil)imino)-3-fenilprop-1-en-1-il)anilina (6b):** 70% Rendimiento (sólido amarillo-naranja, p.f. = 106.0-108.0° C). FT-IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3050, 3028, 2955, 2920, 2851, 1641, 1600, 1528, 1476, 1289, 1265, 1244, 746; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.26-5.30 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 6.29-6.34 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.62 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.94 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.02 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.12-7.20 (m, 5H), 7.22-7.27 (m, 2H), 7.33 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.48-7.53 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 7.81-7.86 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 12.51 (bs, 1H); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 95.9, 98.5, 116.6, 122.5, 122.9, 124.3, 128.2, 128.5, 128.6, 128.8, 129.9, 138.5, 138.7, 140.7, 142.5, 151.4, 167.5; HRMS (ESI $^+$): calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2^+$ [M+H] $^+$, 425.0509. Encontrado, 425.0514.

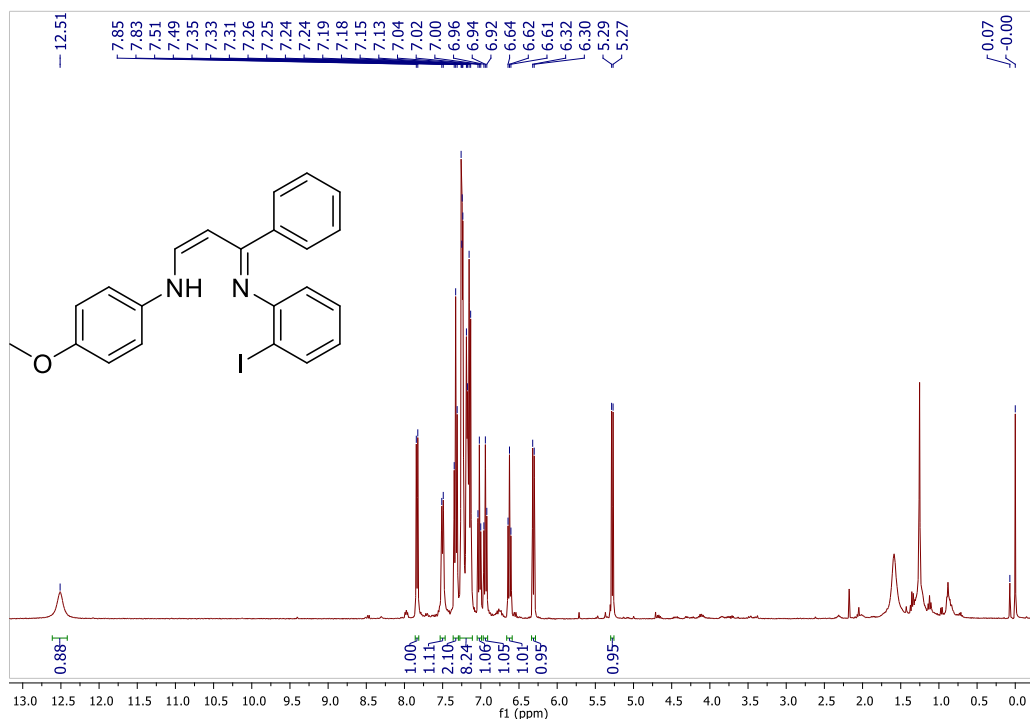
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



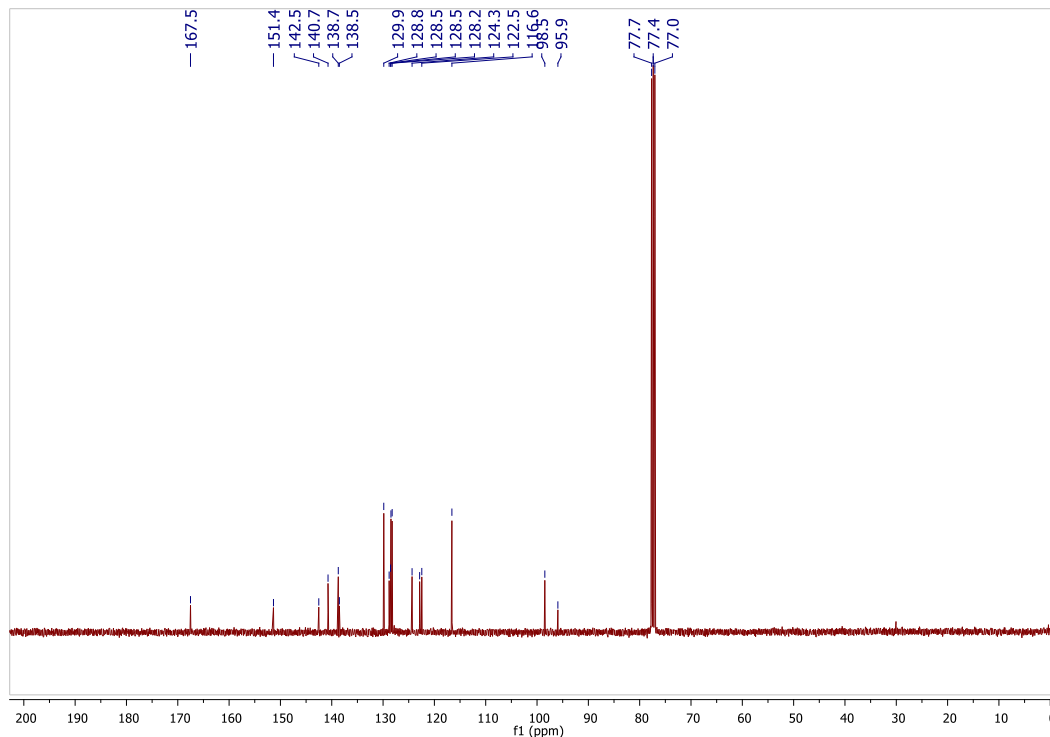
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

***N*-((1*Z*,3*Z*)-3-((2-iodofenil)imino)-3-fenilprop-1-en-1il)-4-metoxianilina (6c):** 90%

Rendimiento (sólido amarillo, p.f.= 123.5-125.1° C). FT-IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3060, 2996, 2934, 2836, 1629, 1514, 1288, 1257, 1240, 1031, 738; ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.80 (s, 3H, H-1a₅), 5.24 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, H-2), 6.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-4₆), 6.60 (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, H-4₄), 6.86-6.96 (m, 3H, H-1a₃ and H-4₅), 7.10-7.14 (m, 2H, H-1a₂), 7.17-7.29 (m, 5H, H-3₂, H-3₃ and H-3₄), 7.53 (d, $J = 6.4$ Hz, H-1), 7.82 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H-4₃), 12.50 (bs, 1H, H-1a); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 55.9, 95.6, 98.2, 115.2, 118.5, 122.8, 124.2, 128.3, 128.5, 128.8, 137.3, 138.5, 138.8, 143.2, 150.5, 156.2, 165.6; HRMS (ESI⁺): calcd para $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{IN}_2\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 455.0615. Encontrado, 455.0608.



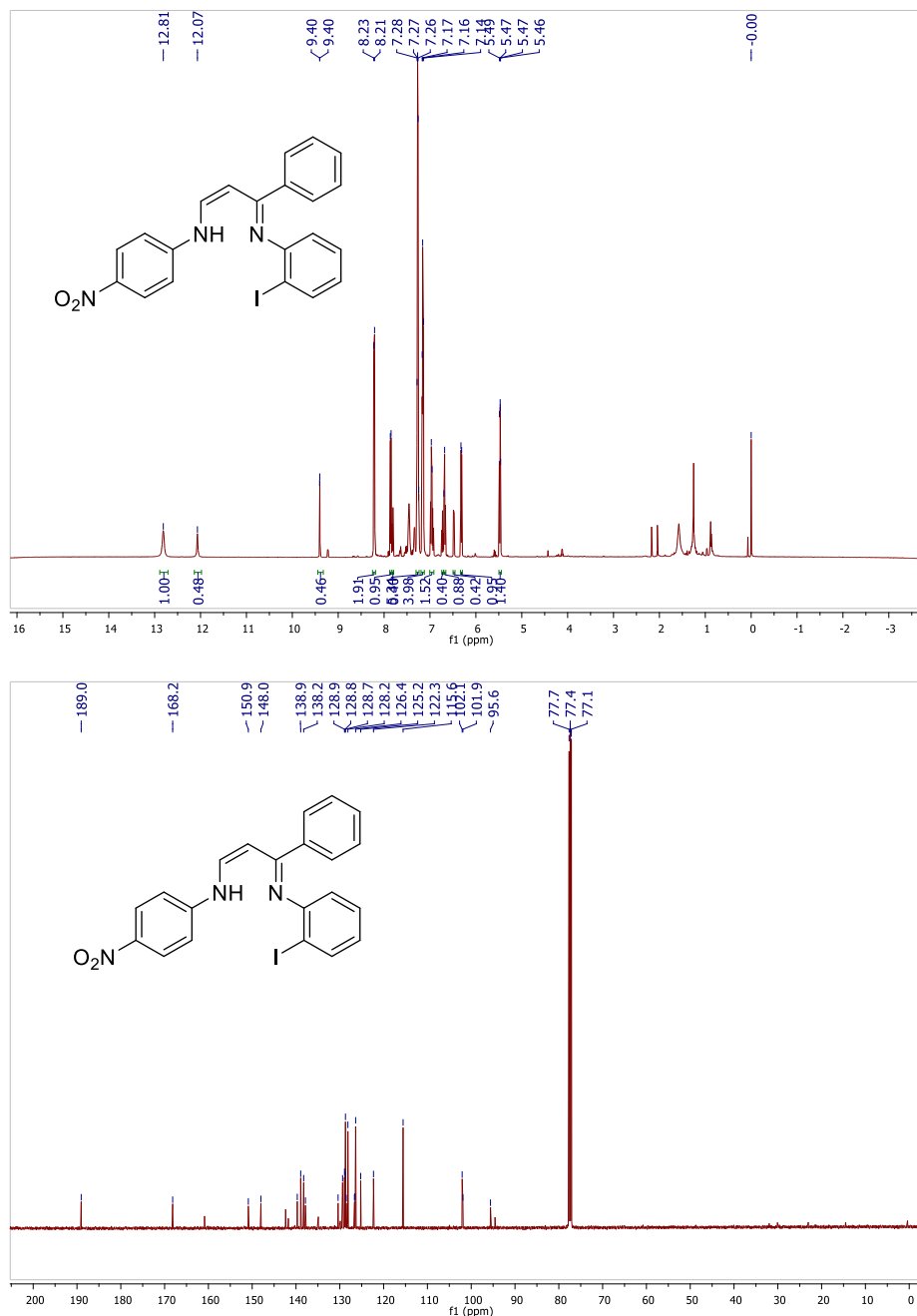
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



***N*-((1*Z*,3*Z*)-3-((2-iodofenil)imino)-3-fenilprop-1-en-1-il)-4-nitroanilina (6d): 60%**

Rendimiento (sólido naranja, m. p. = 198.4-199.5° C). FT-IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3496, 3096, 3073, 3046, 3029, 2923, 1642, 1599, 1543, 1329, 1309, 1280, 1263, 1239, 1110, 746; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.48-5.53 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 6.92-6.96 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H), 6.96-7.01 (m, 1H), 7.13-7.16 (dd, $J_1 = 1.2$ Hz, $J_2 = 0.9$ Hz, 1H), 7.22-7.27 (m, 1H), 7.29-7.33 (m, 3H), 7.46-7.50 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 7.59-7.64 (m, 2H), 7.66-7.70 (dd, $J_1 = 0.6$ Hz, $J_2 = 0.6$ Hz, 1H), 7.98-8.02 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H), 12.8 (bs, 1H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 95.7, 102.0, 118.4, 121.4, 124.5, 127.2, 128.6, 128.6, 129.9, 132.2, 137.6, 138.8, 138.9, 143.8, 146.2, 147.1, 168.1; HRMS (ESI $^+$): calcd para $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{IN}_3\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 470.0360. Encontrado, 470.0360.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

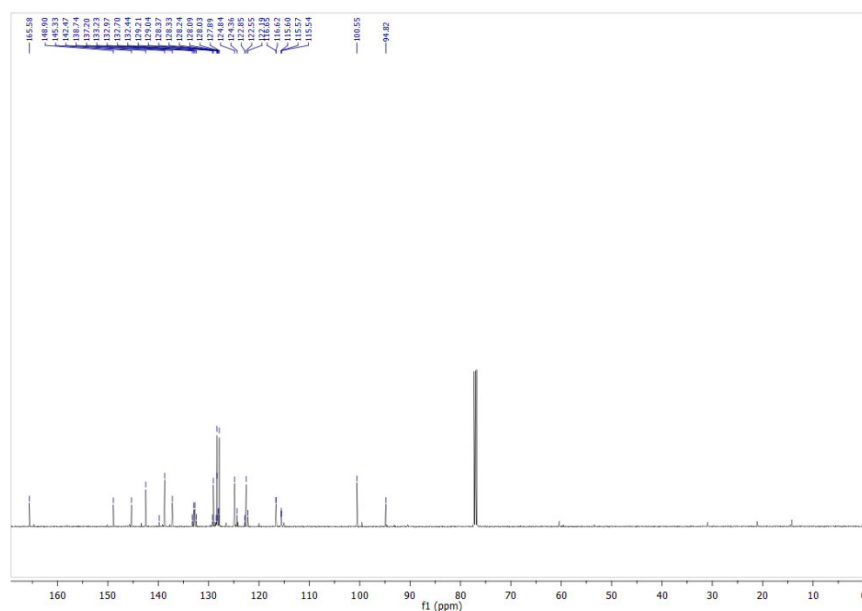
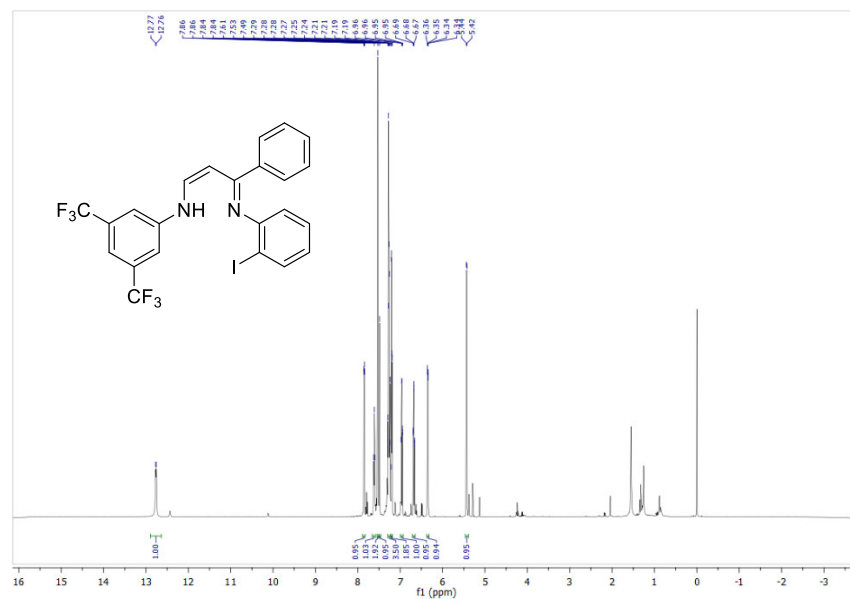


***N*-((1Z,3Z)-3-((2-iodofenil)imino)-3-fenilprop-1-en-1-il)-3,5-**

***bis*(trifluorometilanilina)anilina (6e):** 55% Rendimiento (sólido naranja); ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 5.43-5.47 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 6.97-7.01 (m, 1H), 7.02-7.06 (m, 3H), 7.20-7.24 (m, 1H), 7.27 (t, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.30-7.33 (m, 3H), 7.56-7.60 (m, 2H, H-3₂), 7.61-7.65 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H), 7.67-7.70 (dd, *J*₁ = 1.2 Hz, *J*₂ = 0.6 Hz, 1H), 12.74 (bs, 1H); ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 95.7, 100.9, 118.8, 119.6, 121.3-127.5 (q, *J*_{CF} = 157.3 Hz), 121.4, 128.6, 129.9,

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

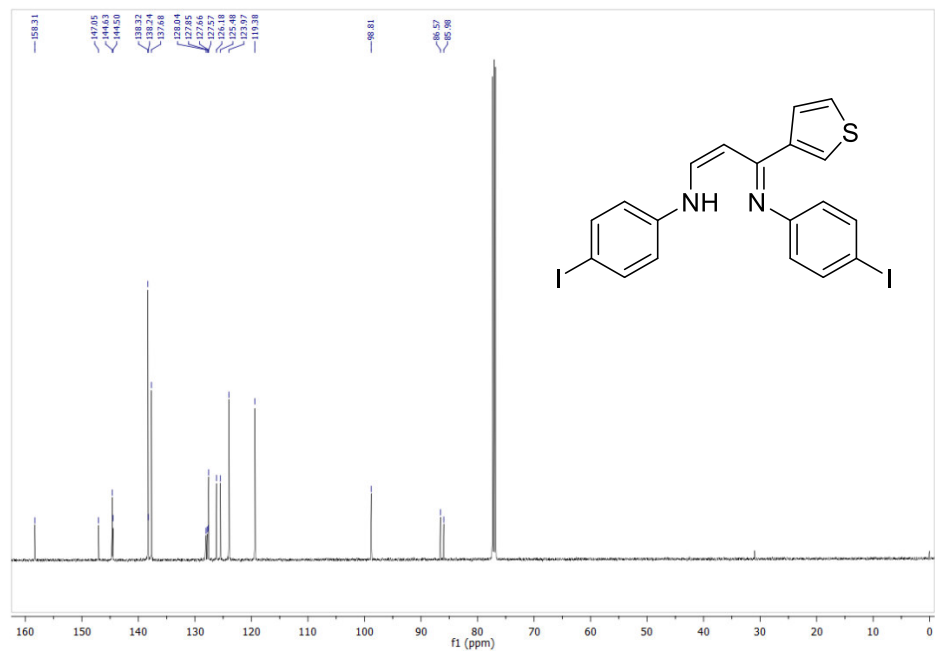
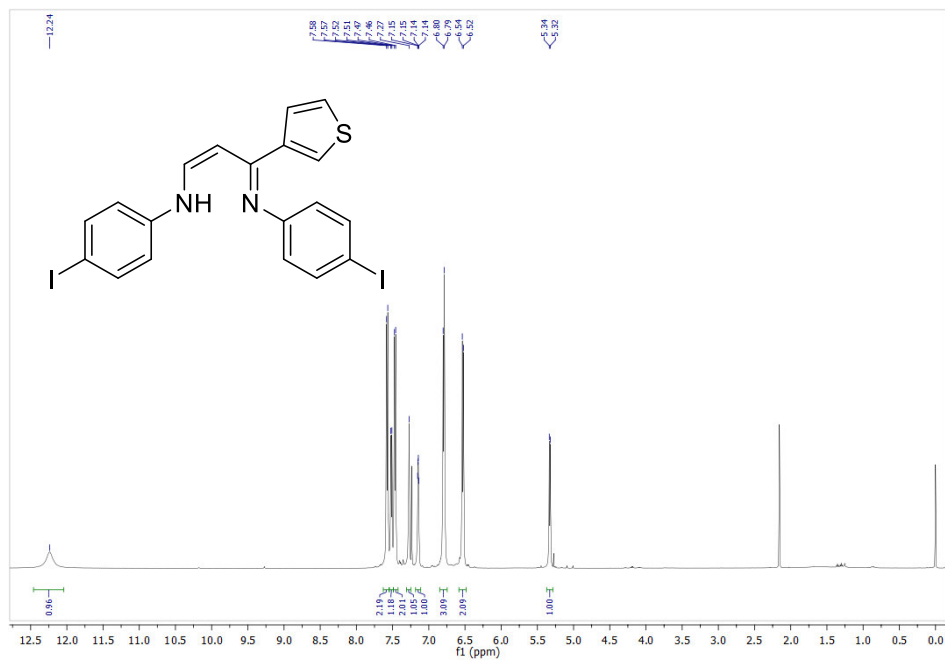
132.2, 132.5, 137.6, 138.8, 140.7, 142.9, 147.2, 165.9; HRMS (ESI⁺): calcd para C₁₃H₁₆F₆IN₂⁺ [M+H]⁺, 561.0257. Encontrado, 561.0222.



4-iodo-N-((1Z,3Z)-3-((4-iodofenil)imino)-3-(tiofen-3-il)prop-1-en-1-il)anilina (6f): 46% Rendimiento (sólido amarillo). ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 12.24 (s, 1H), 7.58 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (s, 1H), 7.15 (dd, *J* = 4.7, 3.0 Hz, 1H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 158.31, 147.05, 144.63, 144.50, 138.32, 138.24, 137.68, 128.04,

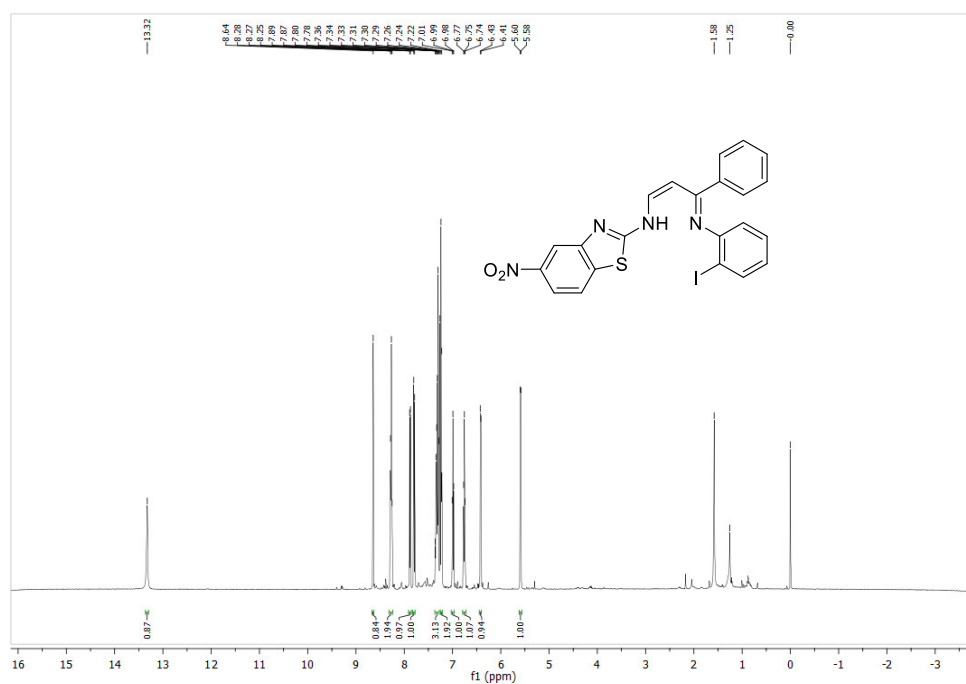
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

127.85, 127.66, 127.57, 126.18, 125.48, 123.97, 119.38, 98.81, 86.57, 85.98; HRMS (ESI⁺):
calcd para C₁₉H₁₅I₂N₂S⁺ [M+H]⁺, 556.9040. Encontrado, 556.9011

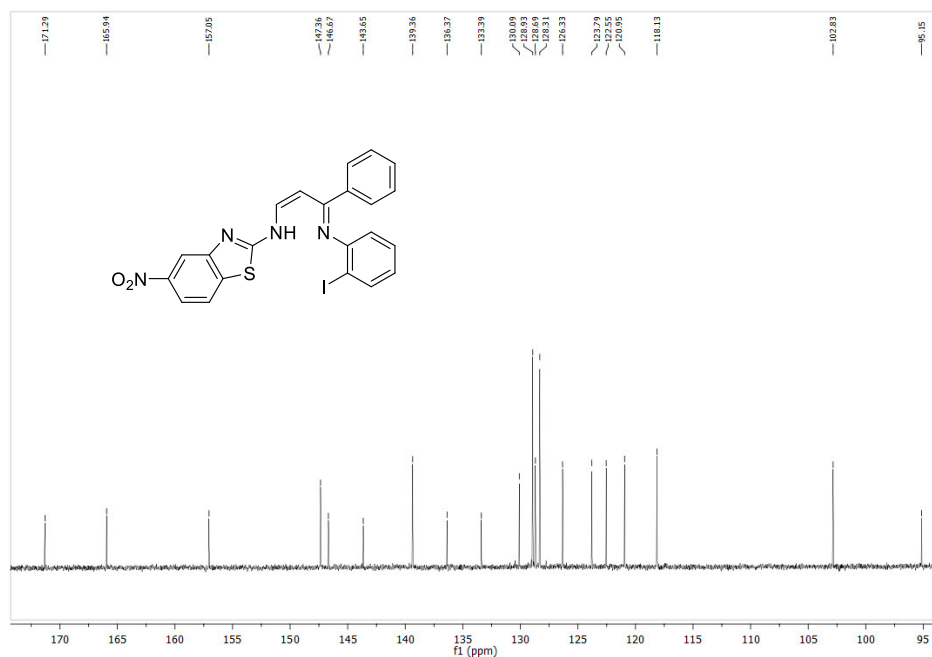


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

2-iodo-N-((1Z,3E)-3-((6-nitrobenzo[d]tiazol-2-il)imino)-1-fenilprop-1-en-1-il)anilina (6g): 49% Rendimiento (sólido naranja), p.f.= 178.5-180.5° C). FT-IR (KBr) ν_{\max} cm^{-1} : 3435, 3063, 1634, 1515, 1330, 1263, 1235, 1127, 751, 727; ^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.58-5.60 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.41-6.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.75 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.99 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.22-7.25 (m, 2H), 7.28-7.36 (m, 3H), 7.78-7.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.87-7.89 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.24-8.29 (m, 2H), 8.64 (s, 1H), 13.32 (bs, 1H); ^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 95.1, 102.8, 118.1, 120.9, 122.5, 123.8, 126.3, 128.3, 128.7, 128.9, 130.1, 133.4, 136.4, 139.4, 143.6, 146.7, 147.4, 157.0, 165.9, 171.3; HRMS (ESI⁺): calcd para $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{IN}_4\text{O}_2\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 527.0033. Encontrado, 527.0031.

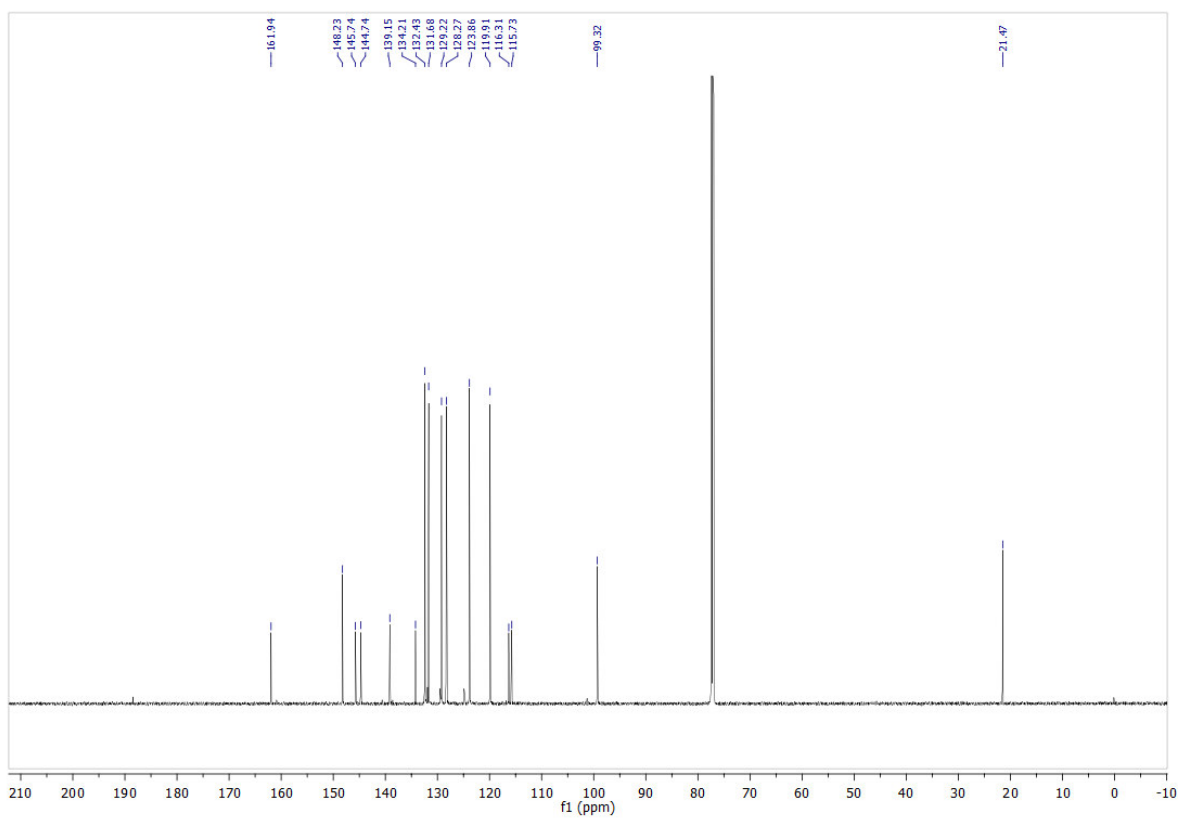
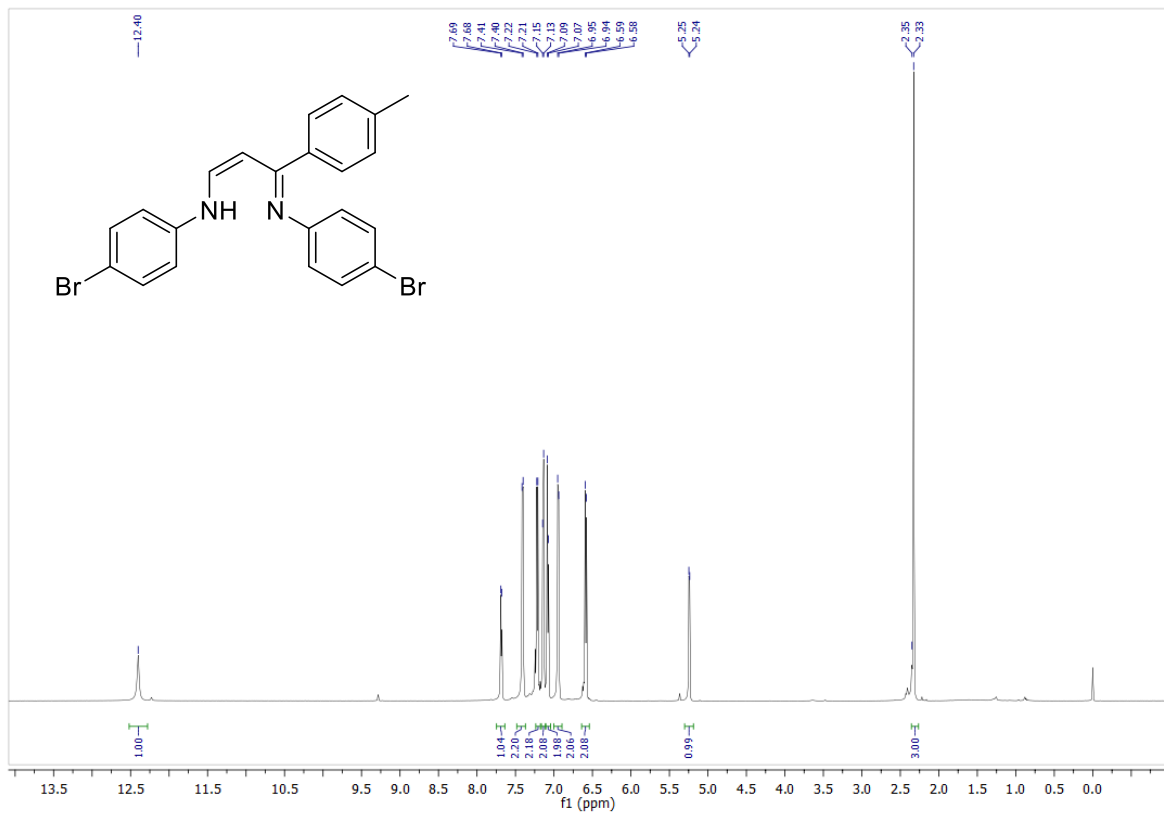


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



4-bromo-N-((1Z,3Z)-3-((4-bromofenil)imino)-3-(p-tolil)prop-1-en-1-il)anilina (6h): 60% Rendimiento (sólido amarillo) ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 12.40 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.59 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 5.24 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.34 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 161.94, 148.23, 145.74, 144.74, 139.15, 134.21, 132.43, 131.68, 129.22, 128.27, 123.86, 119.91, 116.31, 115.73, 99.32, 21.47. HRMS (ESI⁺): calcd para C₂₂H₁₉Br₂N₂⁺ [M+H]⁺, 470.9889. Encontrado, 470.9893.

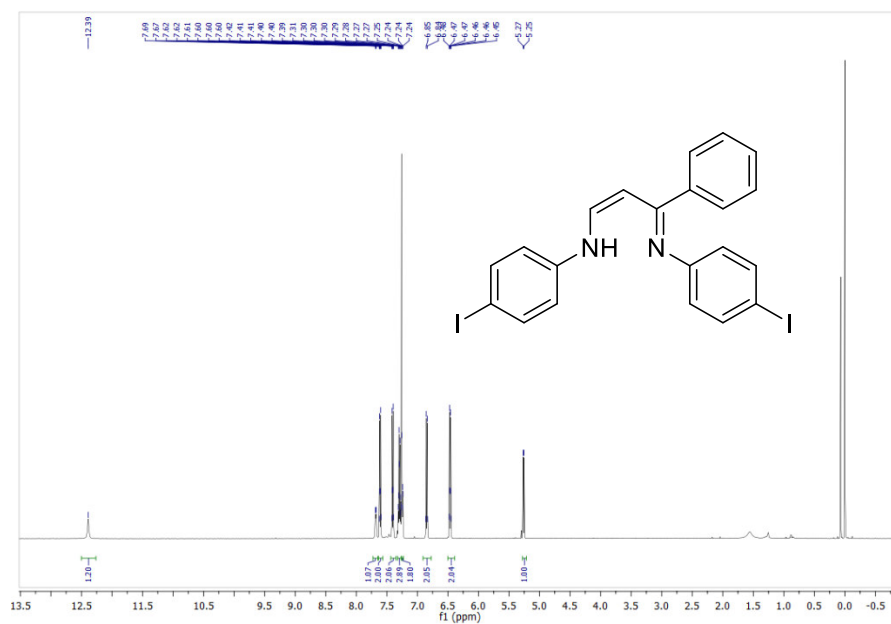
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



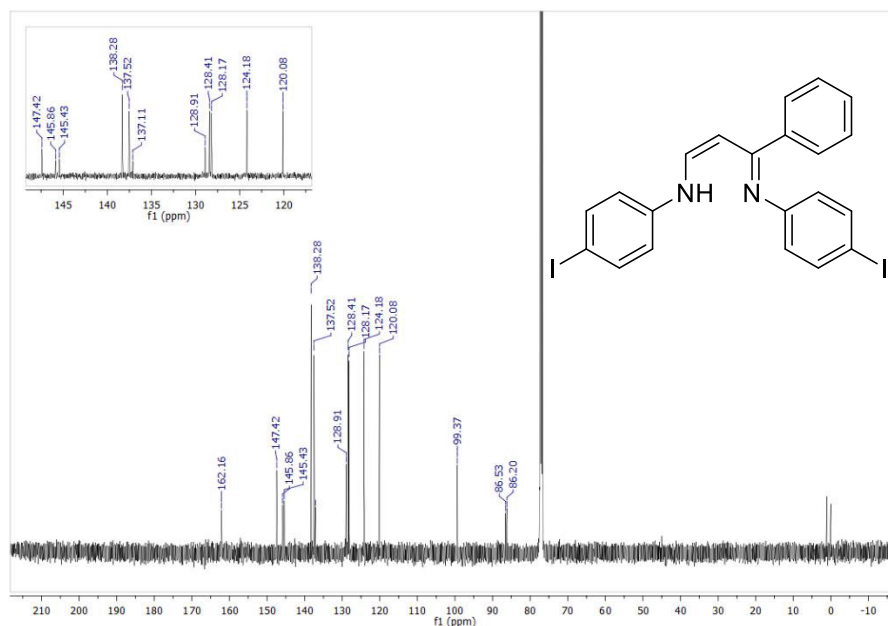
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

4-iodo-N-((1Z,3Z)-3-((4-iodofenil)imino)-3-fenilprop-1-en-1-il)anilina (6i): 55%

Rendimiento (sólido amarillo); $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 12.39 (s, 1H), 7.68 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 7.61 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 3H), 7.25 – 7.19 (m, $J = 5.0, 3.1$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.46 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 5.26 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) δ 162.16, 147.42, 145.86, 145.43, 138.28, 137.52, 137.11, 128.91, 128.41, 128.17, 124.18, 120.08, 99.37, 86.53, 86.20, HRMS (ESI $^+$): calcd para $\text{C}^{21}\text{H}^{17}\text{I}_2\text{N}^{2+}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 550.9476. Encontrado, 550.9471

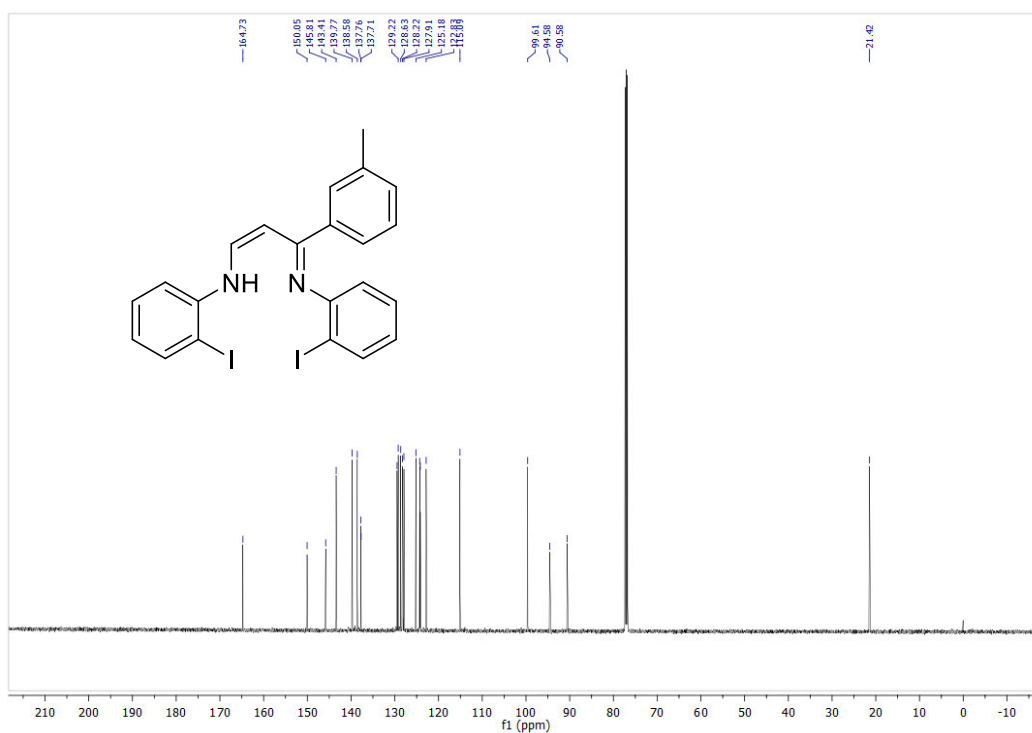
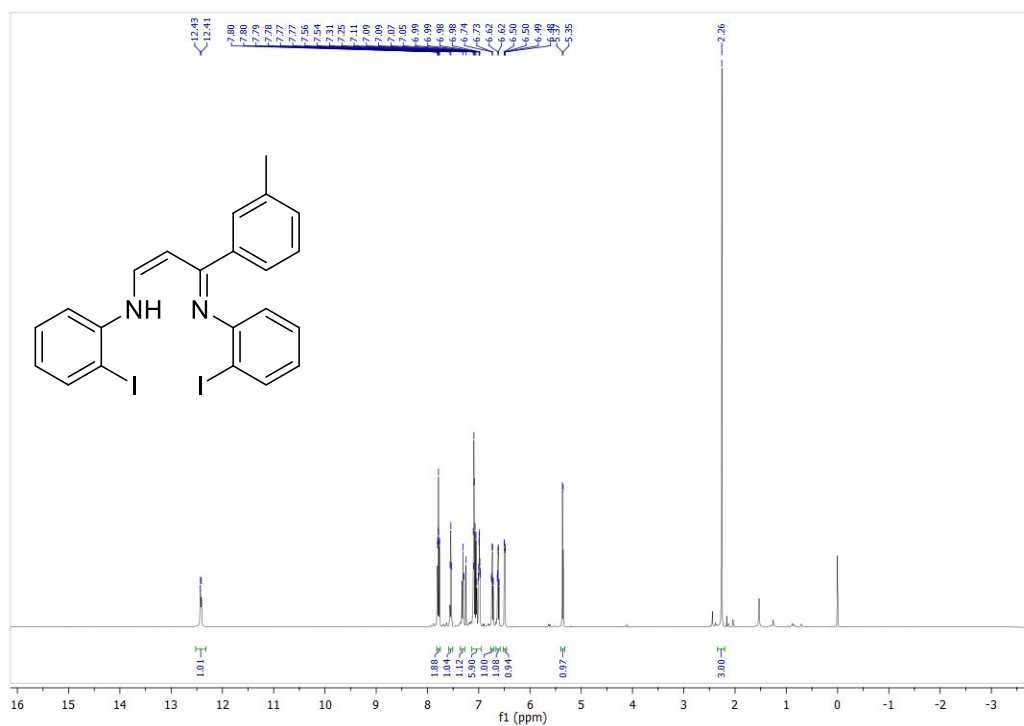


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



2-iodo-*N*-((1Z,3Z)-3-((2-iodofenil)imino)-3-(3-tolil)prop-1-en-1-il)anilina (6j): 45% Rendimiento (sólido naranja). FT-IR (KBr) ν_{max} cm^{-1} : 3054, 2919, 1633, 1582, 1535, 1449, 1282, 1267, 748; ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.31 (s, 3H), 5.37-5.41 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 6.49-6.54 (m, 3H), 6.96-7.01 (m, 1H), 7.02-7.09 (m, 2H), 7.17-7.25 (m, 2H), 7.28 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.55-7.59 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 7.67-7.70 (dd, $J_1 = 0.9$ Hz, $J_2 = 0.9$ Hz, 1H), 12.43 (bs, 1H); ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 21.2, 95.7, 99.9, 100.0, 116.9, 121.4, 126.7, 126.8, 127.2, 128.1, 128.6, 128.8, 131.1, 133.3, 138.7, 138.8, 139.3, 139.6, 143.7, 144.5, 147.1, 165.1; HRMS (ESI⁺): calcd para $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{I}_2\text{N}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 564.9632. Encontrado, 564.9638.

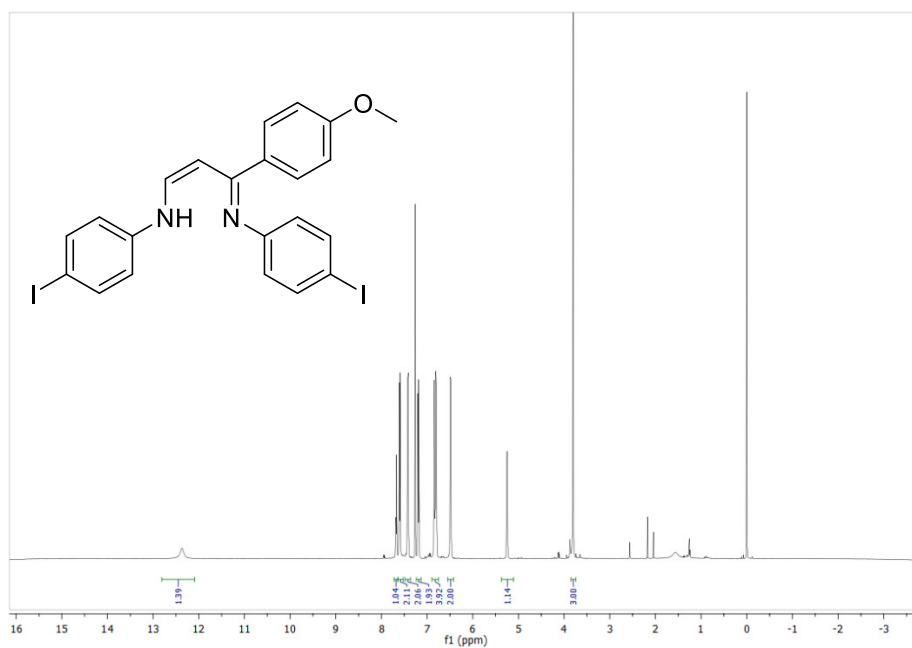
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



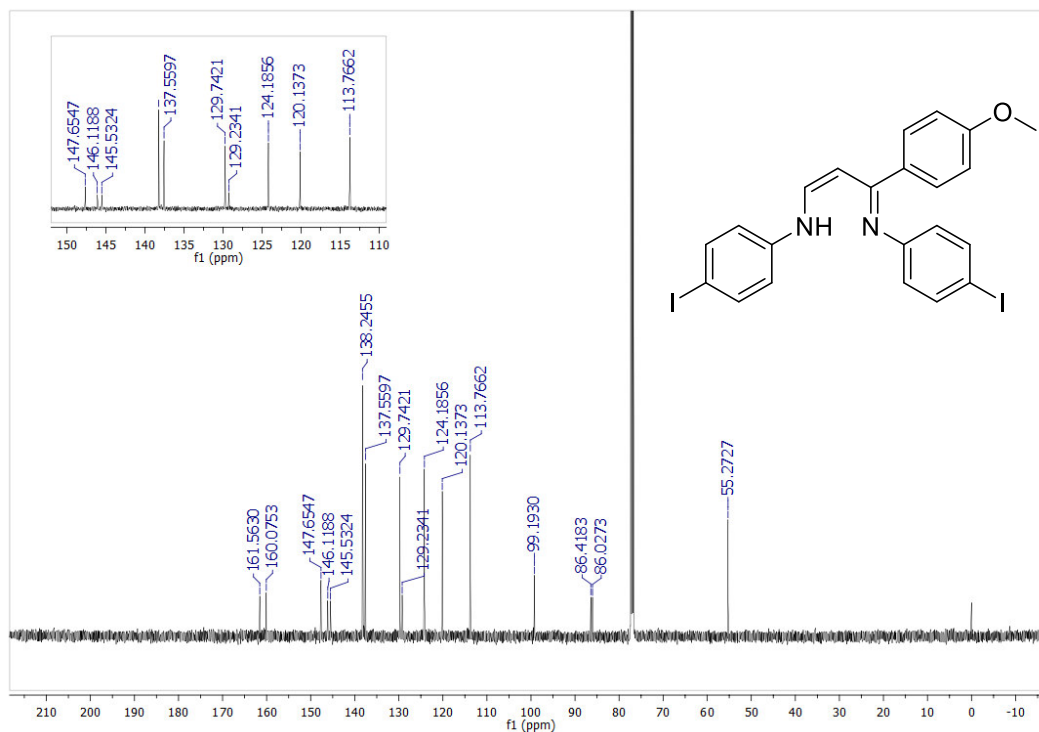
4-iodo-N-((1Z,3Z)-3-((4-iodofenil)imino)-3-(4-metoxifenil)prop-1-en-1-il)anilina (6k): 52% Rendimiento (sólido amarillo); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 12.37 (s, 1H), 7.68 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.47 – 7.37 (m, 2H), 7.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 8.6 Hz,

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

2H), 6.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.48 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 5.25 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 3.80 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 161.56, 160.08, 147.65, 146.12, 145.53, 138.25, 137.56, 129.74, 129.23, 124.19, 120.14, 113.77, 99.19, 86.42, 86.03, 55.27. HRMS (ESI $^+$): calcd para $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{I}_2\text{N}_2\text{O} + [\text{M}+\text{H}]^+$, 580.9581. Encontrado, 580.9582.

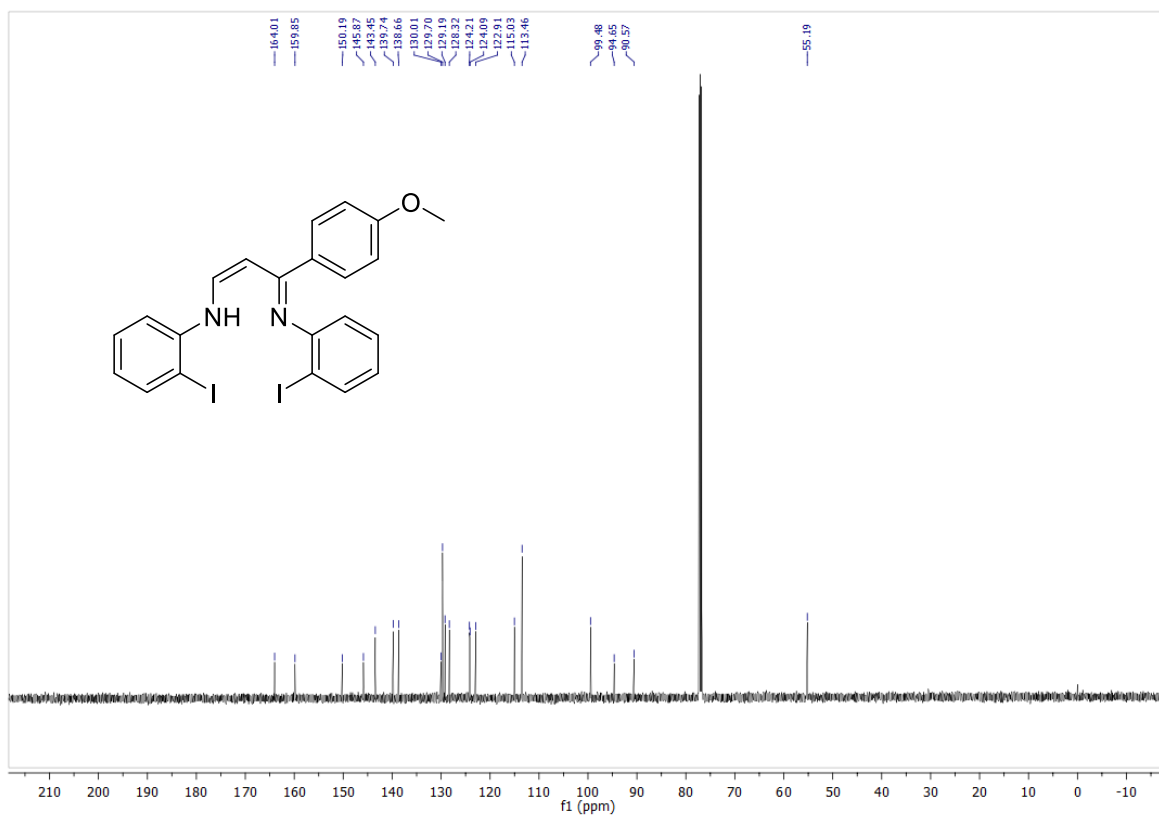
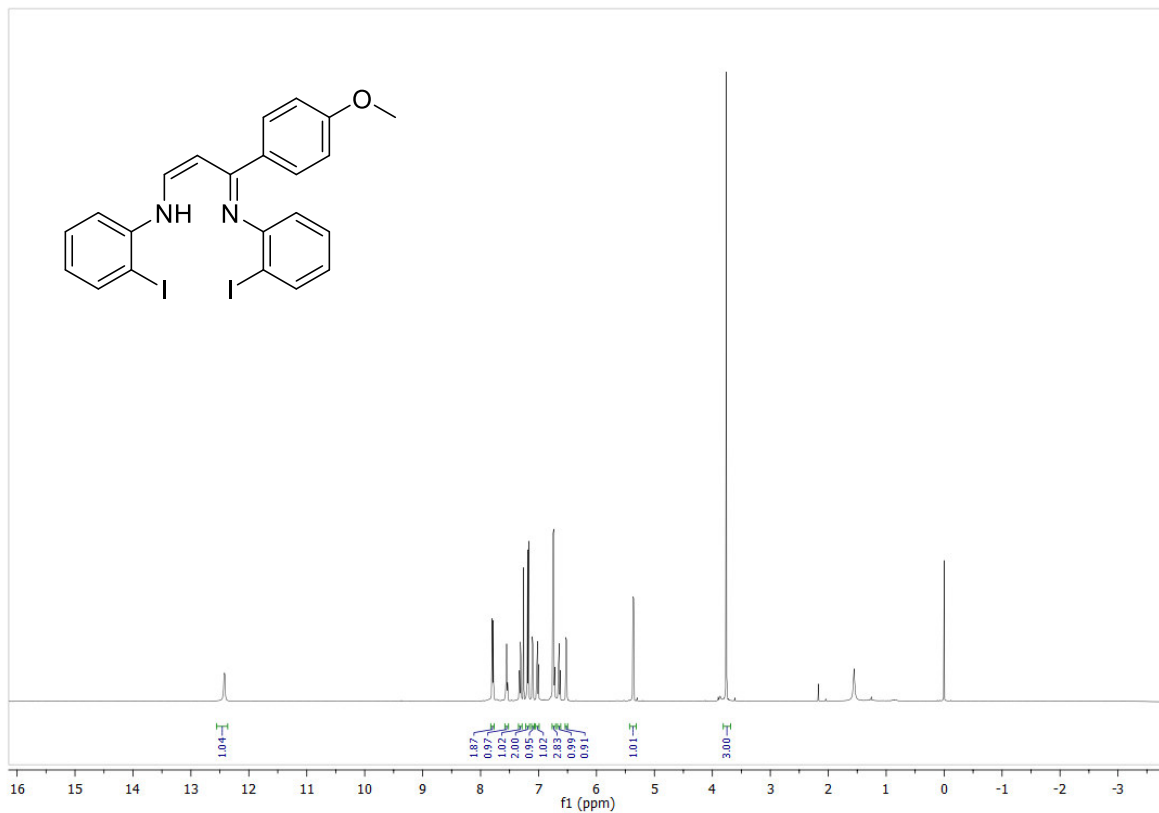


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



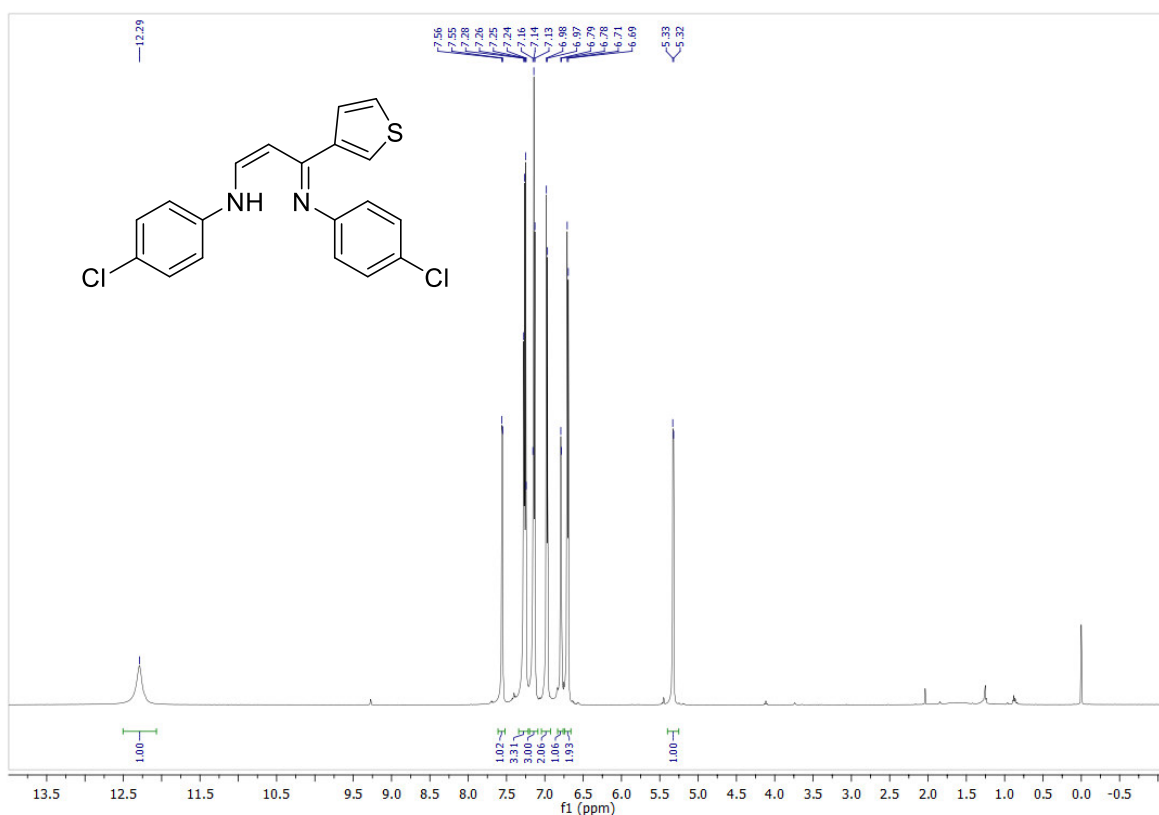
2-iodo-N-((1Z,3Z)-3-((2-iodofenil)imino)-3-(4-metoxifenil)prop-1-en-1-il)anilina (6l): 46% Rendimiento (sólido amarillo); ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 12.43 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.56 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.32 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.18 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.02 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.75 (d, *J* = 8.4 Hz, 3H), 6.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.52 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 5.37 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 164.01, 159.85, 150.19, 145.87, 143.45, 139.74, 138.66, 130.01, 129.70, 129.19, 128.32, 124.21, 124.09, 122.91, 115.03, 113.46, 99.48, 94.65, 90.57, 55.19.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

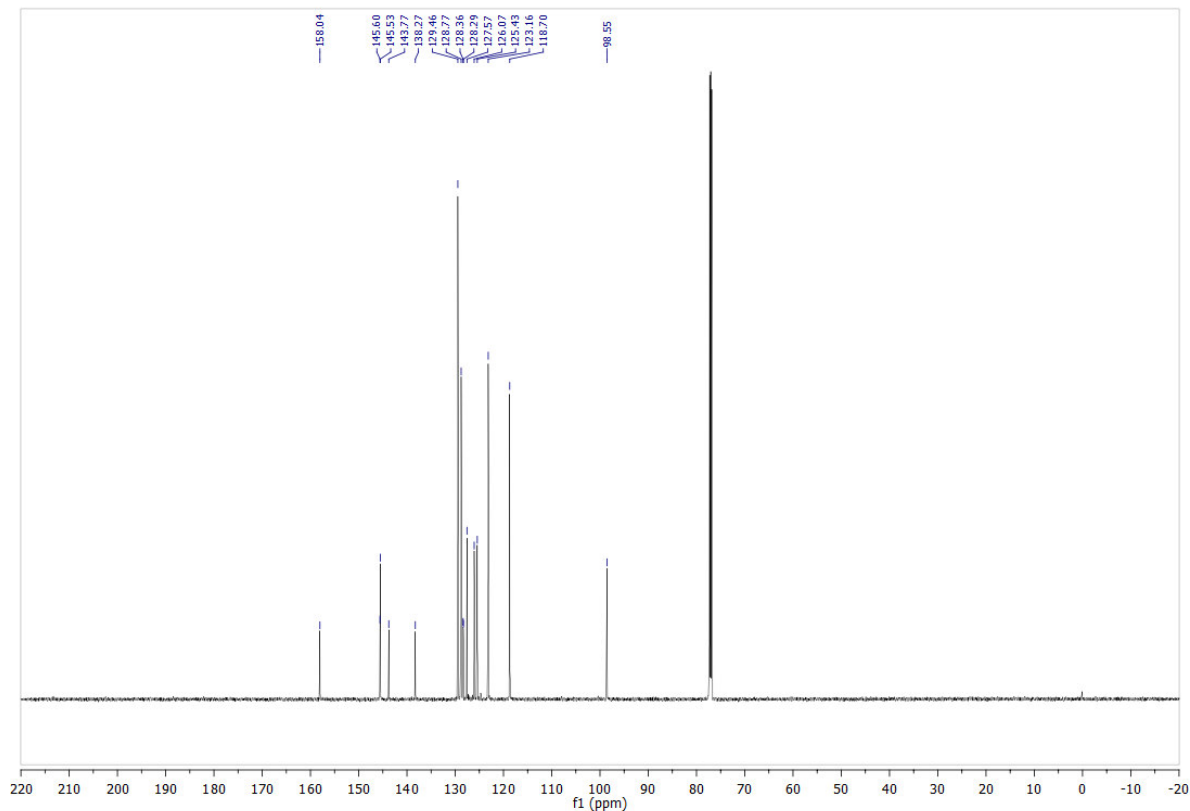


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

4-cloro-N-((1Z,3Z)-3-((4-clorofenil)imino)-3-(tiofen-3-il)prop-1-en-1-il)anilina (6m): 64% Rendimiento (Sólido amarillo); ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 12.29 (s, 1H), 7.56 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 7.30 – 7.21 (m, 3H), 7.17 – 7.10 (m, $J = 8.1$ Hz, 3H), 6.97 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.79 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 5.32 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 158.04, 145.60, 145.53, 143.77, 138.27, 129.46, 128.77, 128.36, 128.29, 127.57, 126.07, 125.43, 123.16, 118.70, 98.55. HRMS (ESI $^+$): calcd para $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 373.0328. Encontrado, 373.0331.

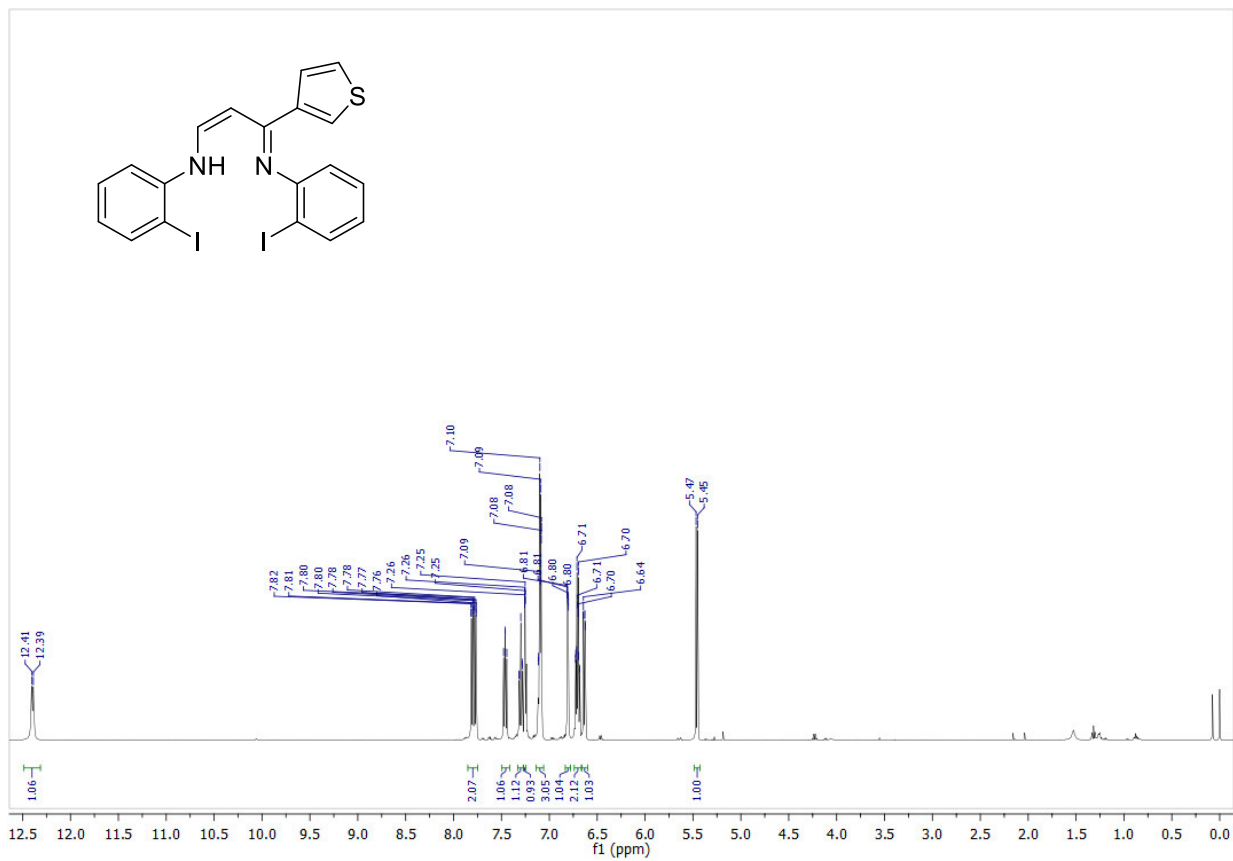


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

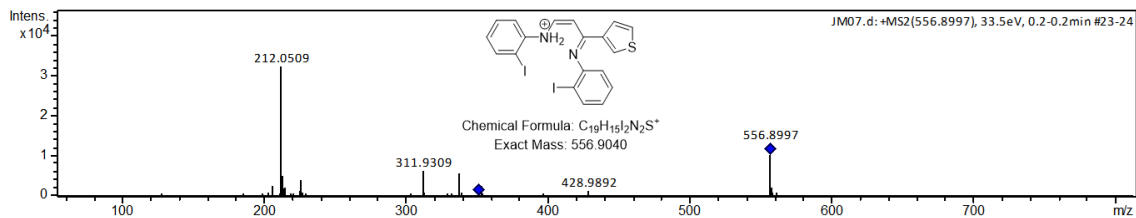
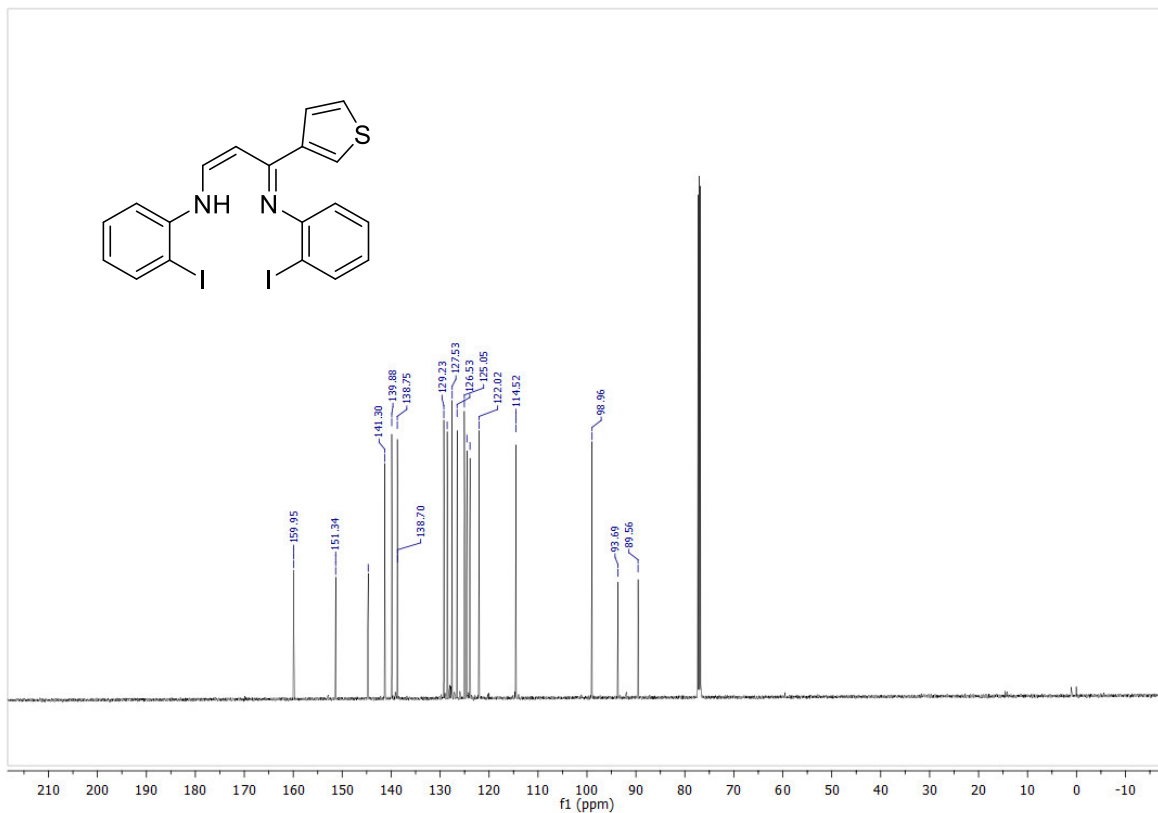


2-iodo-*N*-((1*Z*,3*Z*)-3-((2-iodofenil)imino)-3-(tiofen-3-il)prop-1-en-1-il)anilina (6n): 46% Rendimiento (sólido amarillo). ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 12.40 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.79 (dd, $J = 16.9, 7.9$ Hz, 2H), 7.46 (dd, $J = 9.1, 7.9$ Hz, 1H), 7.30 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.25 (dd, $J = 2.9, 1.2$ Hz, 1H), 7.14 – 7.06 (m, 3H), 6.81 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 6.74 – 6.66 (m, 2H), 6.64 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 5.46 (dd, $J = 7.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 159.95, 151.34, 144.69, 141.30, 139.88, 138.75, 138.70, 129.23, 128.56, 127.53, 126.53, 125.05, 124.53, 123.89, 122.02, 114.52, 98.96, 93.69, 89.56; HRMS (ESI $^+$): calcd para $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{I}_2\text{N}_2\text{S}^+$ [M+H] $^+$, 556.9040. Encontrado, 556.8997.

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

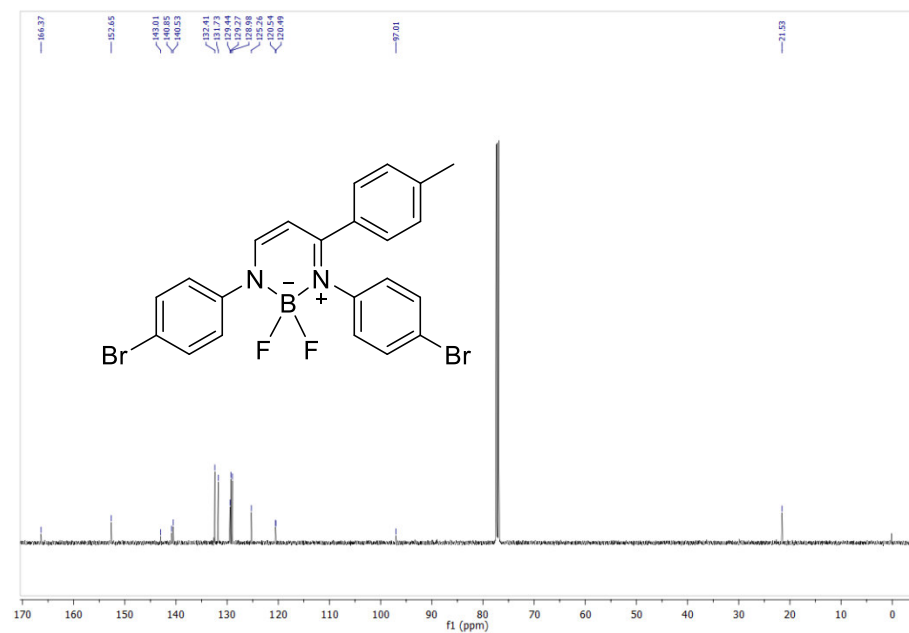
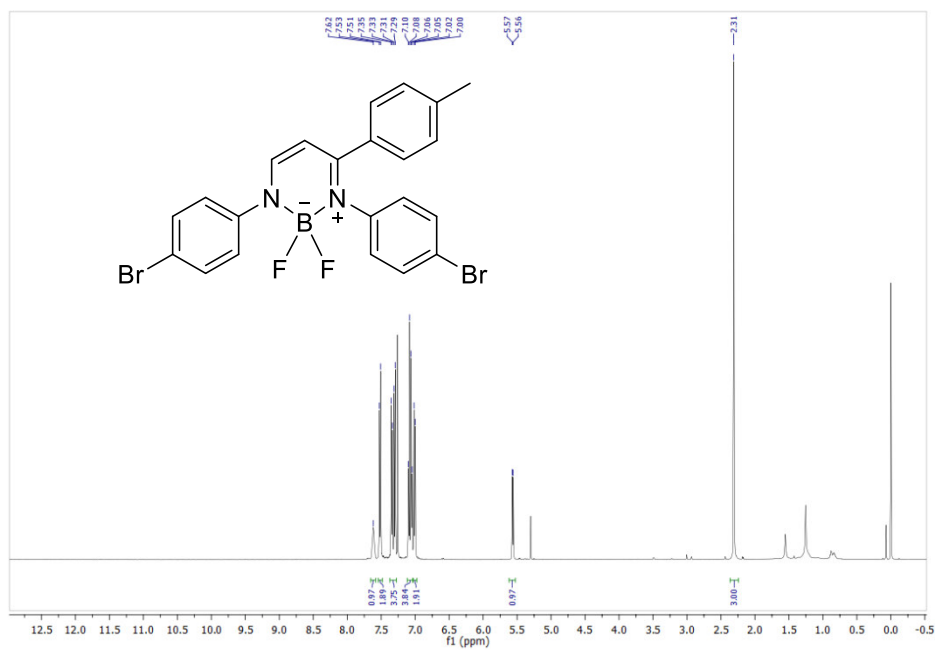


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

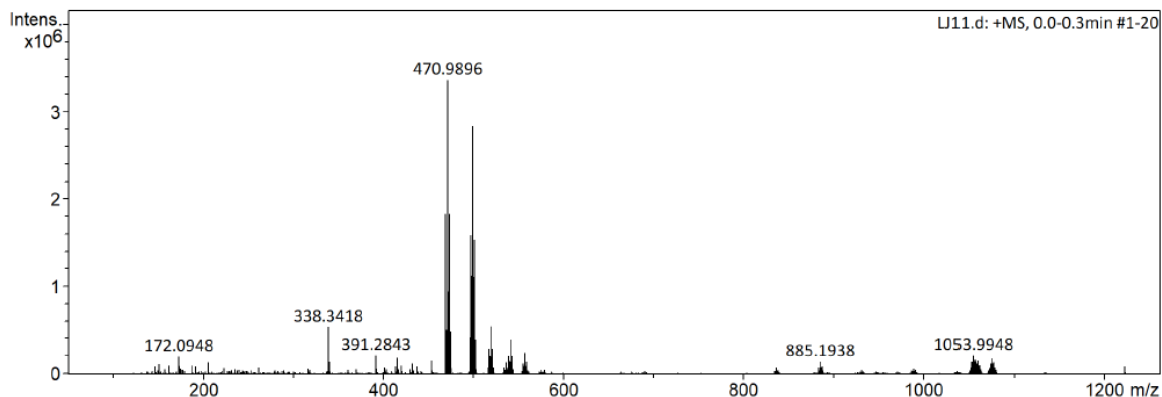


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

120.41, 120.37, 96.88, 21.38. HRMS (ESI+): calcd para $C_{22}H_{17}BBr_2F_2N_2Na^+$ $[M+Na]^+$, 540.9691. Encontrado, 540.9697.

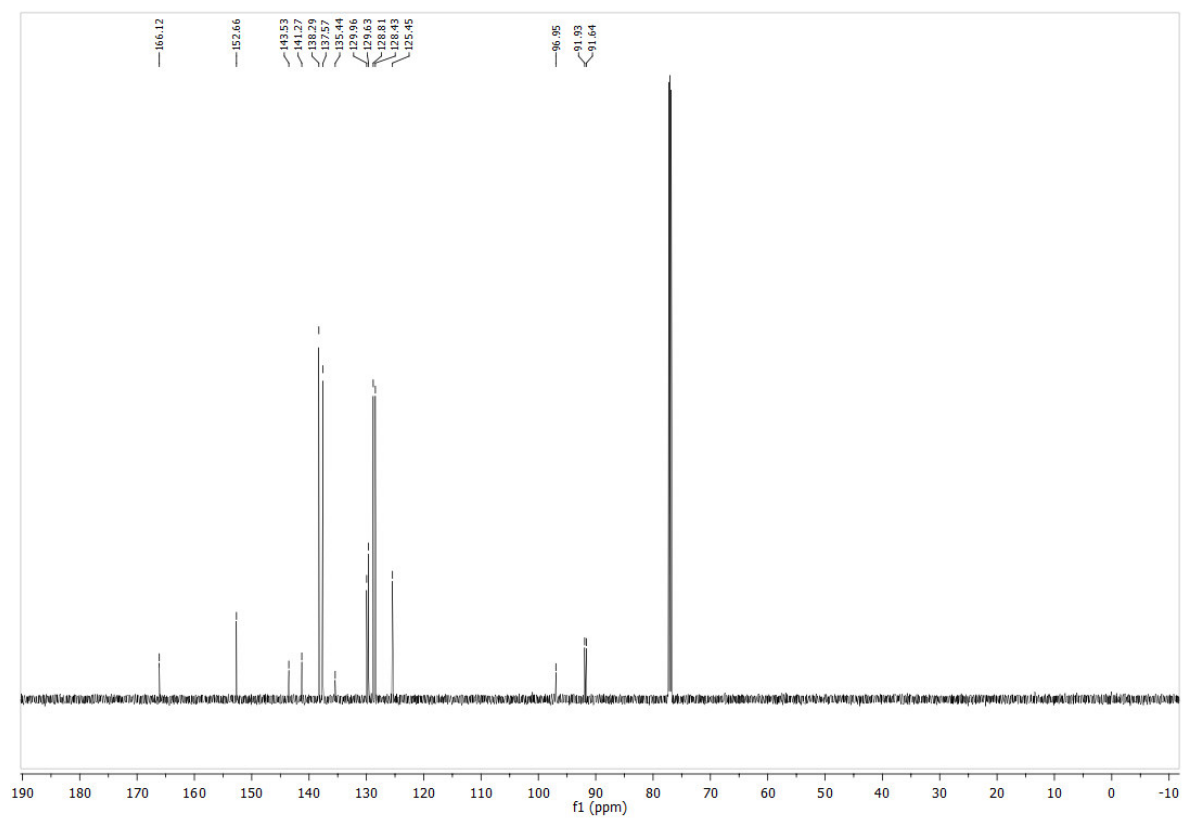
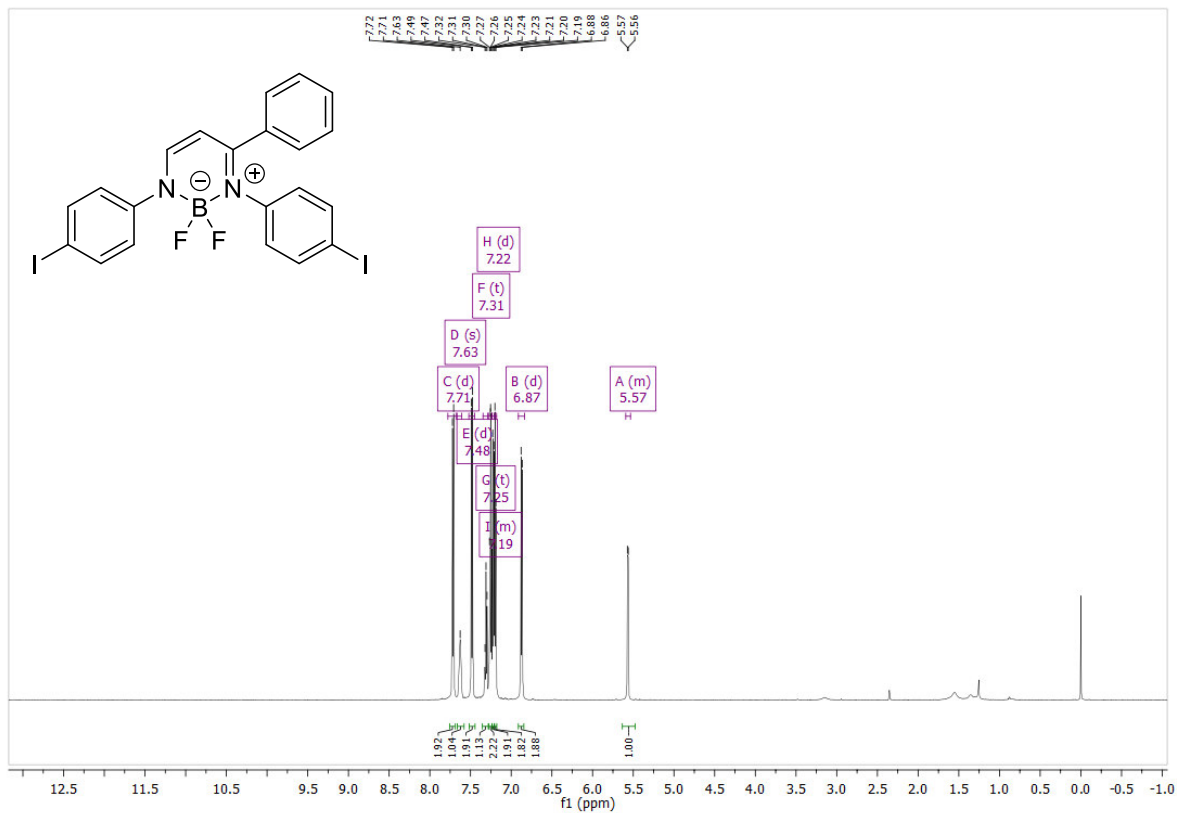


CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

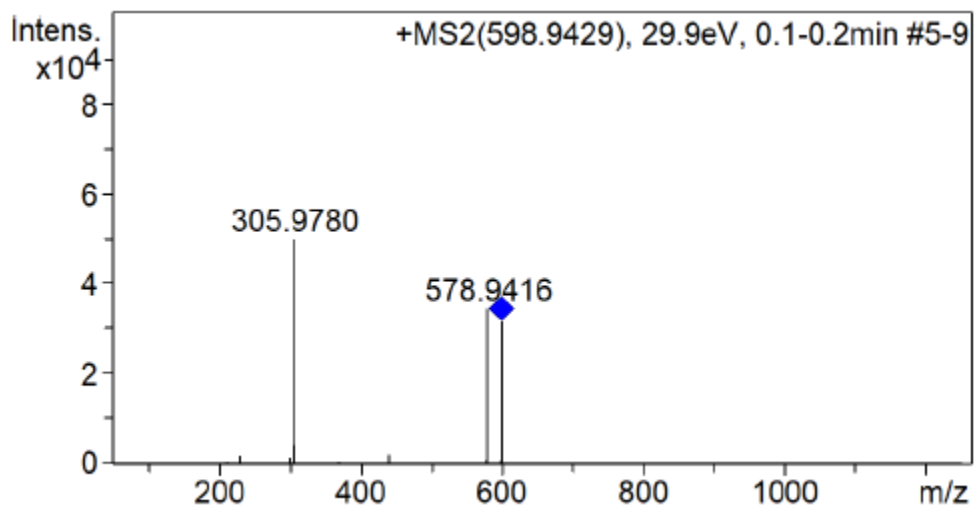


2,2-difluoro-1,3-bis(4-iodofenil)-4-fenil-1,2-dihidro-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -diazaborinina (7b): sólido amarillo, p.f.= 174-175 °C, 93% rendimiento; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.71 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.63 (s, 1H), 7.48 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.31 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.25 (t, J = 8.2, 7.0 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.57 (d, J = 6.3 Hz, 1H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 166.12, 152.66, 143.53, 141.27, 138.29, 137.57, 135.44, 129.96, 129.63, 128.81, 128.43, 125.45, 96.95, 91.93, 91.64. HRMS (ESI+): calcd para C₂₁H₁₆BF₂I₂N₂⁺ [M+H]⁺, 598.9464. Encontrado, 598.9461.

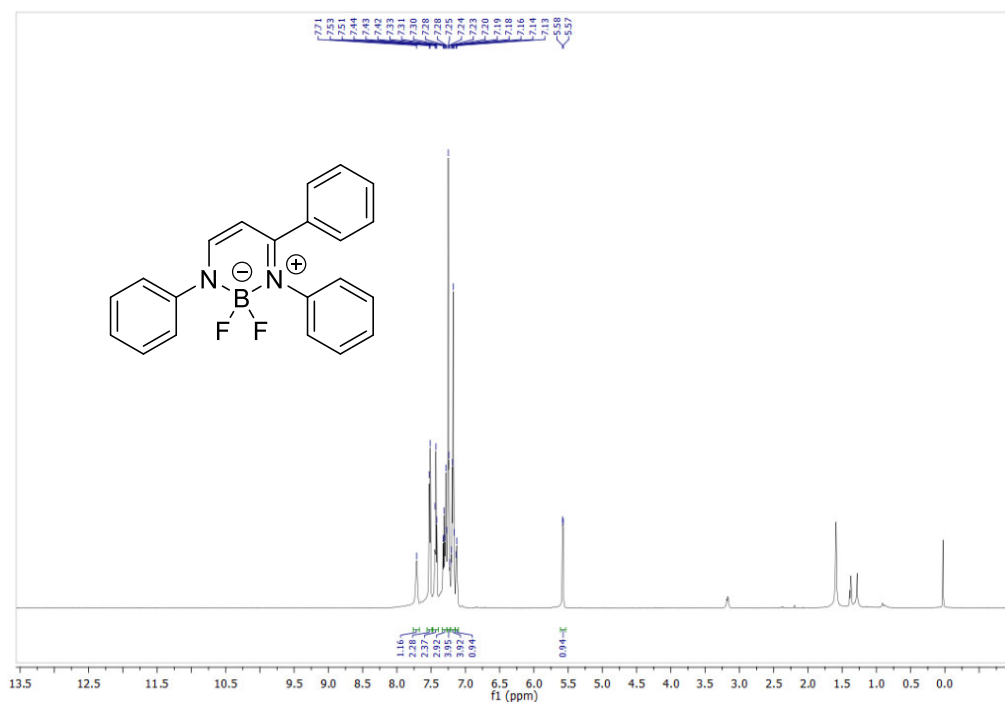
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



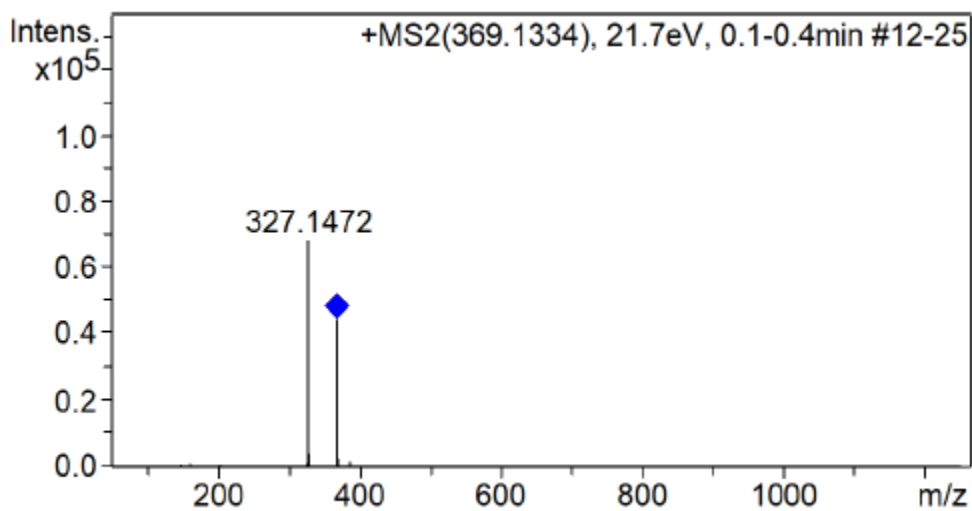
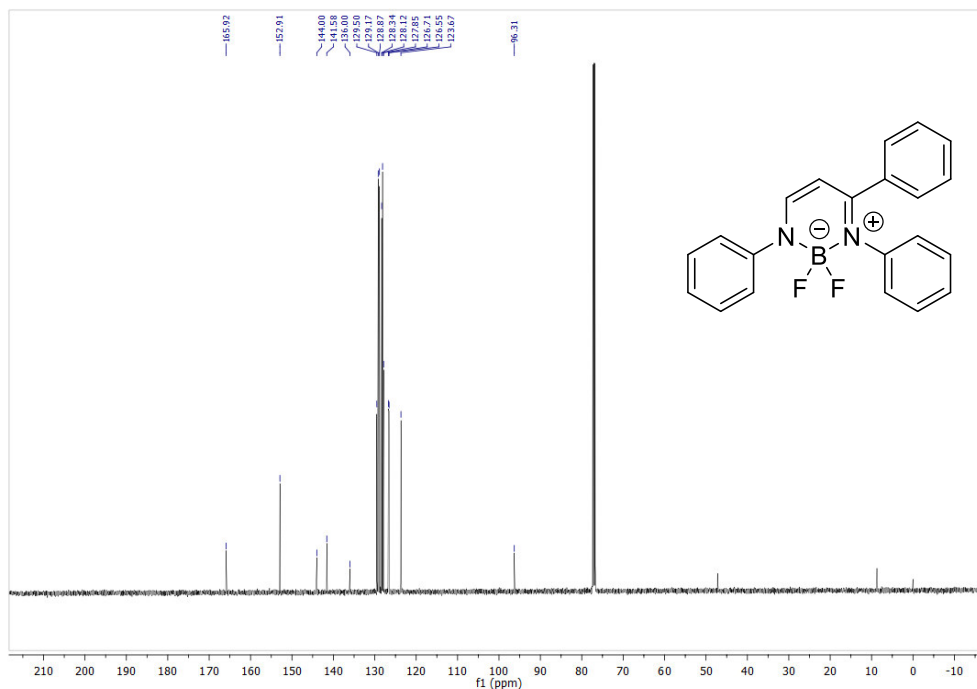
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



2,2-difluoro-1,3,4-trifenil-1,2-dihidro-1,3,4,2,14-diazaborinina (7c): sólido amarillo, p.f.= 139-140 °C, 85% Rendimiento; ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.68 (s, 1H), 7.48 (t, *J* = 15.1 Hz, 2H), 7.40 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.25 – 7.20 (m, 4H), 7.19 – 7.05 (m, 5H), 5.55 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 165.92, 152.91, 144.00, 141.58, 136.00, 129.50, 129.17, 128.87, 128.34, 128.12, 127.85, 126.71, 126.55, 123.67, 96.31. HRMS (ESI+): calcd para C₂₁H₁₇BF₂N₂Na⁺ [M+Na]⁺, 369.1345. Encontrado, 369.1353.



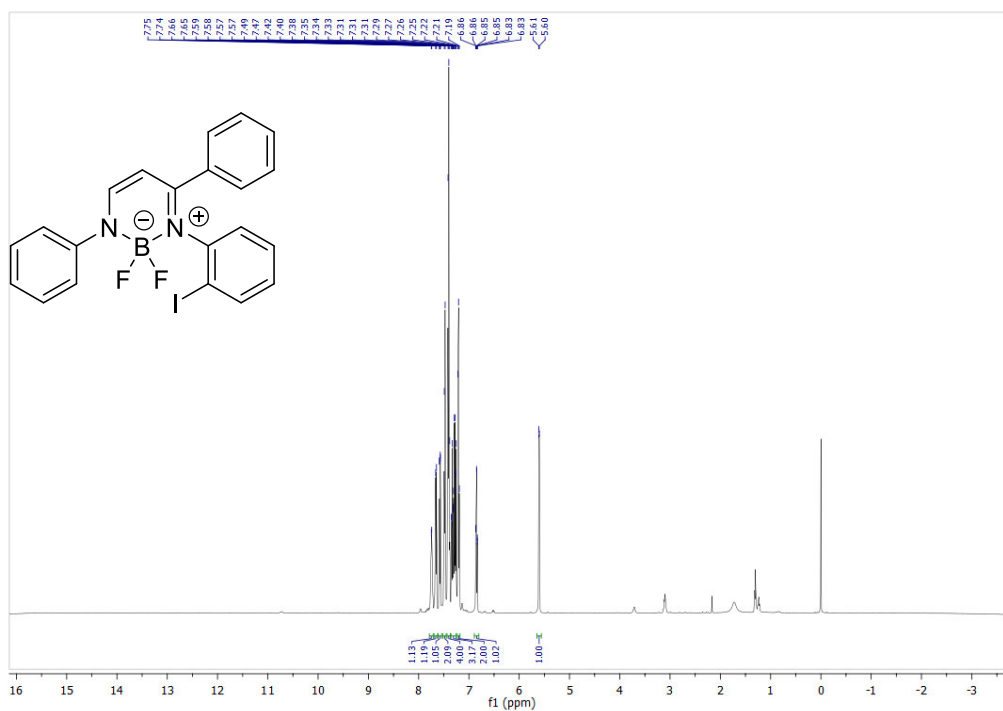
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



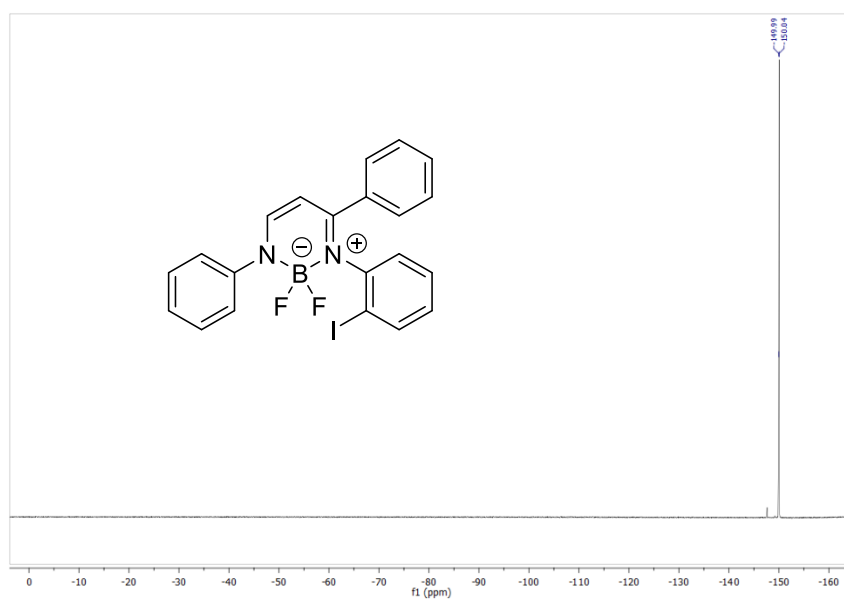
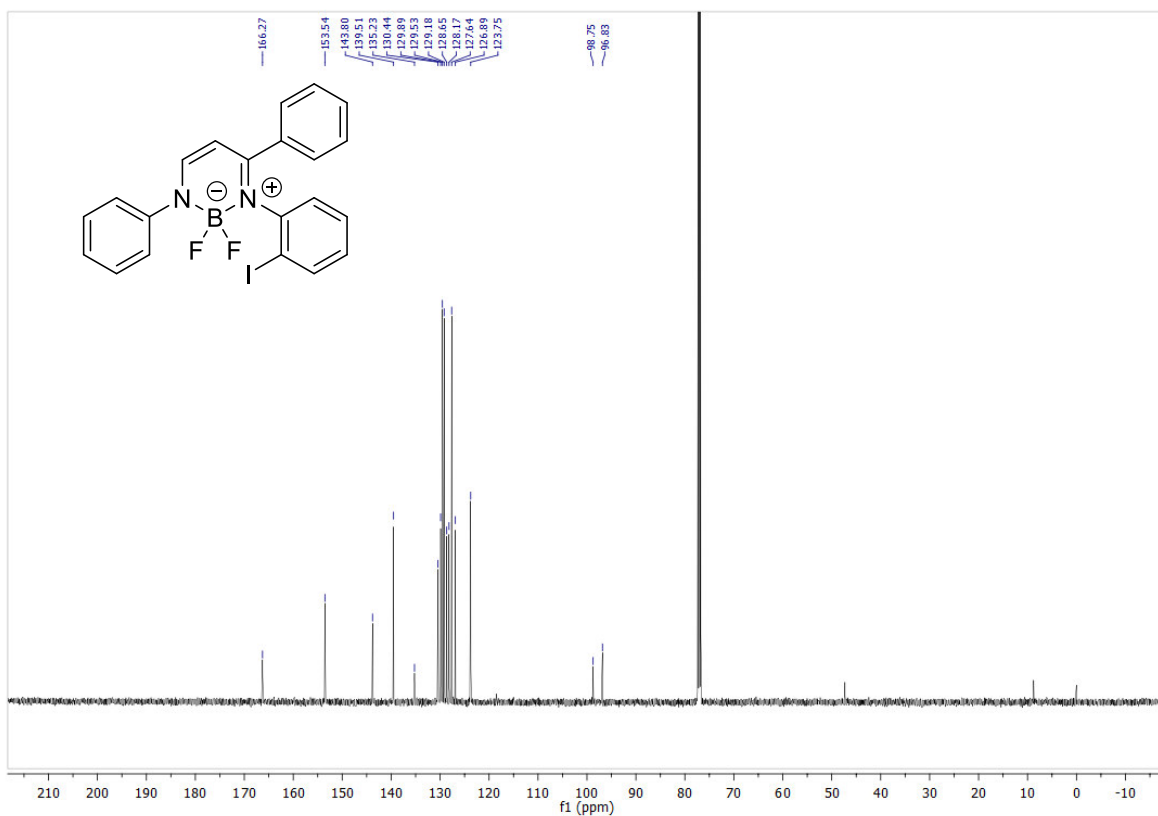
2,2-difluoro-3-(4-iodofenil)-1,4-difenil-1,2-dihidro-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -diazaborinina (7d): 80% Rendimiento (Sólido amarillo); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.74 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.58 (dd, $J = 7.9, 0.8$ Hz, 1H), 7.48 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.44 – 7.37 (m, $J = 8.0$ Hz, 4H), 7.36 – 7.24 (m, 3H), 7.21 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.85 (t, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1H), 5.61 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 166.27, 153.54, 143.80, 139.51, 135.23, 130.44, 129.89, 129.53, 129.18, 128.65, 128.17, 127.64, 126.89, 123.75, 98.75, 96.83. ^{19}F NMR (471

CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

MHz, CDCl₃) δ -149.99, -150.04; HRMS (ESI+): calcd para C₂₁H₁₆BF₂IN₂Na⁺ [M+Na]⁺, 495.0311. Encontrado, 495.0317.



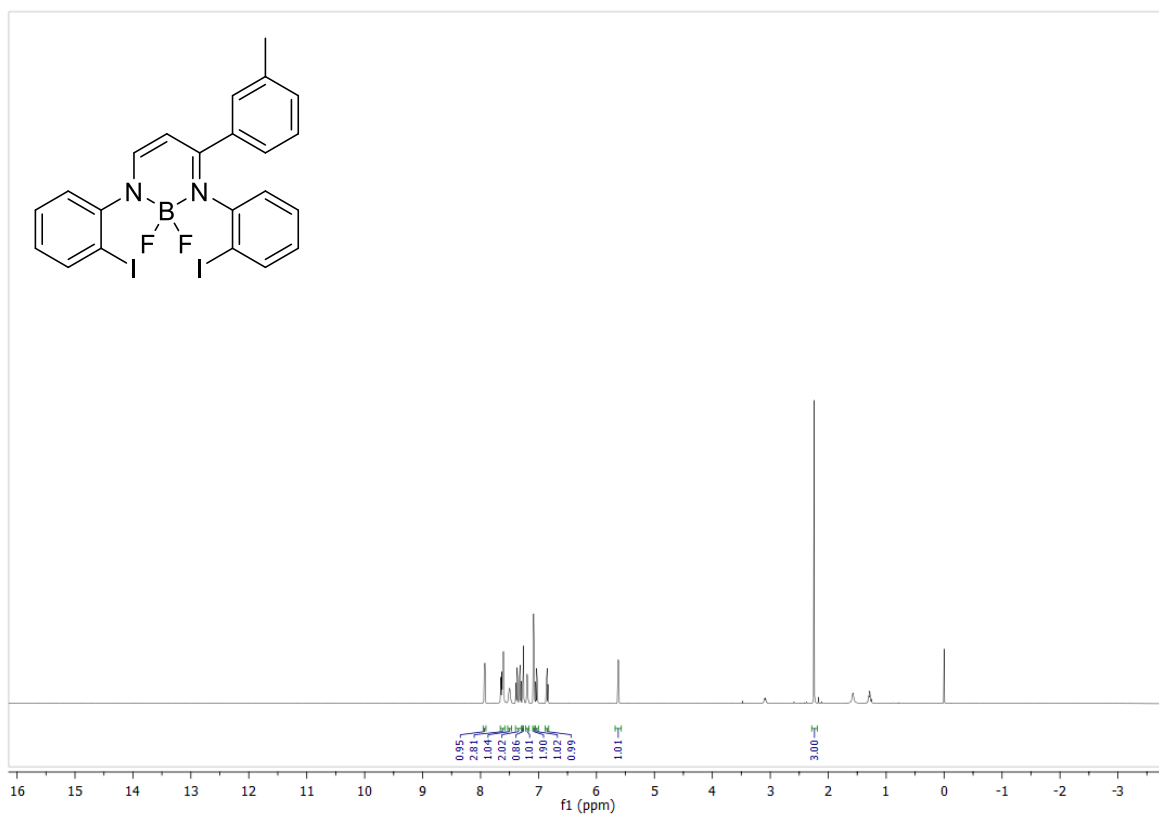
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



2,2-difluoro-1,3-bis(2-iodofenil)-4-(m-tolil)-1,2-dihidro-1,3λ⁴,2λ⁴-diazaborinina (7e): sólido amarillo, p.f.= 175-176 °C, 85% rendimiento; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.93 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.50 (s, 1H), 7.37 (t, *J* = 7.6 Hz,

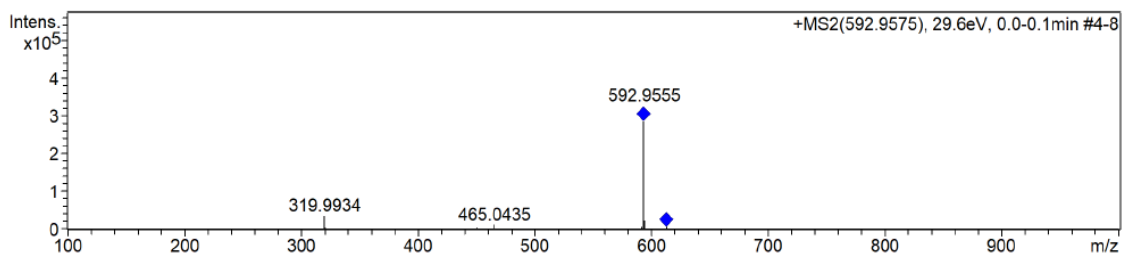
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

1H), 7.32 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.11 – 7.08 (m, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.03 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 6.85 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 5.63 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 2.25 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 167.28, 156.84, 143.78, 140.18, 139.57, 137.33, 135.23, 130.68, 130.32, 129.15, 128.86, 128.65, 128.07, 127.44, 126.71, 98.47, 95.75, 50.90, 47.28, 21.25; ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -150.68, -150.73; HRMS (ESI+): calcd para $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{I}_2\text{N}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, 612.9620. Encontrado, 612.9626.



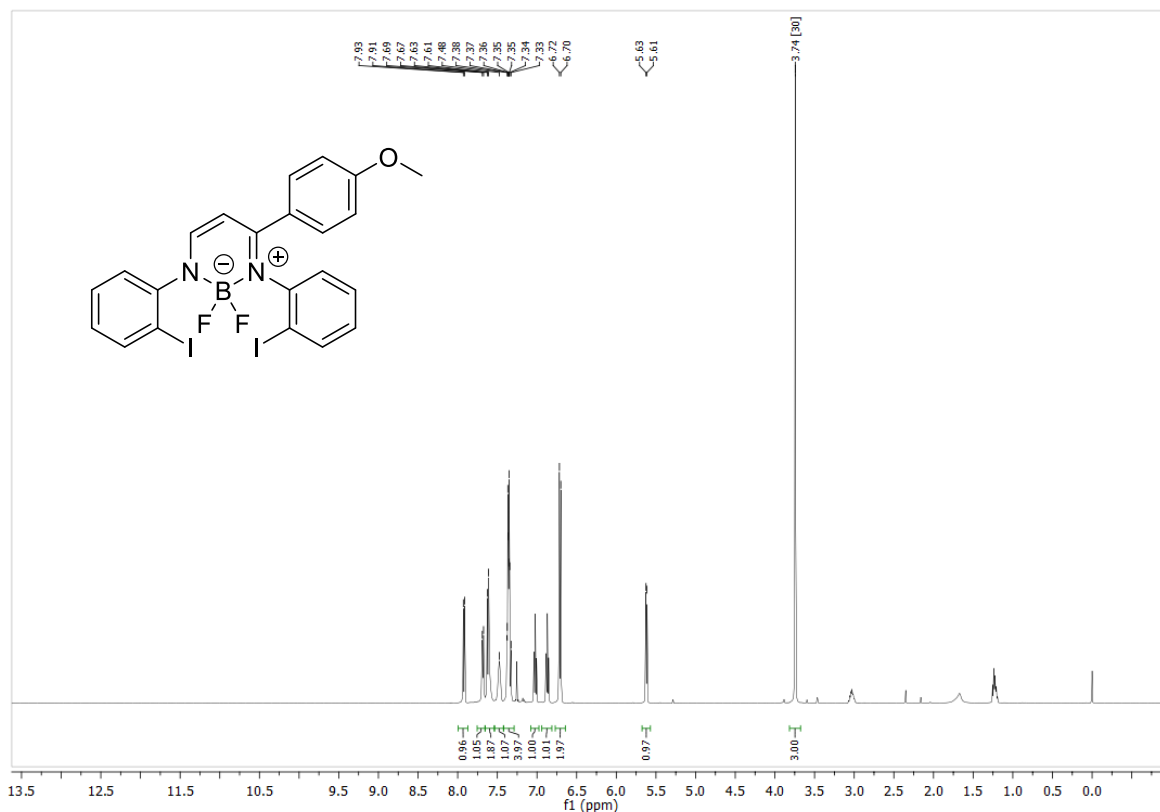
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER

Cmpd 1, 0.1 min

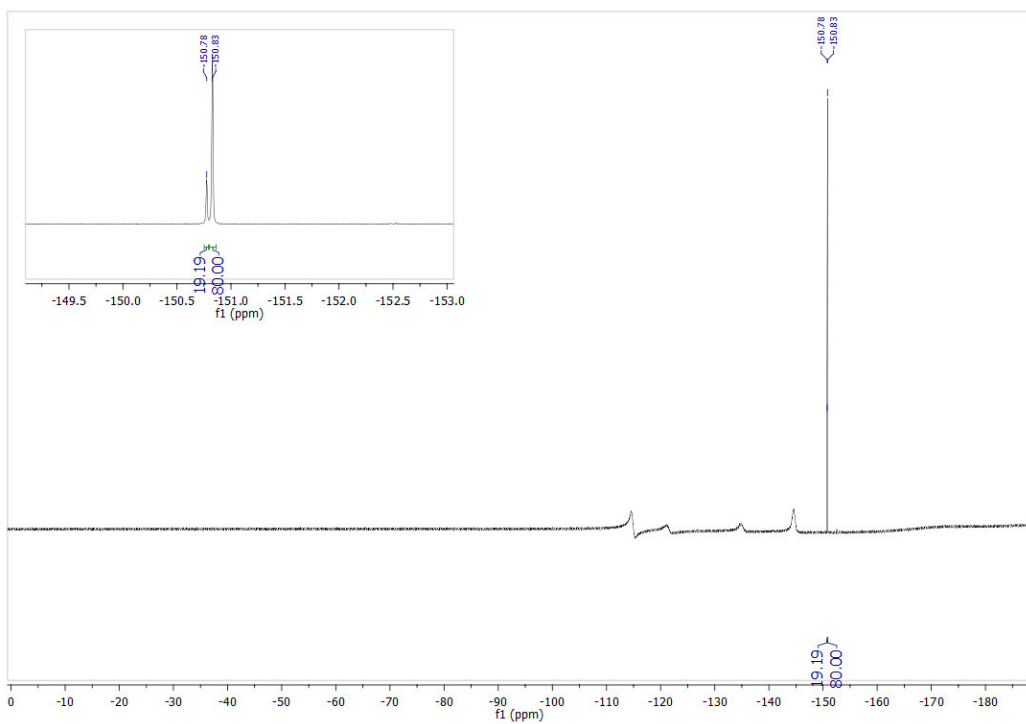
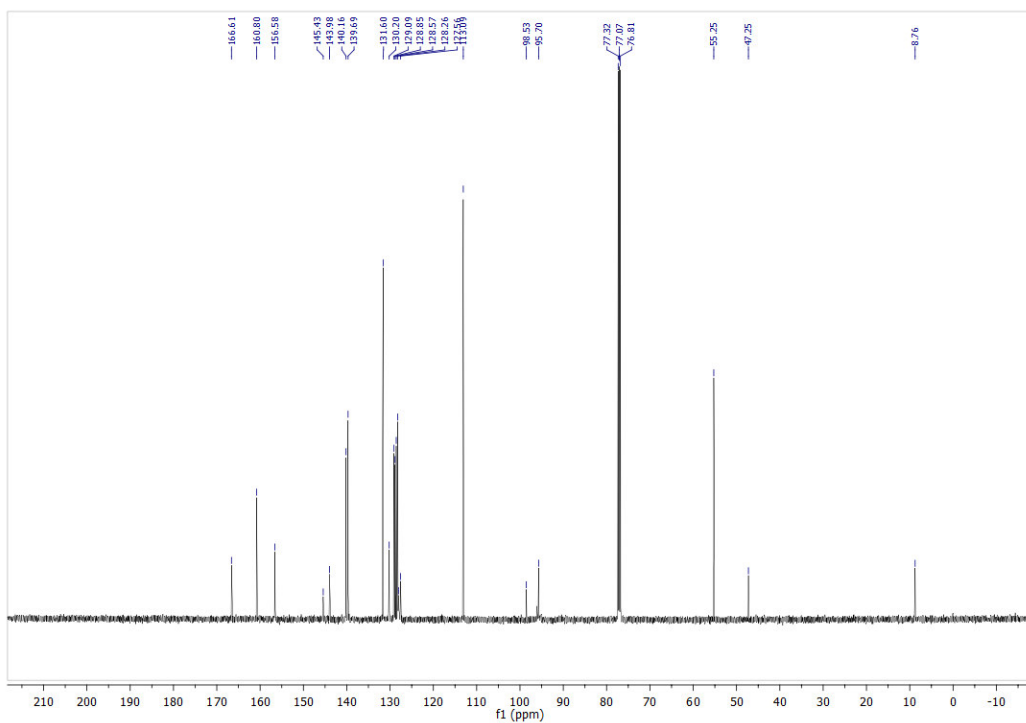


2,2-difluoro-1,3-bis(2-iodofenil)-4-(4-metoxifenil)-1,2-dihidro-1,3λ⁴,2λ⁴-diazaborinina

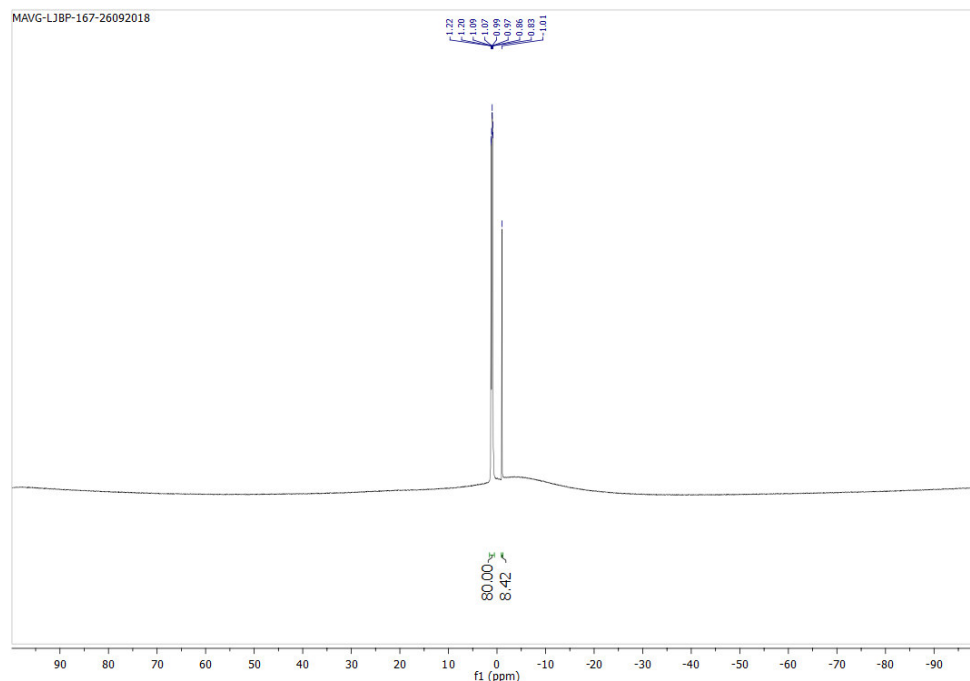
(7f): sólido amarillo, p.f.= 209-210 °C, 92% rendimiento; ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.92 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.68 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.62 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.48 (s, 1H), 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.02 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.87 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.62 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 157.85, 152.04, 147.82, 136.67, 135.22, 131.40, 130.93, 122.83, 121.44, 120.33, 120.09, 119.81, 119.50, 119.29, 118.80, 104.33, 89.77, 87.33, 86.94, 46.49, 38.49; ¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ -150.78, -150.83; HRMS (ESI⁺): calcd para C₂₂H₁₈BF₂I₂N₂O⁺ [M+H]⁺, 628.9570. Encontrado, 628.9529.



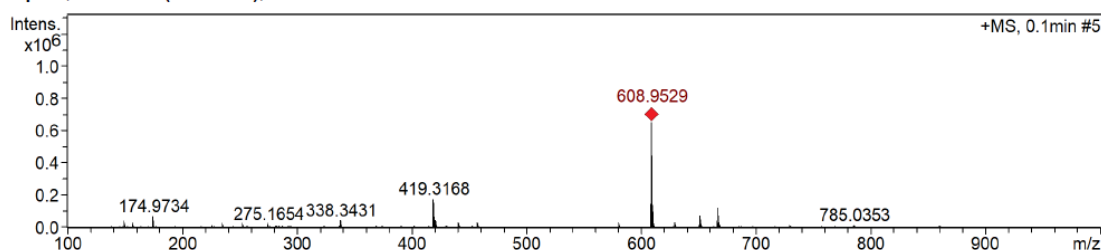
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



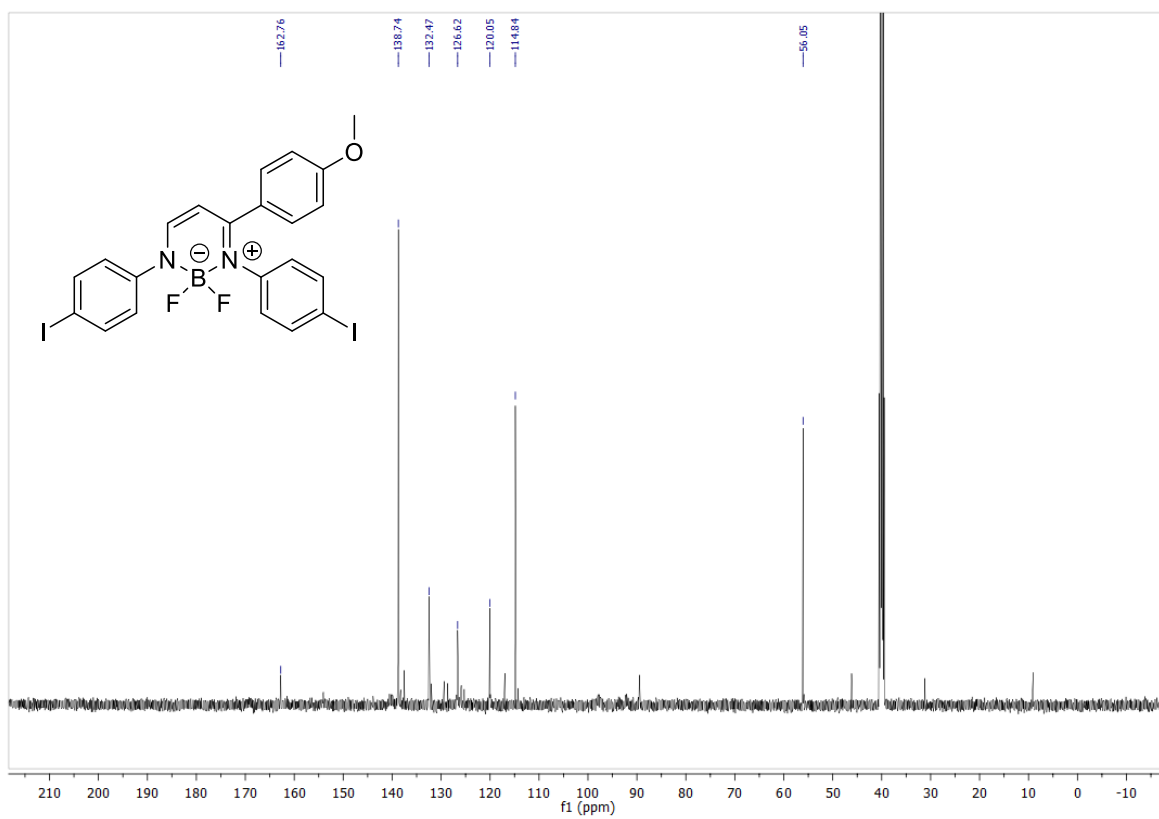
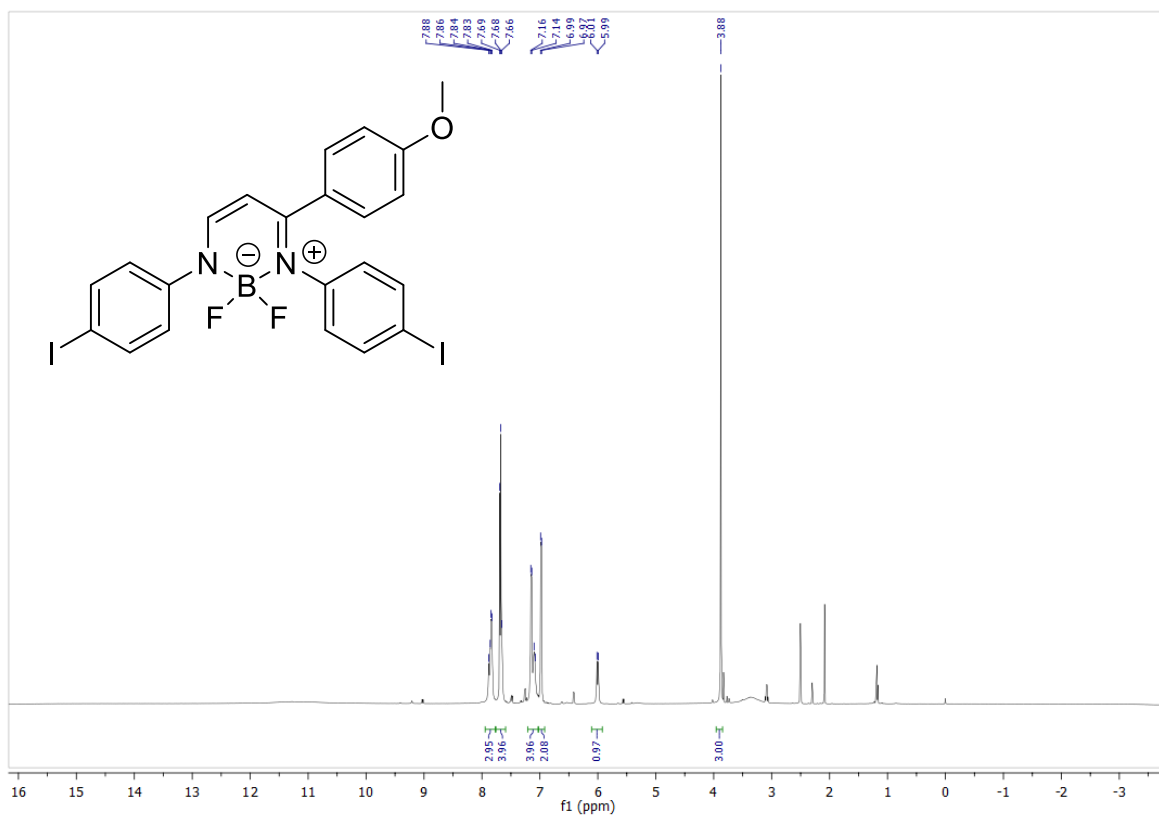
Cmpd 1, AutoMSn(608.9529), 0.1 min



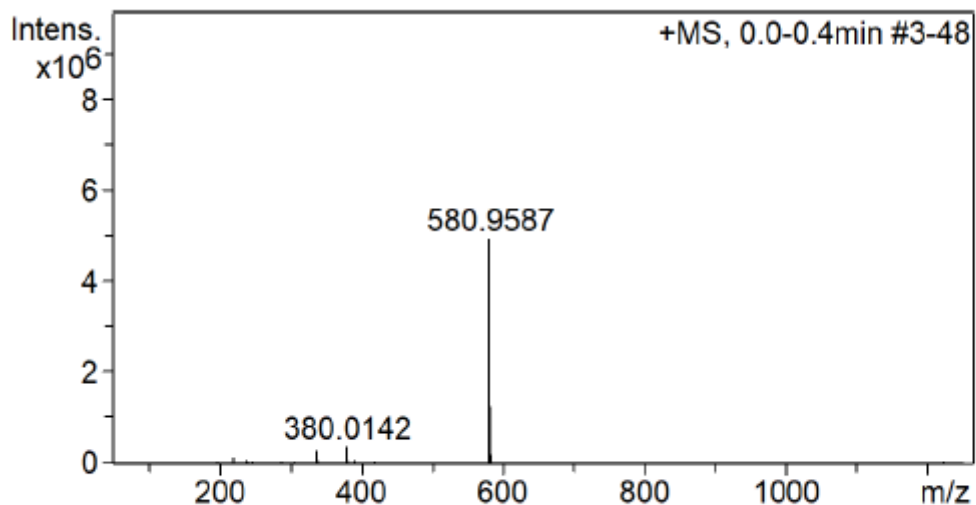
2,2-difluoro-1,3-bis(4-iodofenil)-4-(4-metoxifenil)-1,2-dihidro-1,3λ⁴,2λ⁴-diazaborinina

(7g): sólido amarillo, p.f.= 209-210 °C, 86% rendimiento; ¹H NMR (500 MHz, DMSO) δ 7.95 – 7.78 (m, 3H), 7.75 – 7.60 (m, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.20 – 7.03 (m, 4H), 6.99 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.02 (d, *J* = 11.5 Hz, 2H), 3.88 (s, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO) δ 162.76, 138.74, 137.54, 132.47, 132.00, 129.37, 128.68, 126.62, 125.89, 120.05, 116.98, 114.84, 89.50, 56.05, 46.15, 9.05; HRMS (ESI+): calcd para C₂₂H₁₉I₂N₂O⁺ [M+H]⁺, 580.9581. Encontrado, 580.9586.

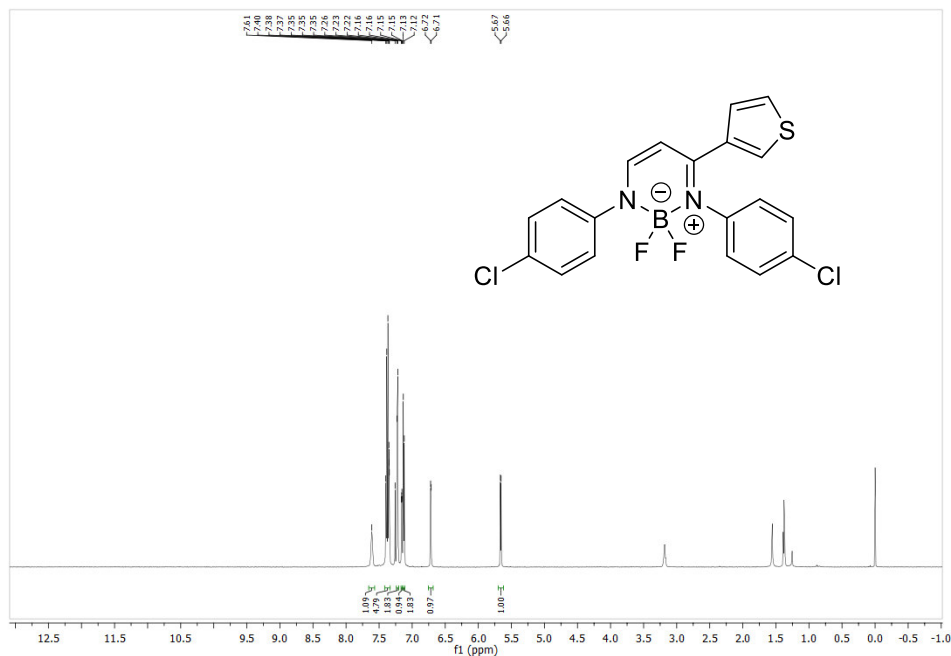
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



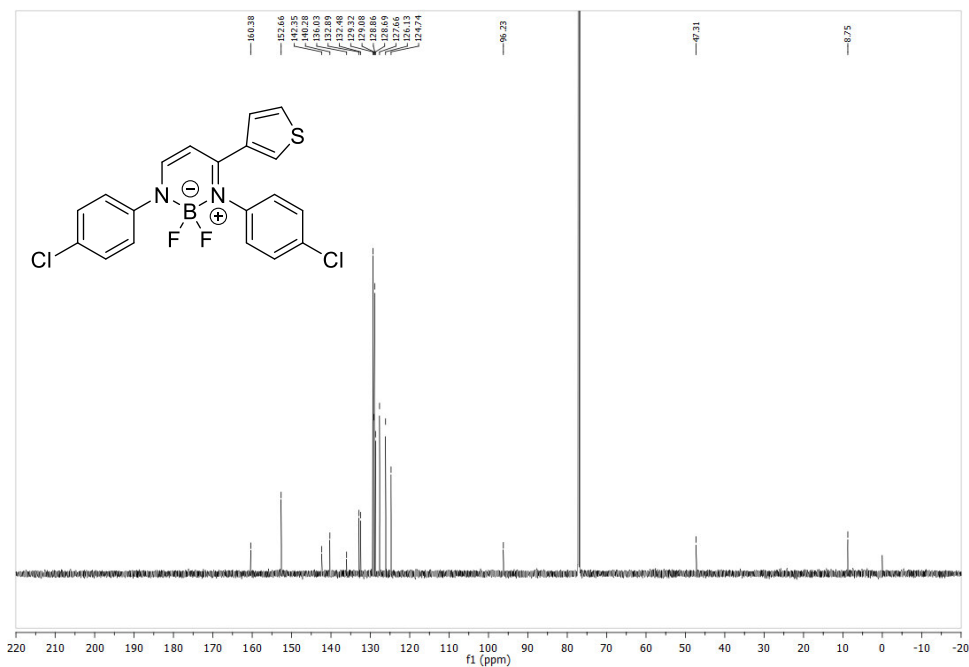
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



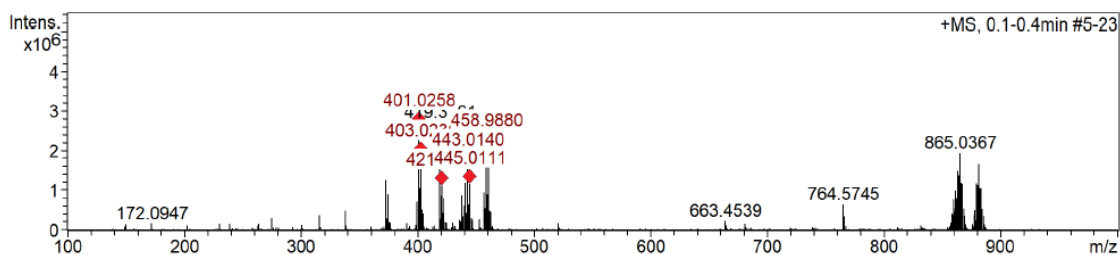
1,3-bis(4-clorofenil)-2,2-difluoro-4-(tiofen-3-il)-1,2-dihidro-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -diazaborinina (7h): sólido amarillo, p.f.= 208-210 °C, 96% rendimiento; ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.61 (s, 1H), 7.44 – 7.31 (m, 5H), 7.22 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.16 (dd, $J = 5.0, 3.0$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 5.66 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3) δ 160.38, 152.66, 142.35, 140.28, 136.03, 132.89, 132.48, 129.32, 129.08, 128.86, 128.69, 127.66, 126.13, 124.74, 96.23. HRMS (ESI+): calcd para $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BCl}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{NaS}^+ [\text{M}+\text{Na}]^+$, 443.0130. Encontrado, 443.0140.



CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



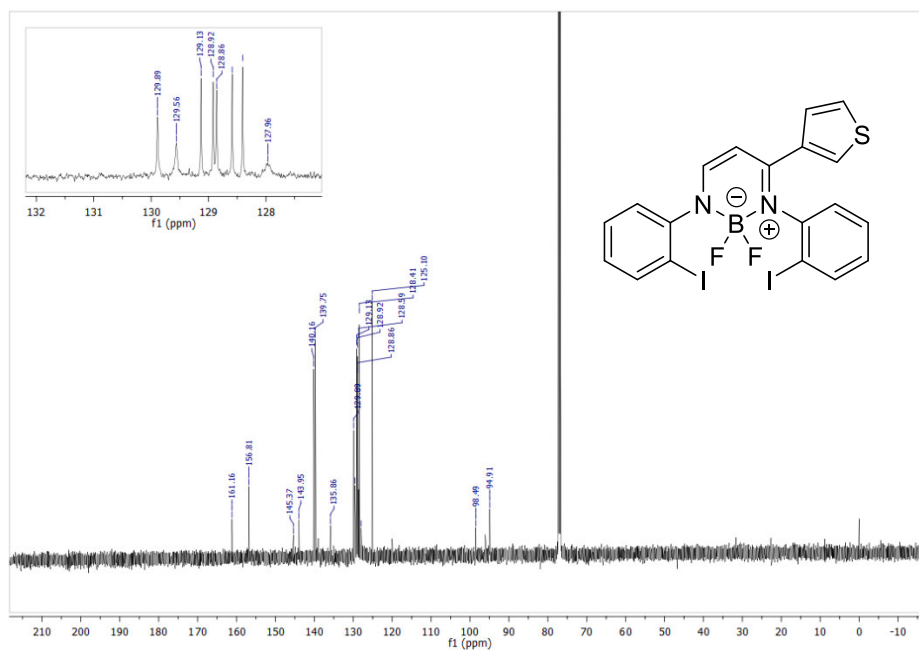
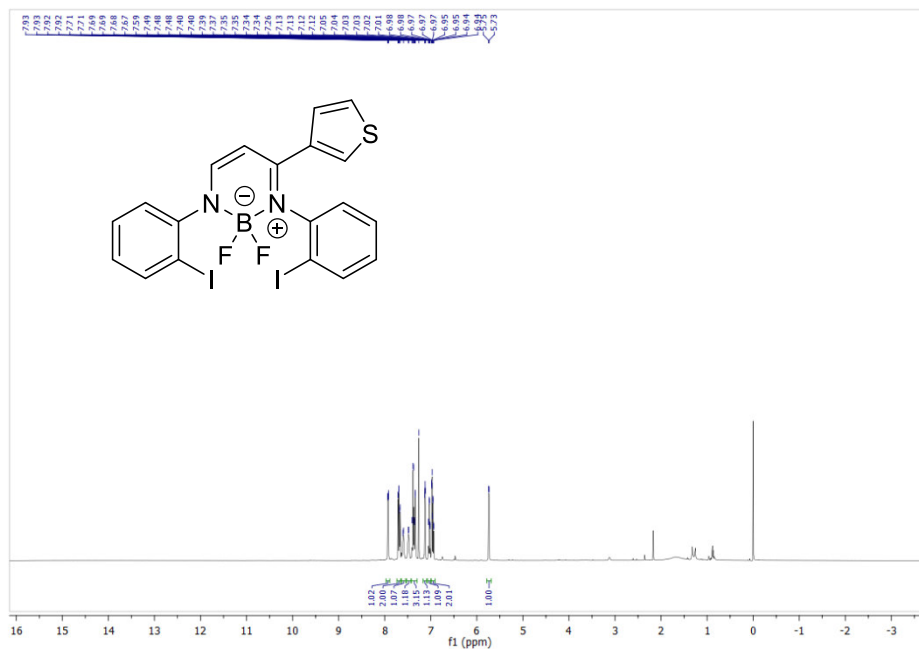
+MS, 0.1-0.4min #5-23



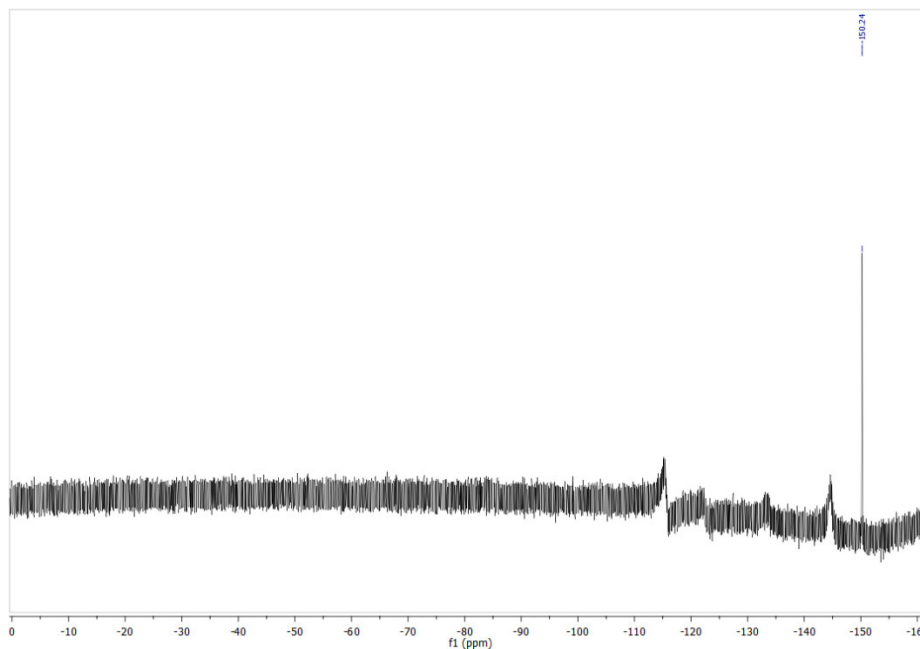
2,2-difluoro-1,3-bis(2-iodofenil)-4-(tiofen-3-il)-1,2-dihidro-1,3 λ^4 ,2 λ^4 -diazaborinina (7i):

sólido amarillo, p.f.= 215-217 °C, 85% rendimiento ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.93 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.68 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 6.6 Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.38 (q, J = 7.9 Hz, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.03 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.01 – 6.93 (m, J = 15.5, 6.6 Hz, 2H), 5.74 (d, J = 6.1 Hz, 1H); ^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ -150.24; ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 161.16, 156.81, 145.37, 143.95, 140.16, 139.75, 135.86, 129.89, 129.56, 129.13, 128.92, 128.86, 128.59, 128.41, 127.96, 125.10, 98.49, 94.91. HRMS (ESI+): calcd para $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{I}_2\text{KN}_2\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{K}]^+$, 642.8582. Encontrado, 642.8603.

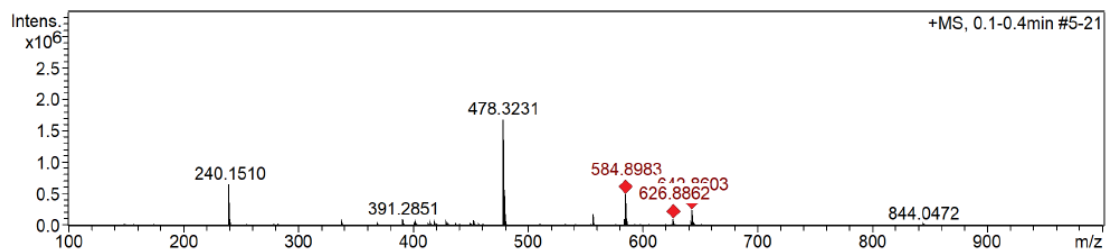
CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



CAPÍTULO II. SÍNTESIS DE DIAZABORININAS UTILIZANDO COMO PLATAFORMA CARBENOS DE FISCHER



+MS, 0.1-0.4min #5-21



3. Espectros de absorción y emisión de diazaborininas

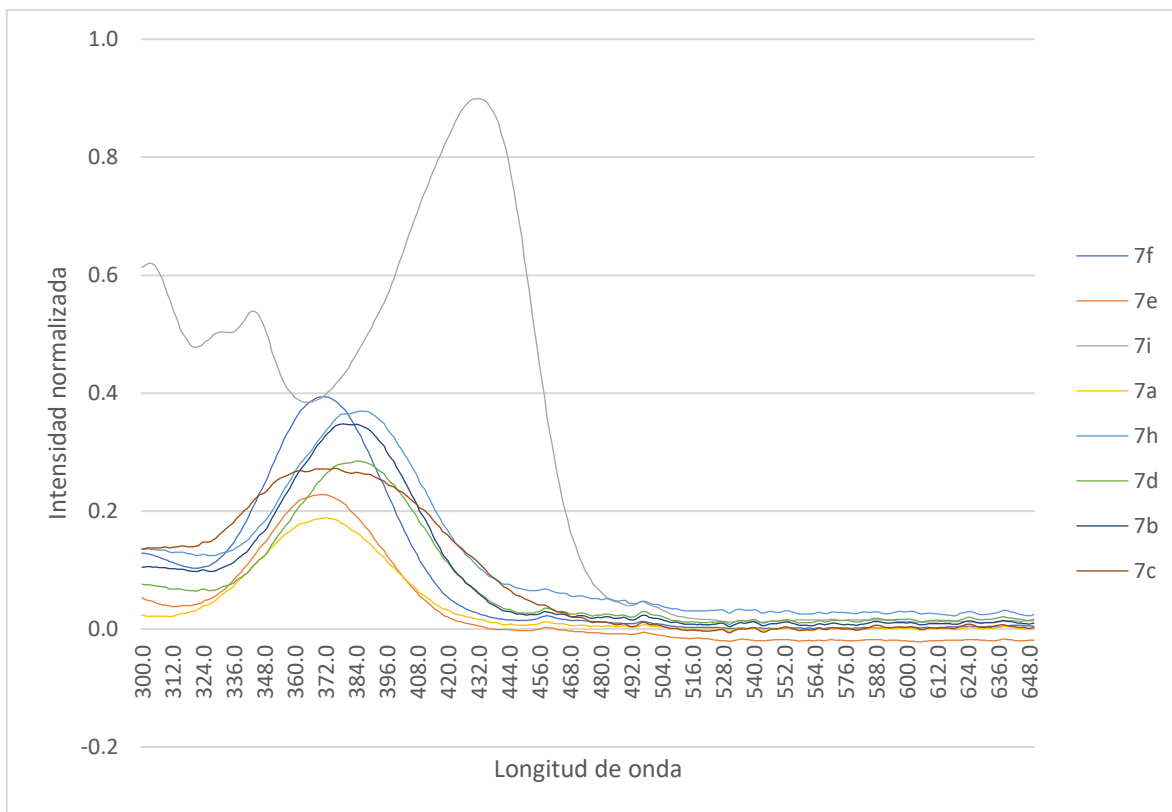


Figura 54. Espectros de absorción de las diazaborininas

ANEXOS

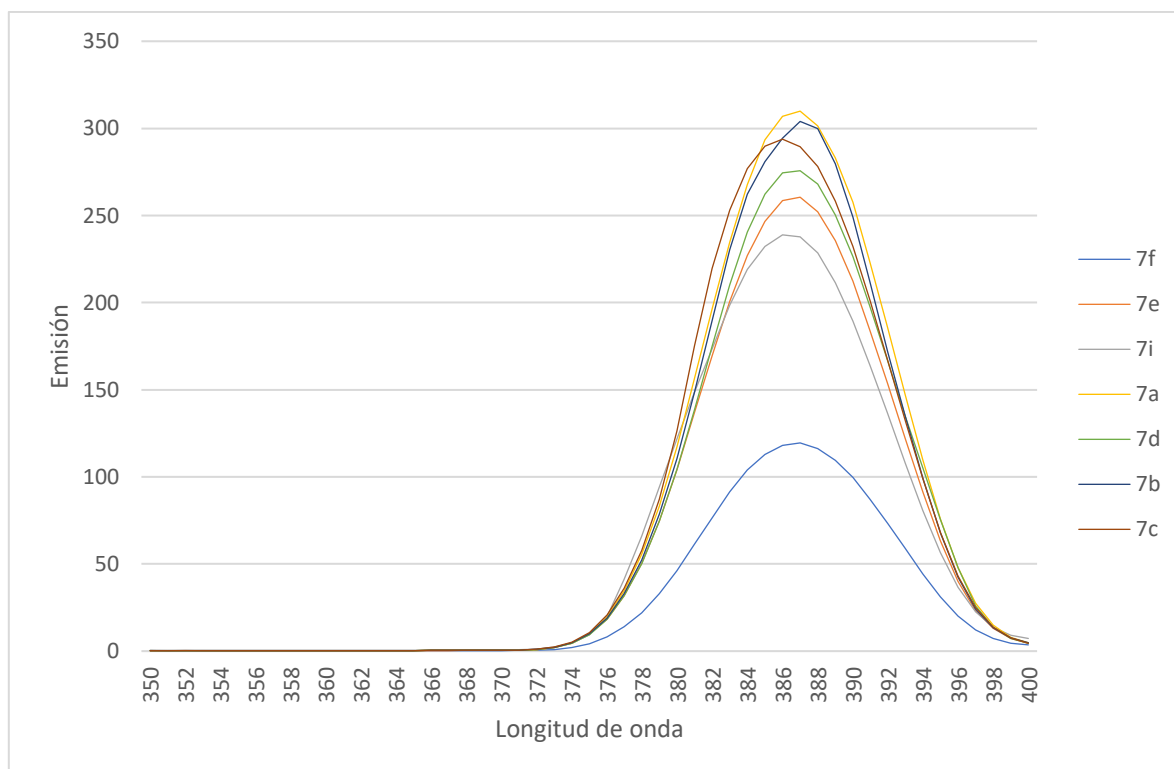
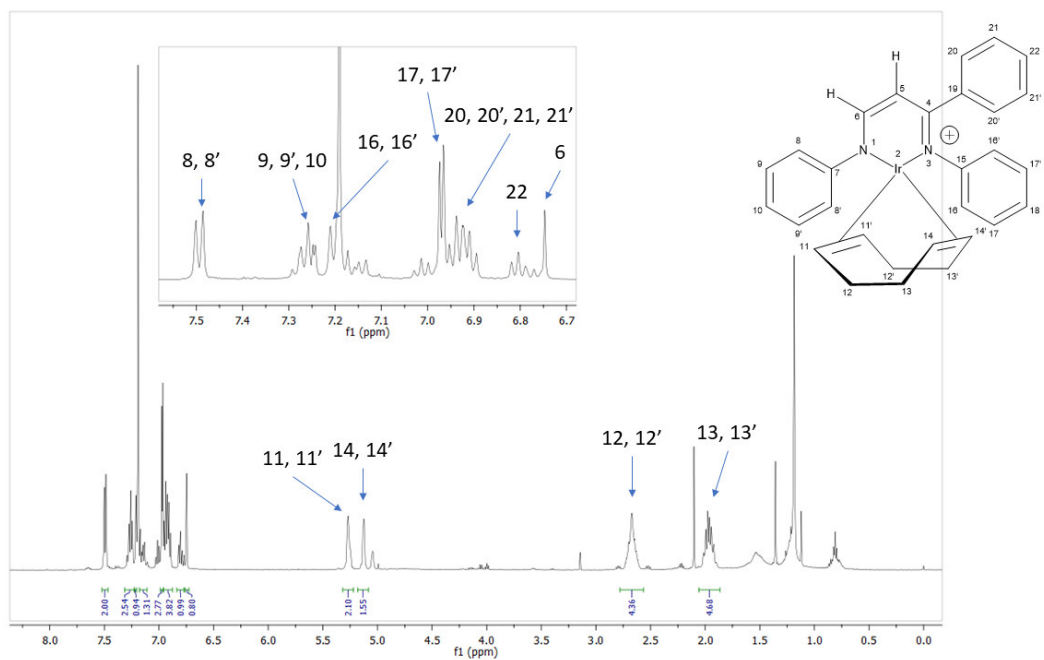
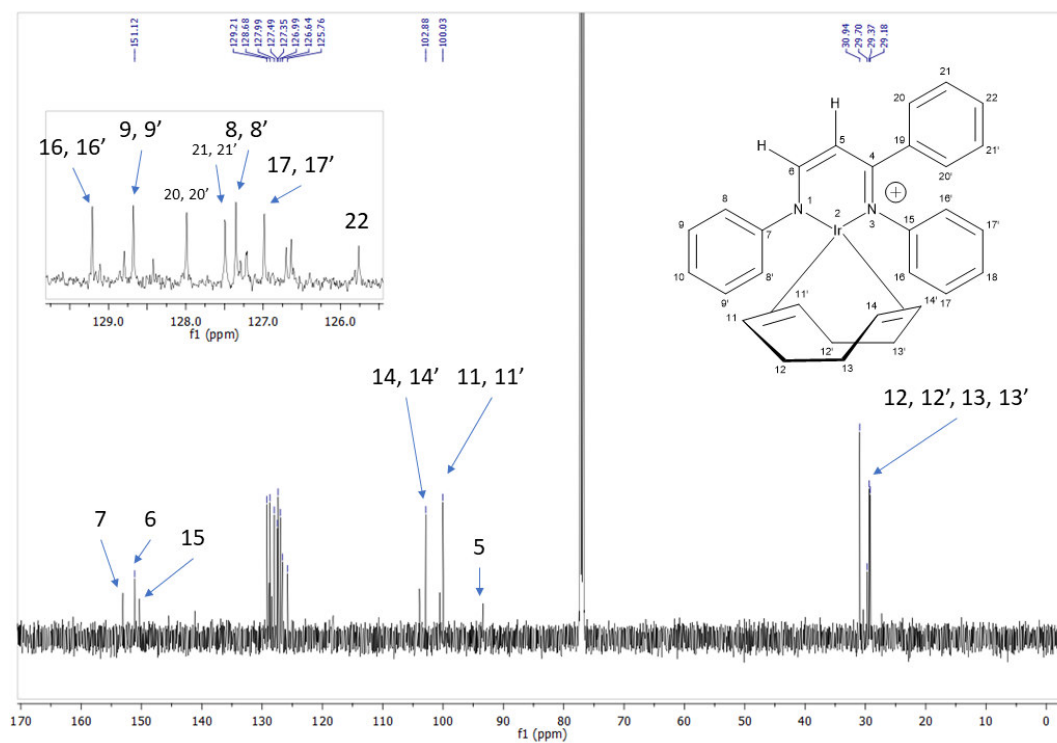


Figura 55. Espectros de emisión diazaborininas

4. Síntesis de compuestos ciclometalados de iridio

Figura 56. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8a**Figura 57. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de **8a**

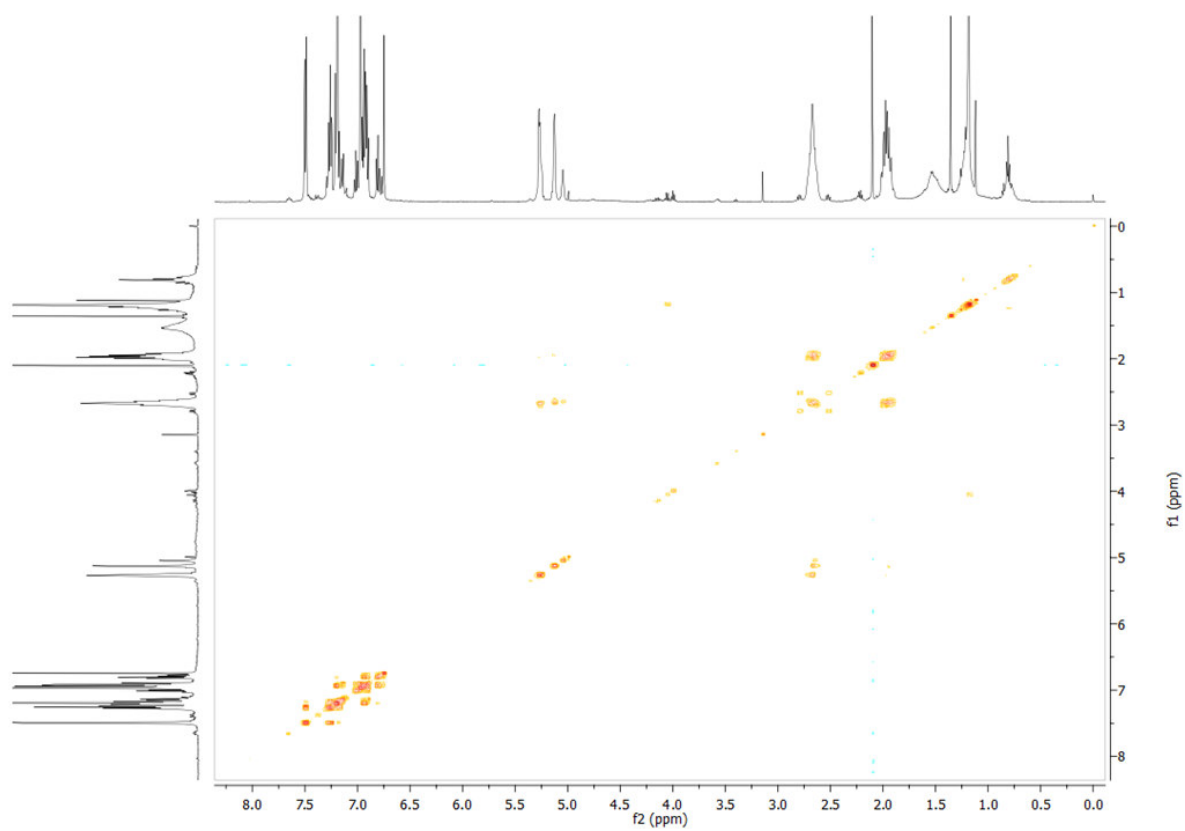


Figura 58. Espectro de COSY, CDCl_3 , 500 MHz de **8a**

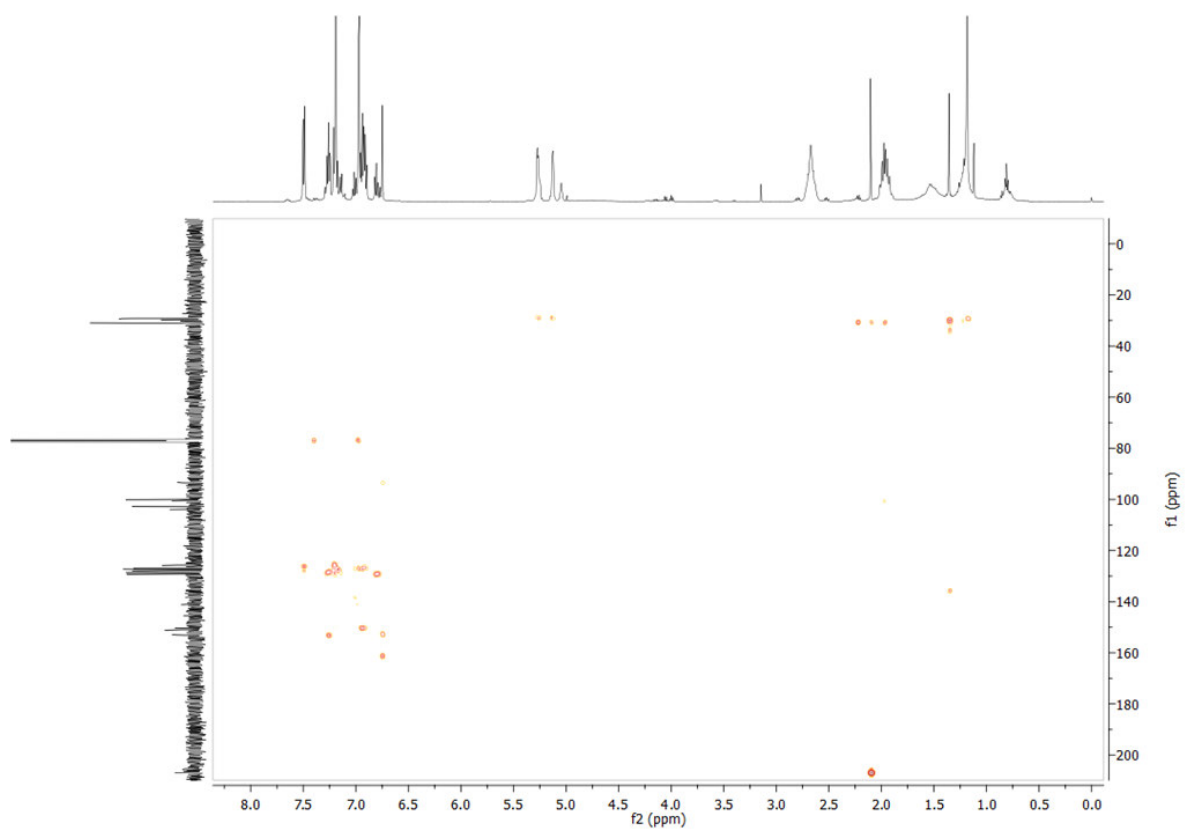


Figura 59. Espectro de HMBC, CDCl_3 , 500 MHz de **8a**

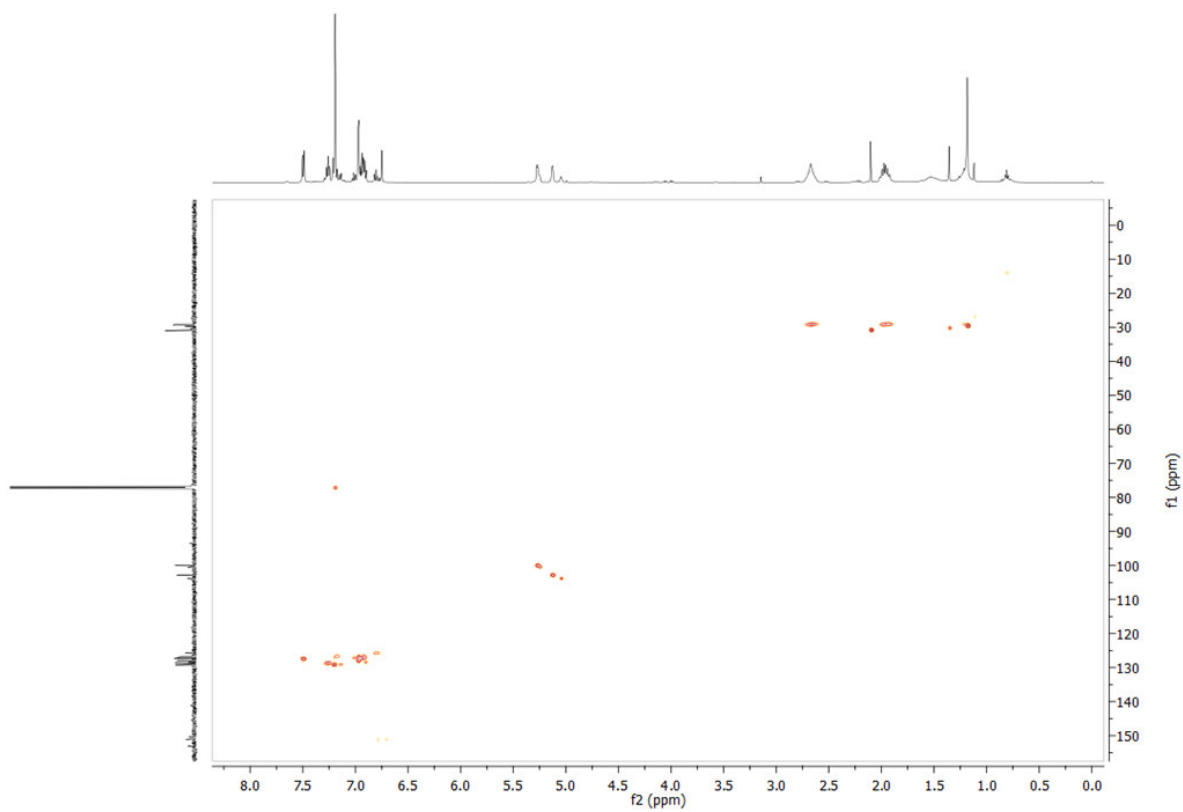


Figura 60. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8a**

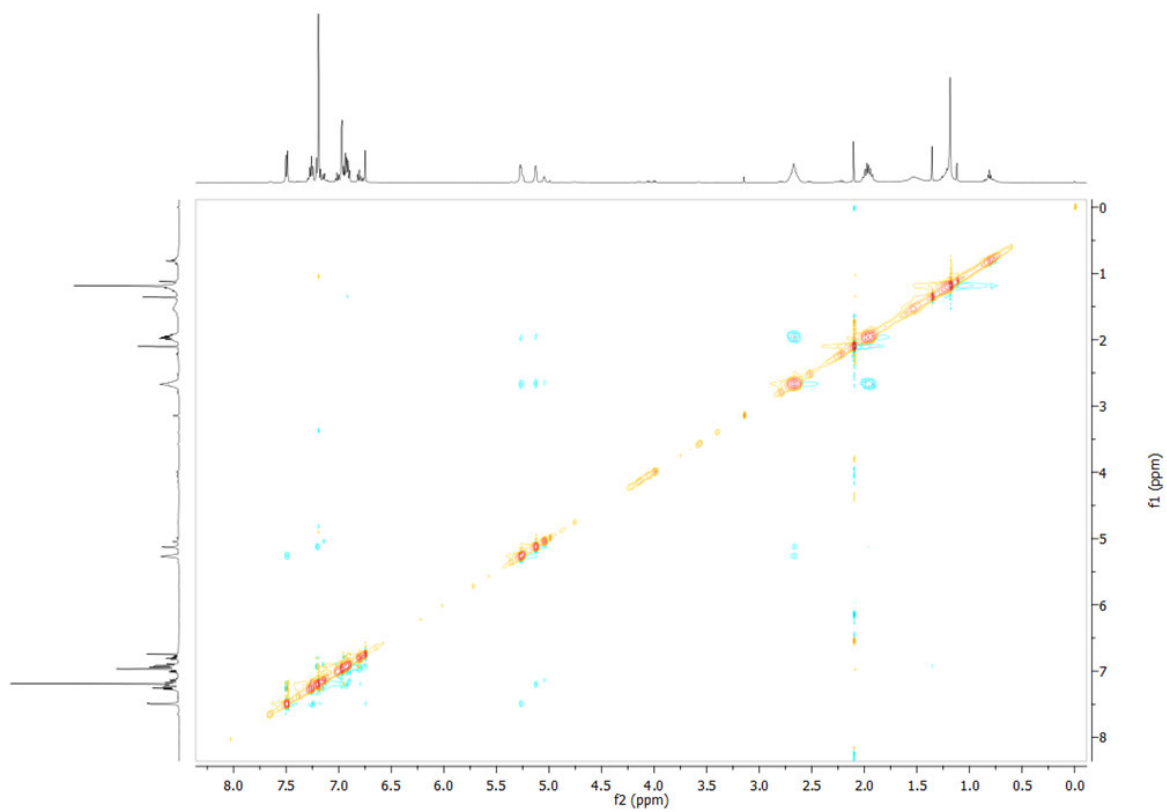


Figura 61. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de **8a**

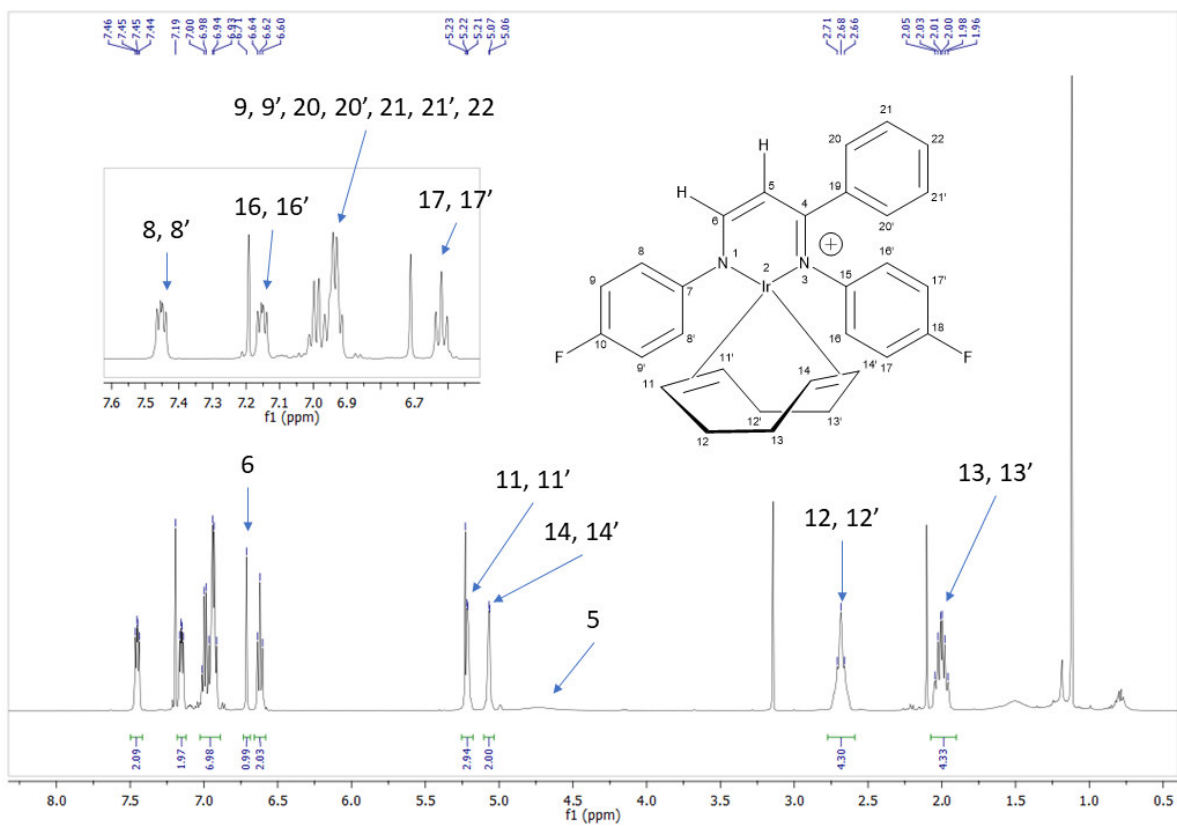


Figura 62. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8b**

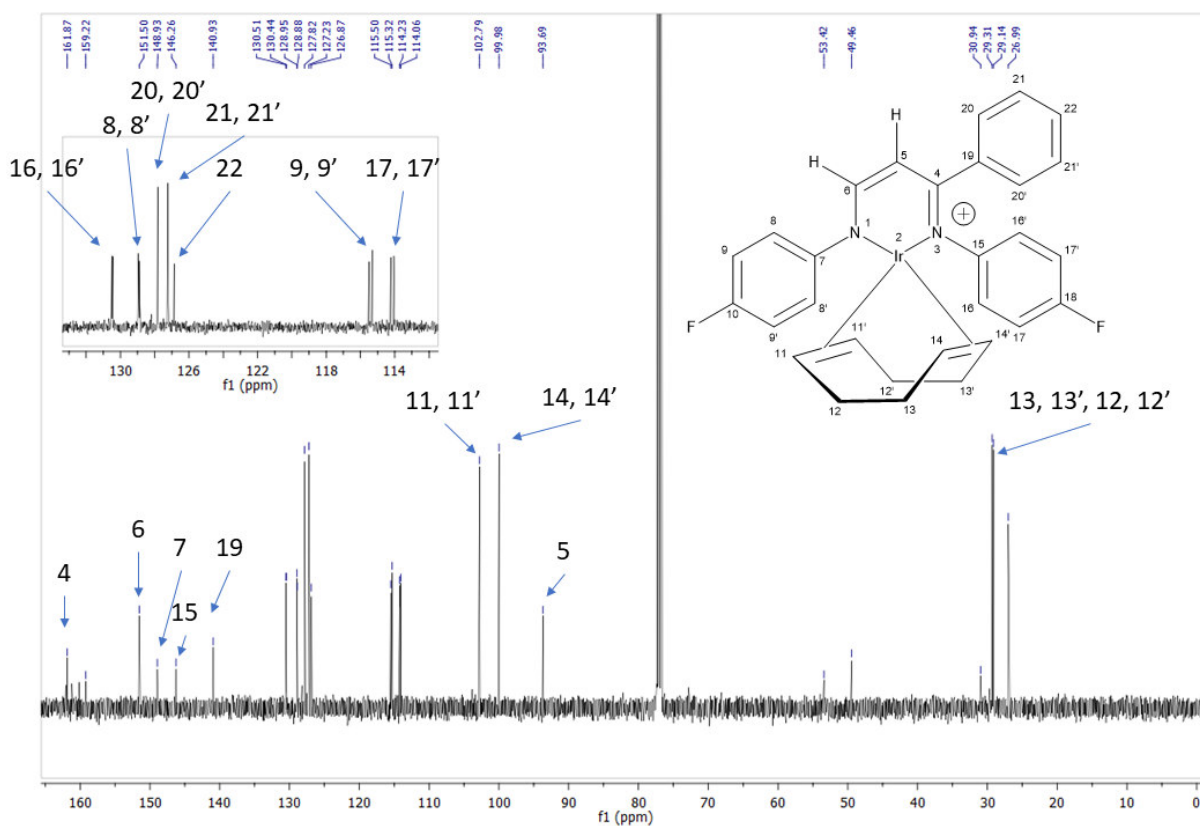


Figura 63. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de **8b**

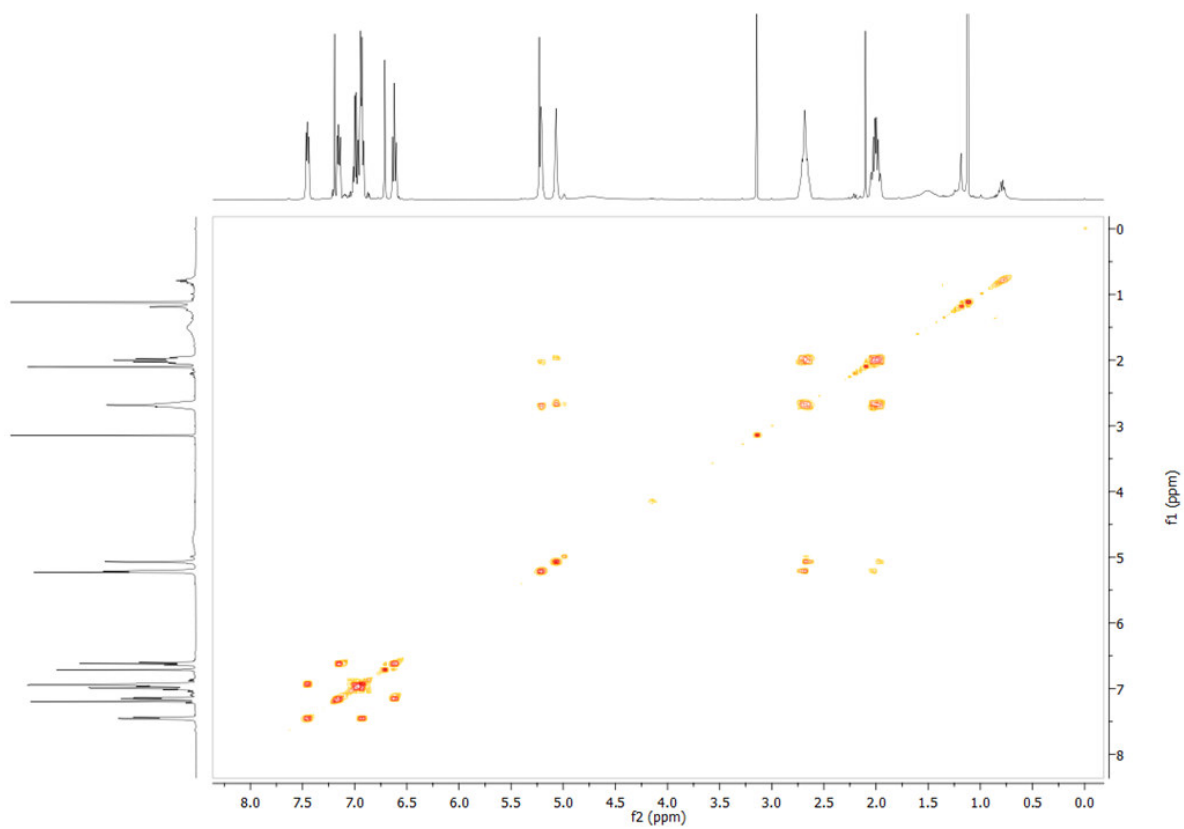


Figura 64. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8b**

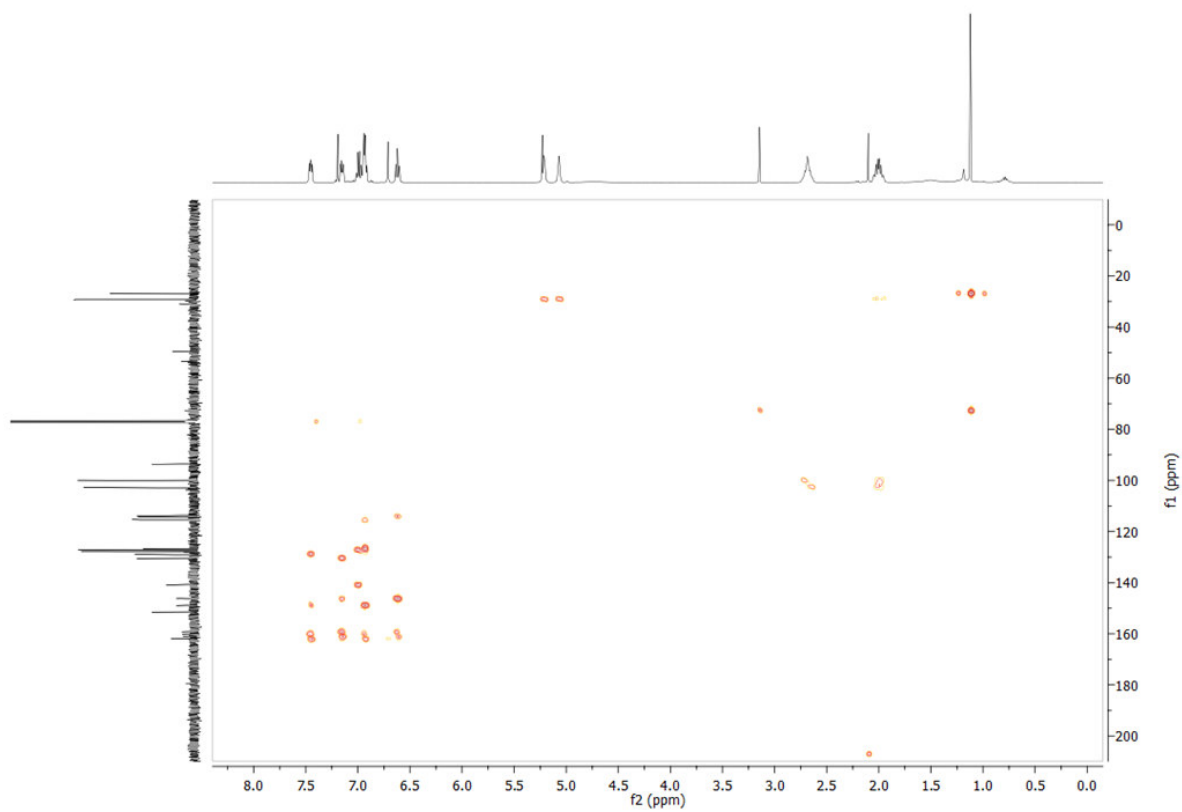


Figura 65. Espectro de HMBC, CDCl₃, 500 MHz de **8b**

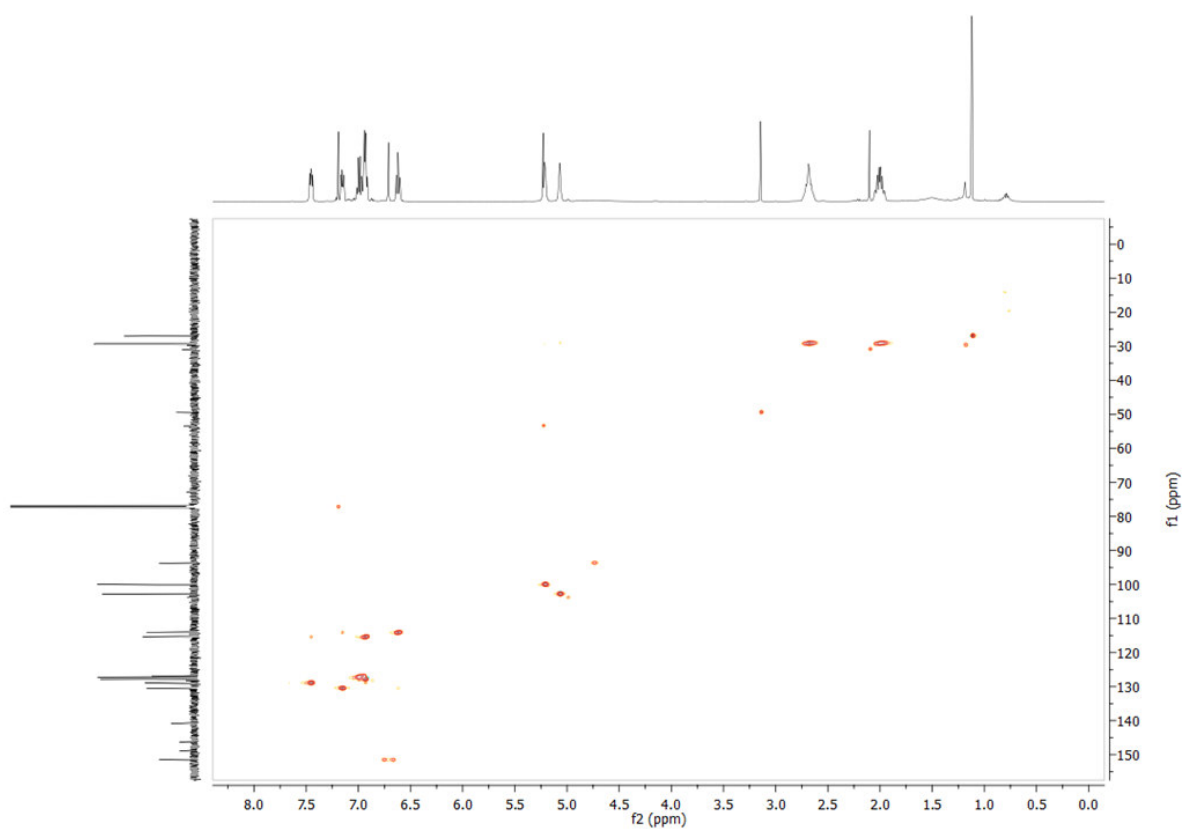


Figura 66. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8b**

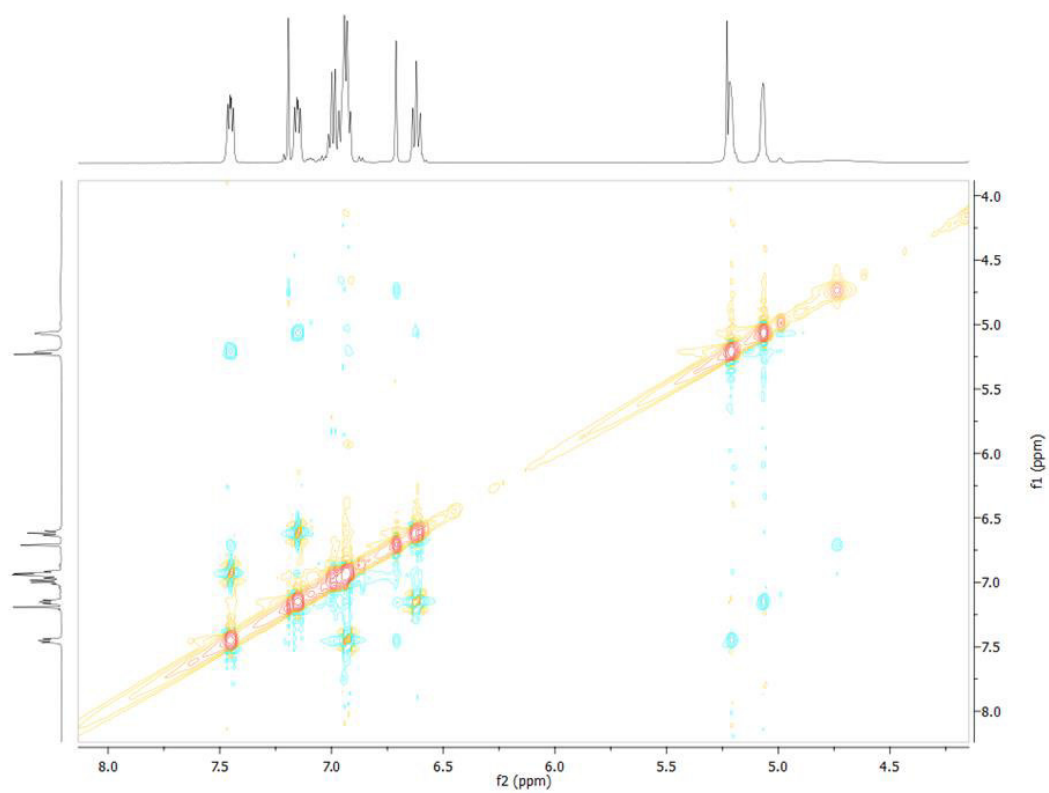


Figura 67. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de **8b**

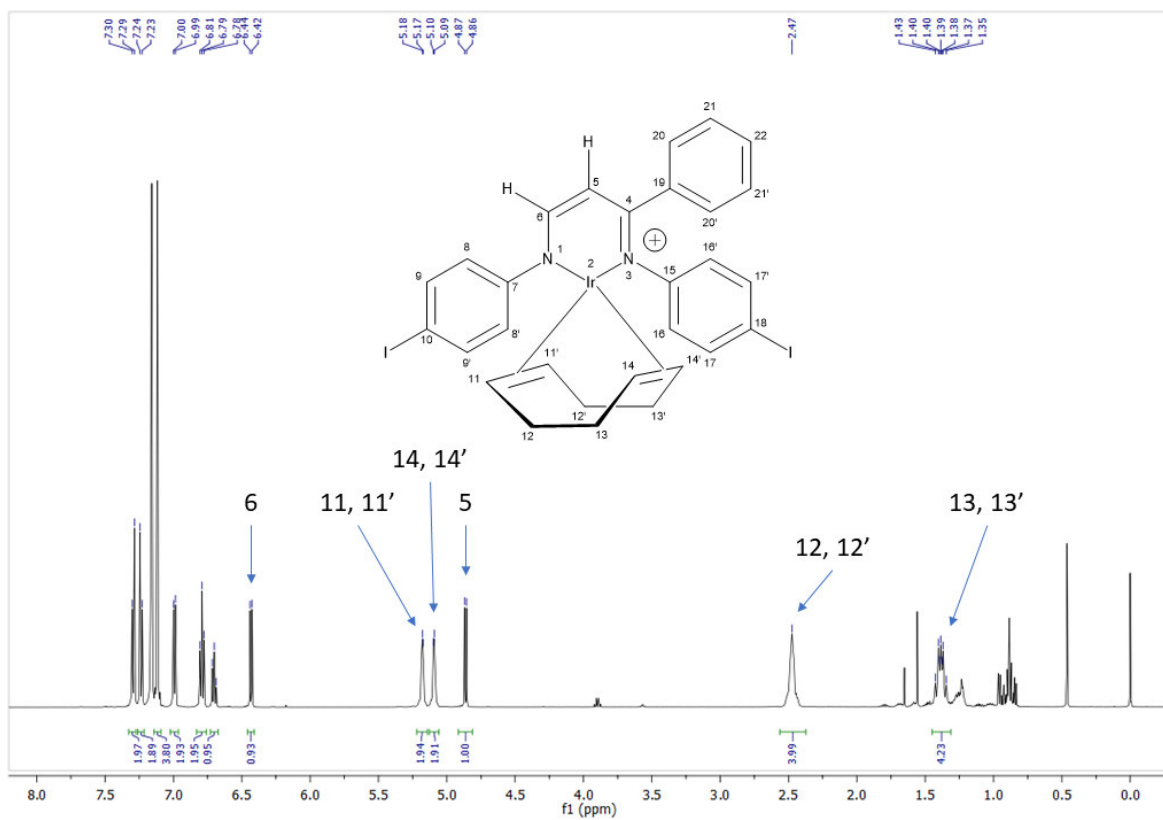


Figura 68. Espectro de ^1H RMN, C_6D_6 , 500 MHz de **8c**

ANEXOS

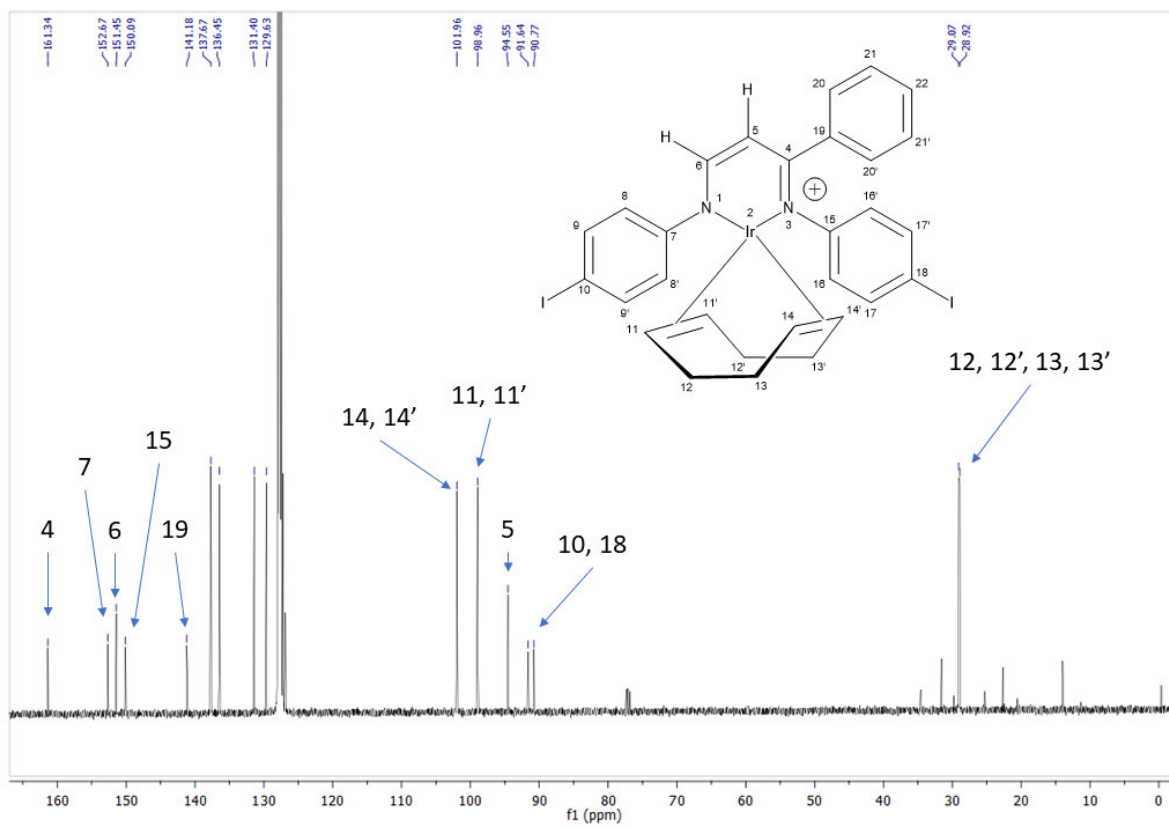


Figura 69. Espectro de ^{13}C RMN, C_6D_6 , 125 MHz de **8c**

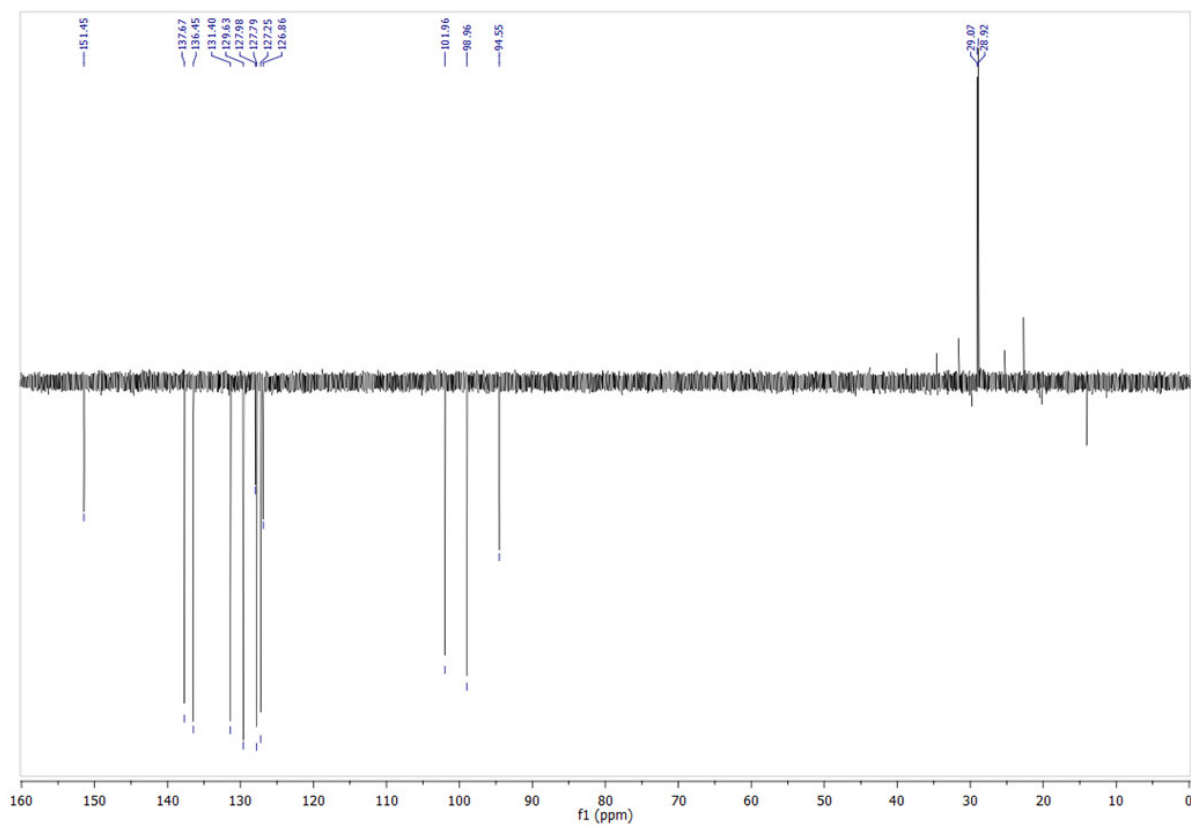


Figura 70. Espectro de DEPT, C_6D_6 , 125 MHz de **8c**

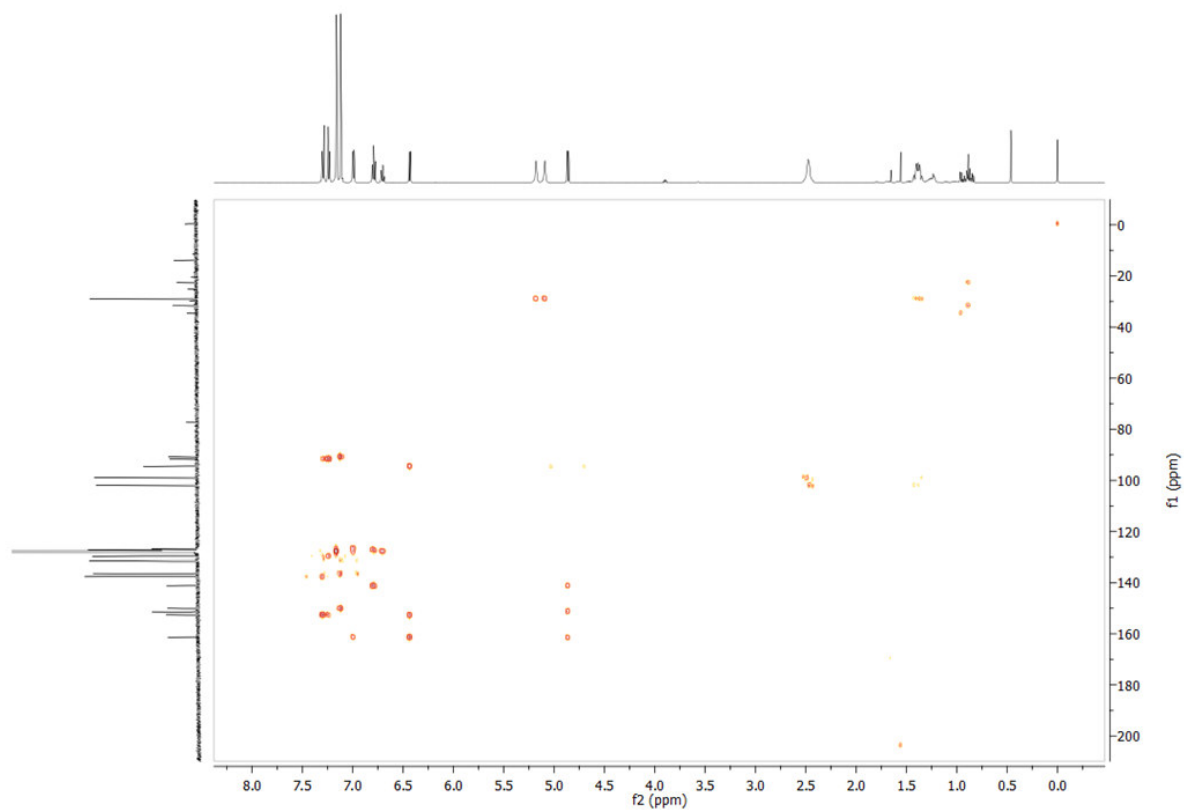


Figura 71. Espectro de HMBC, C_6D_6 , 500 MHz de **8c**

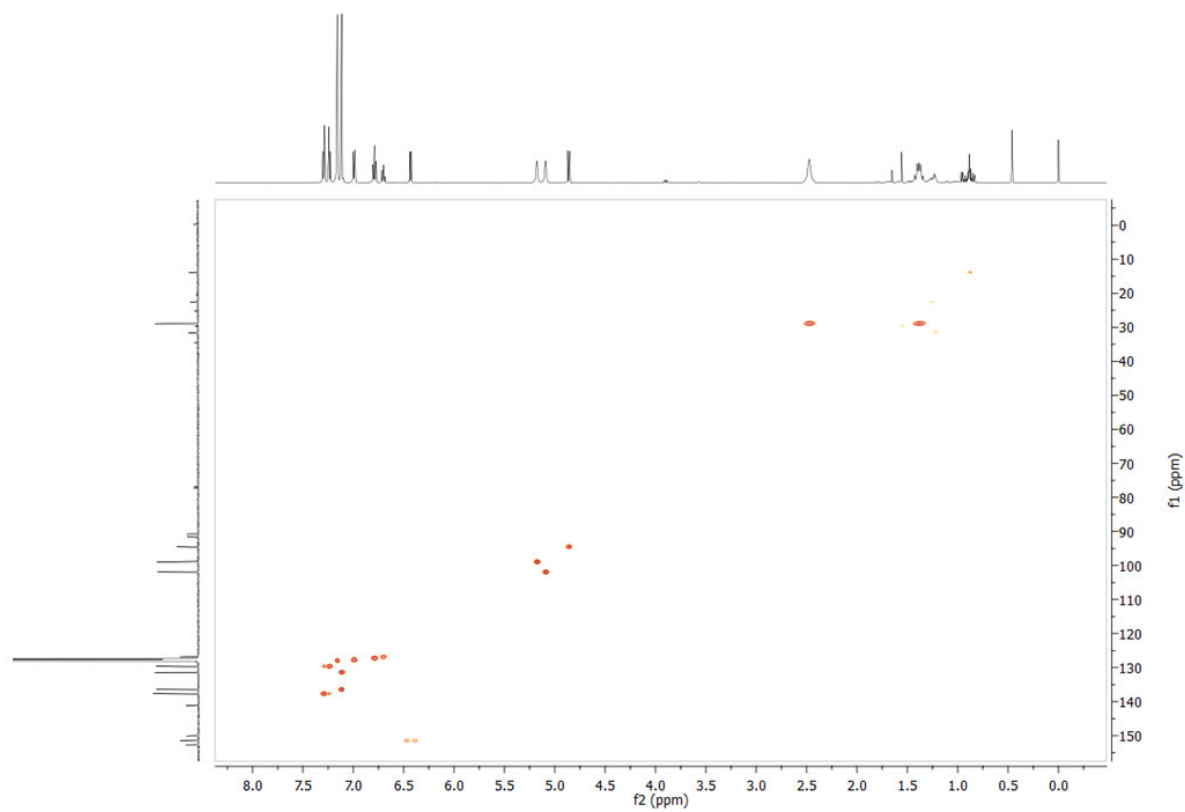


Figura 72. Espectro de HSQC, C_6D_6 , 500 MHz de **8c**

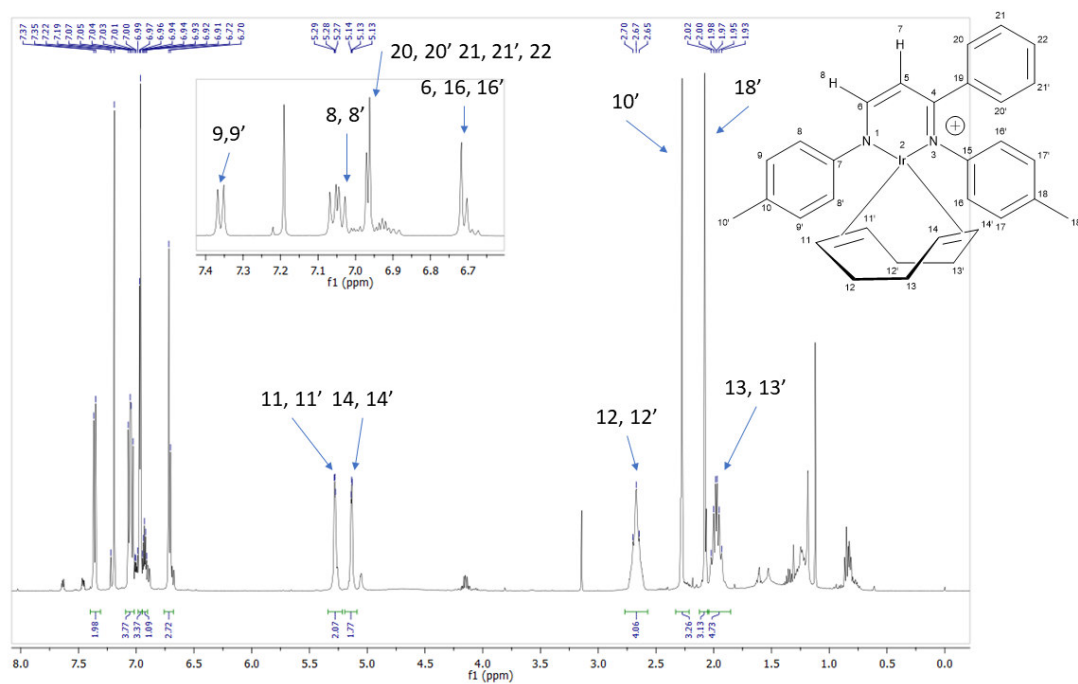


Figura 73. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8d**

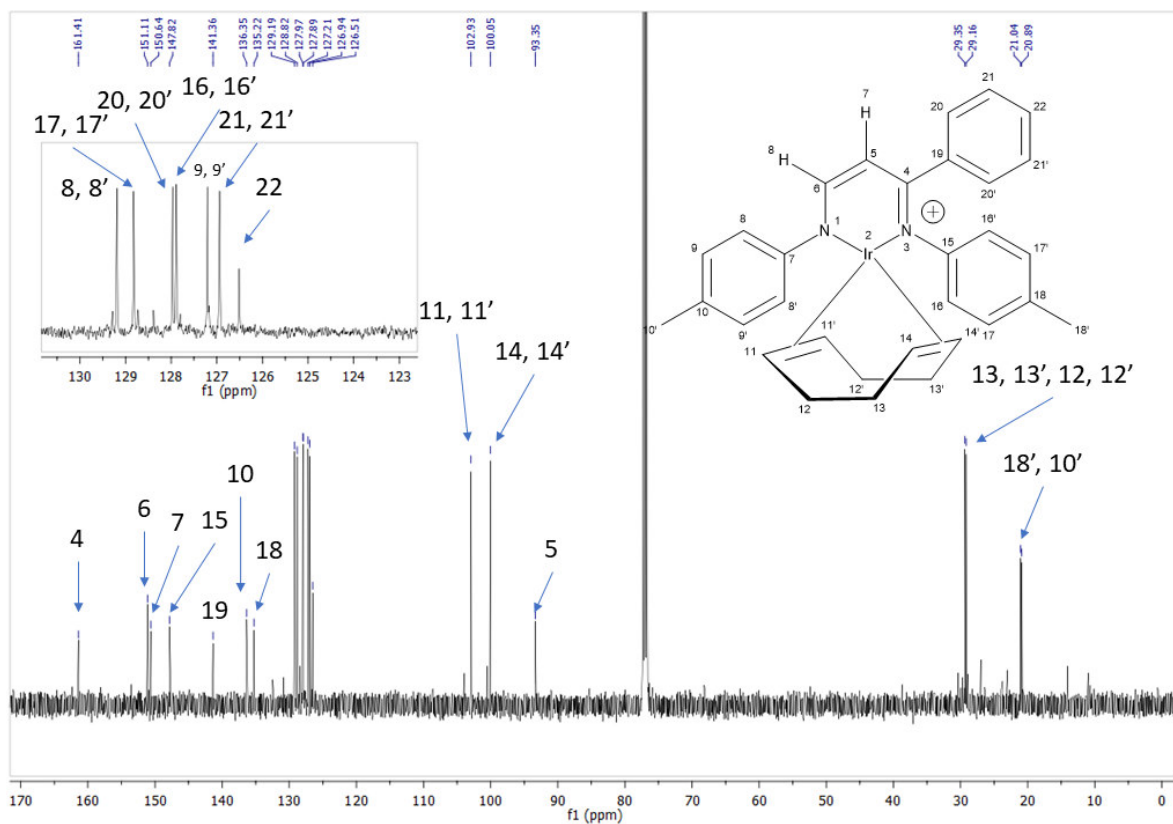


Figura 74. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de **8d**

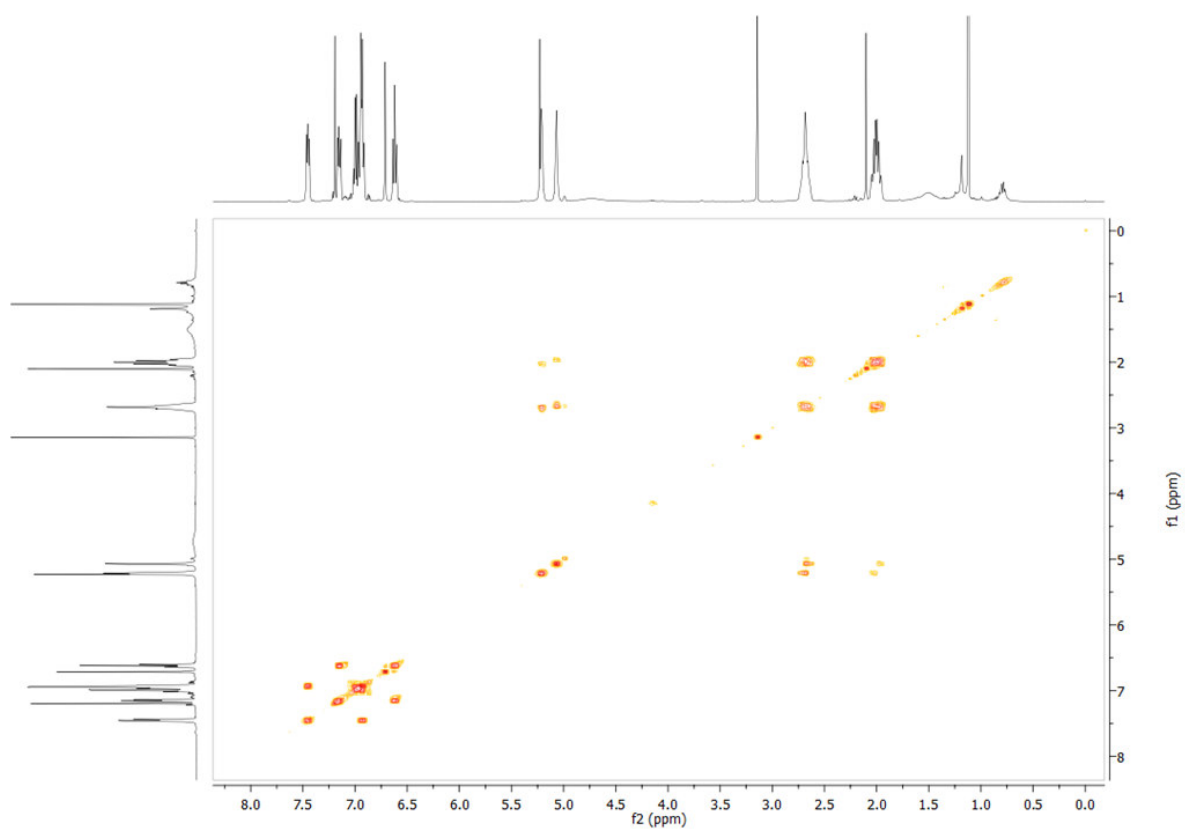


Figura 75. Espectro de COSY, CDCl₃, 500 MHz de **8d**

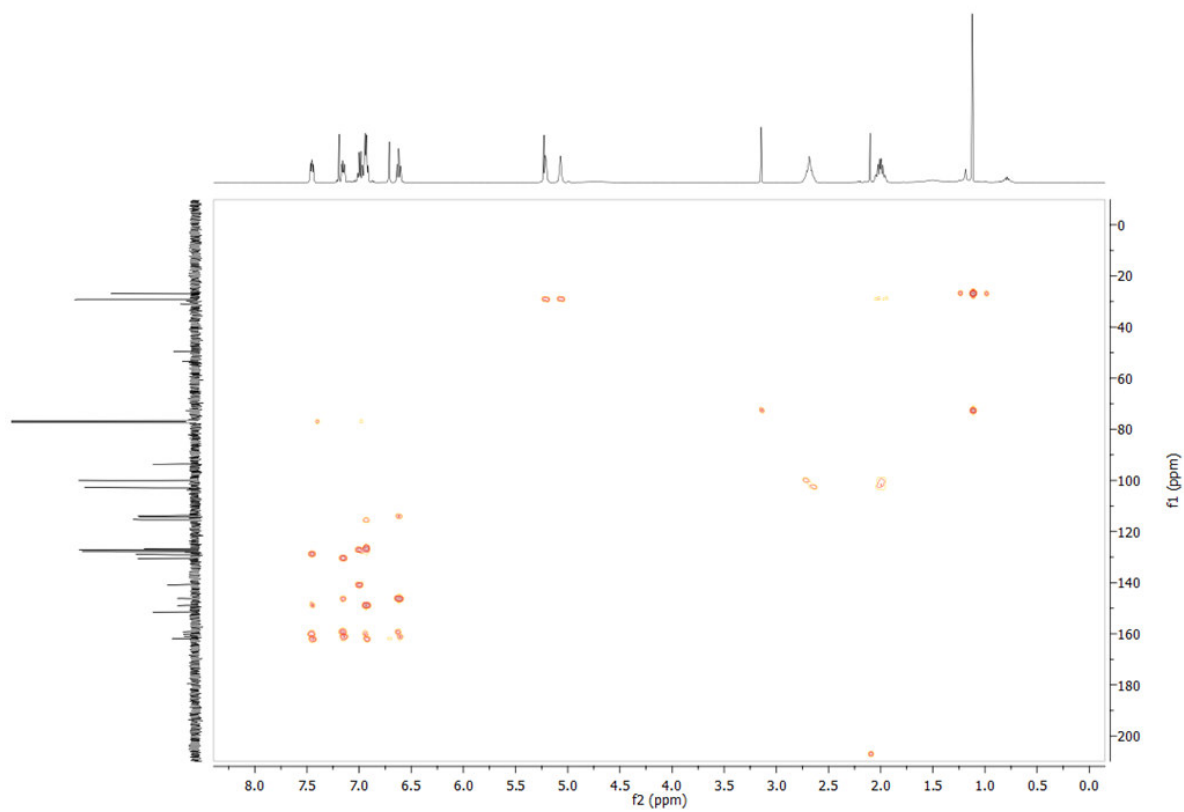


Figura 76. Espectro de HMBC, CDCl_3 , 500 MHz de **8d**

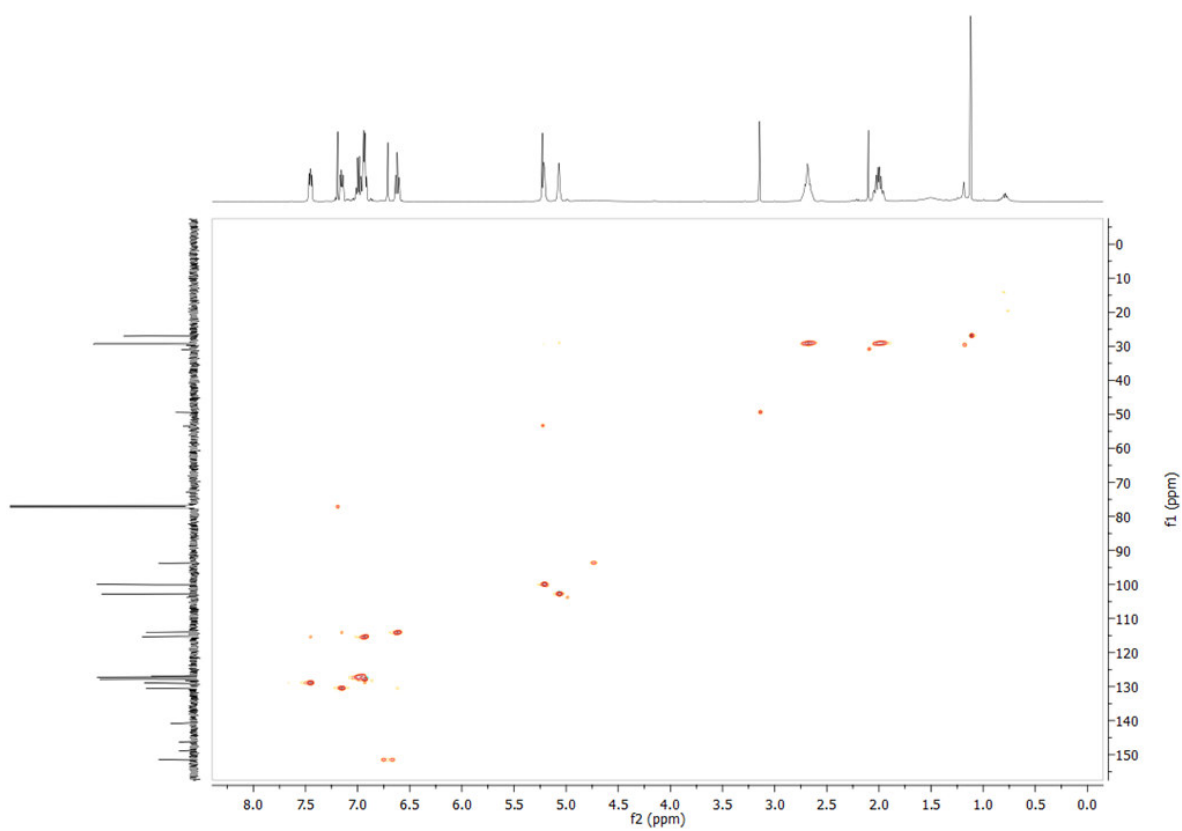


Figura 77. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8d**

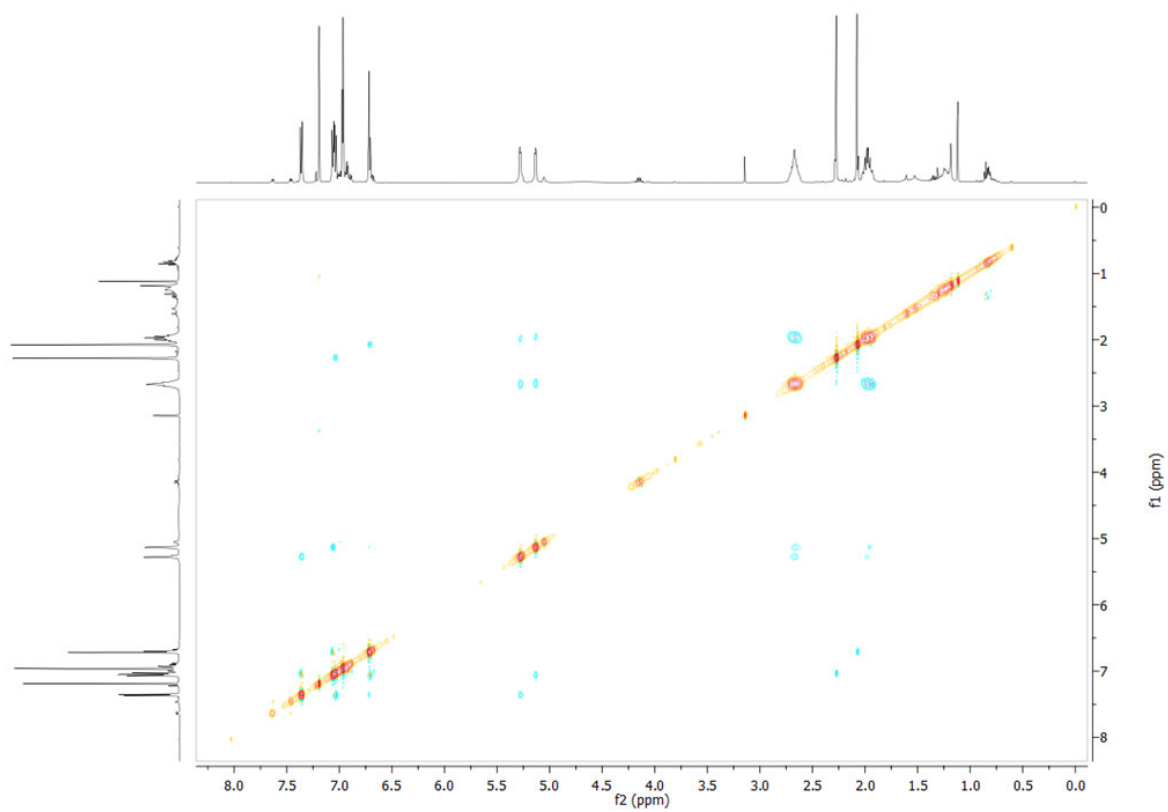


Figura 78. Espectro de NOESY, CDCl₃, 500 MHz de **8d**

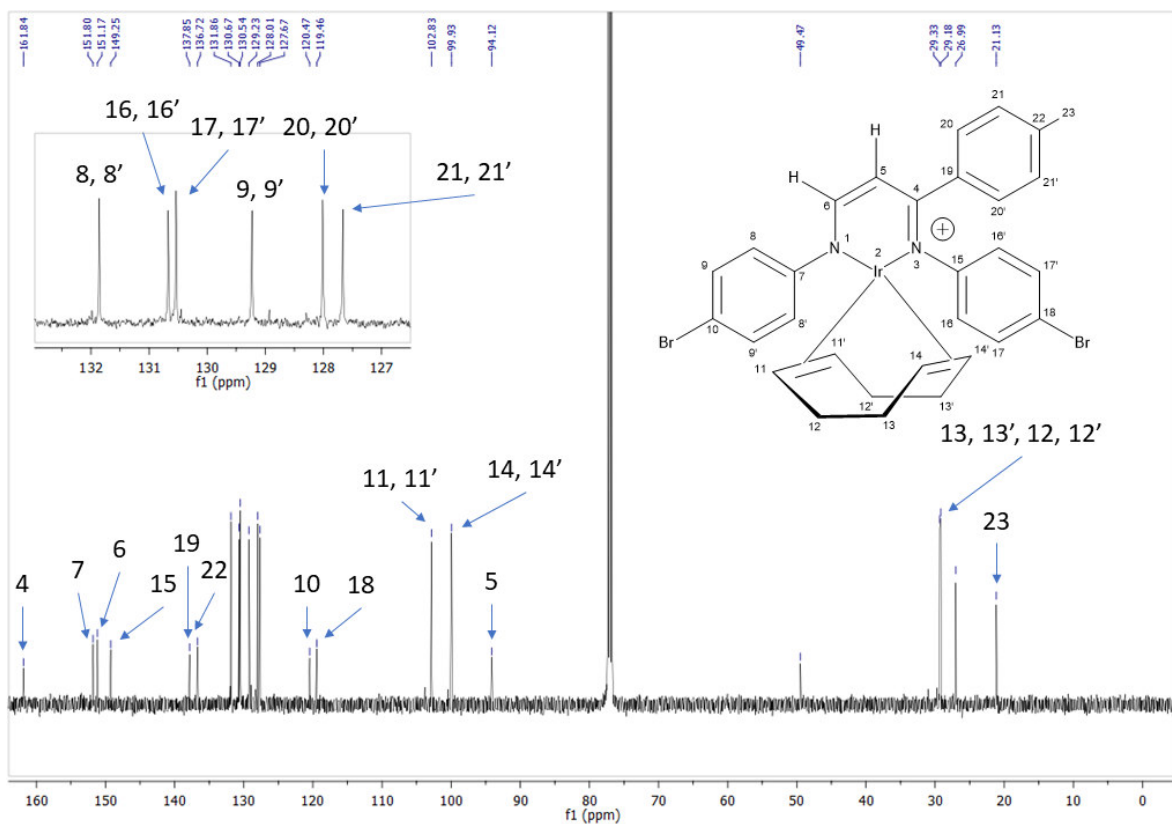


Figura 80. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de **8e**

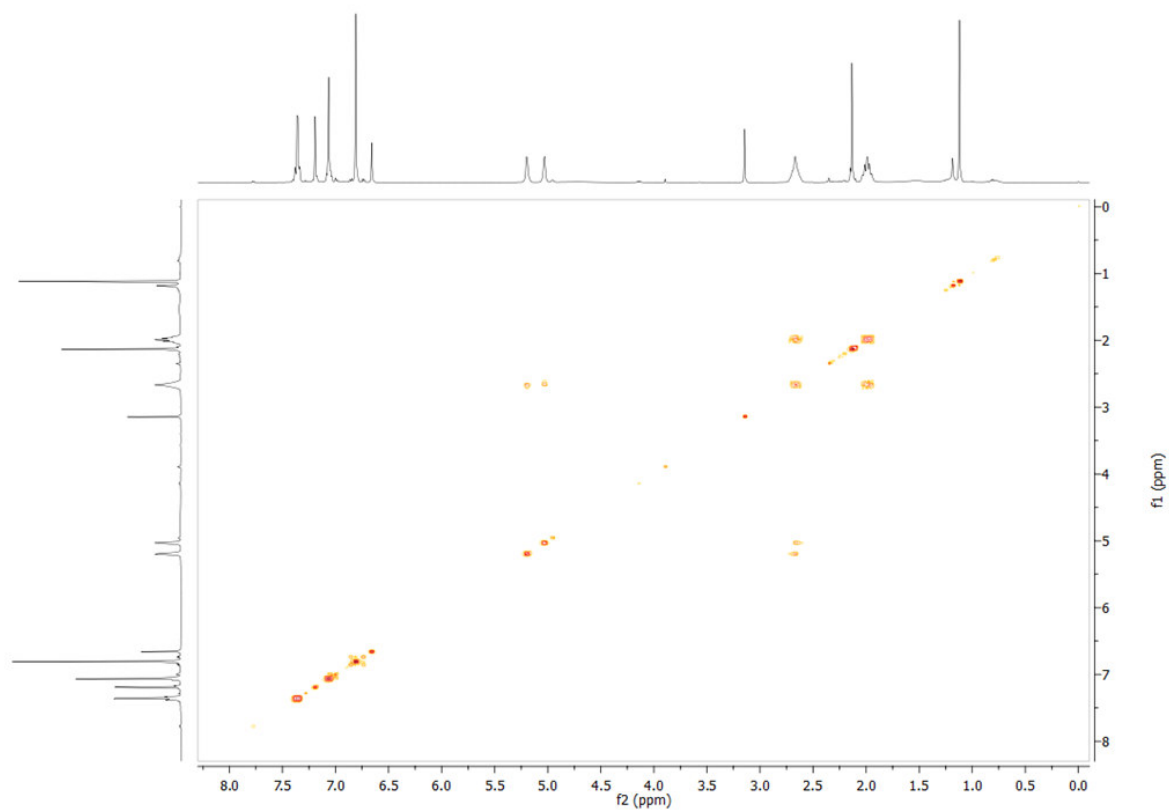


Figura 81. Espectro de COSY, CDCl_3 , 500 MHz de **8e**

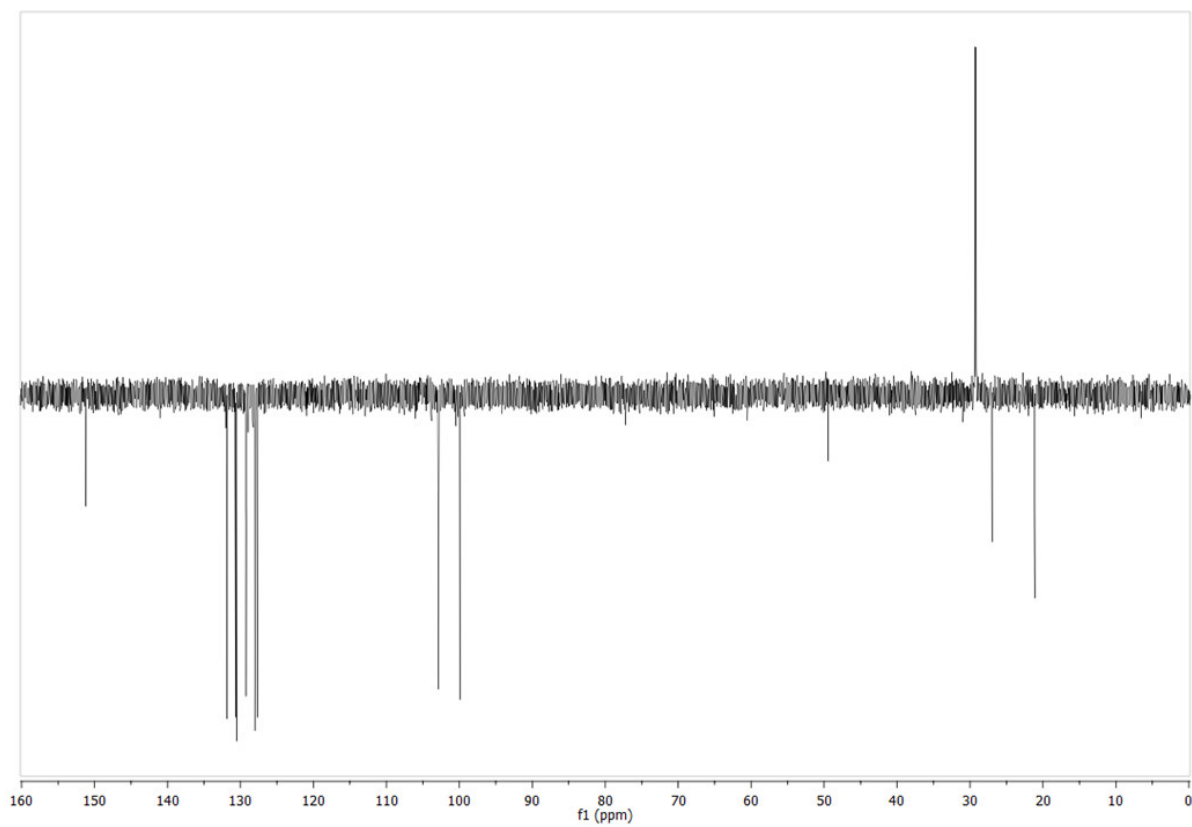


Figura 82. Espectro de DEPT, CDCl_3 , 125 MHz de **8e**

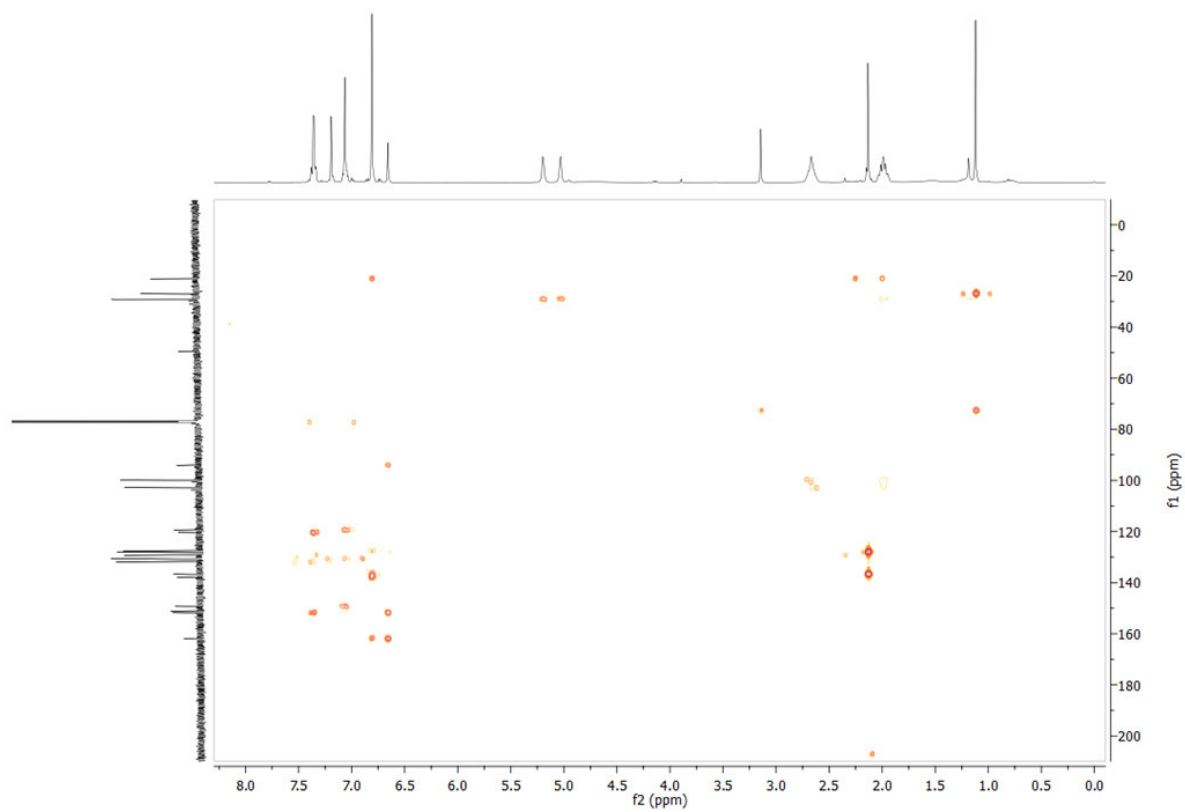


Figura 83. Espectro de HMBC, CDCl_3 , 500 MHz de **8e**

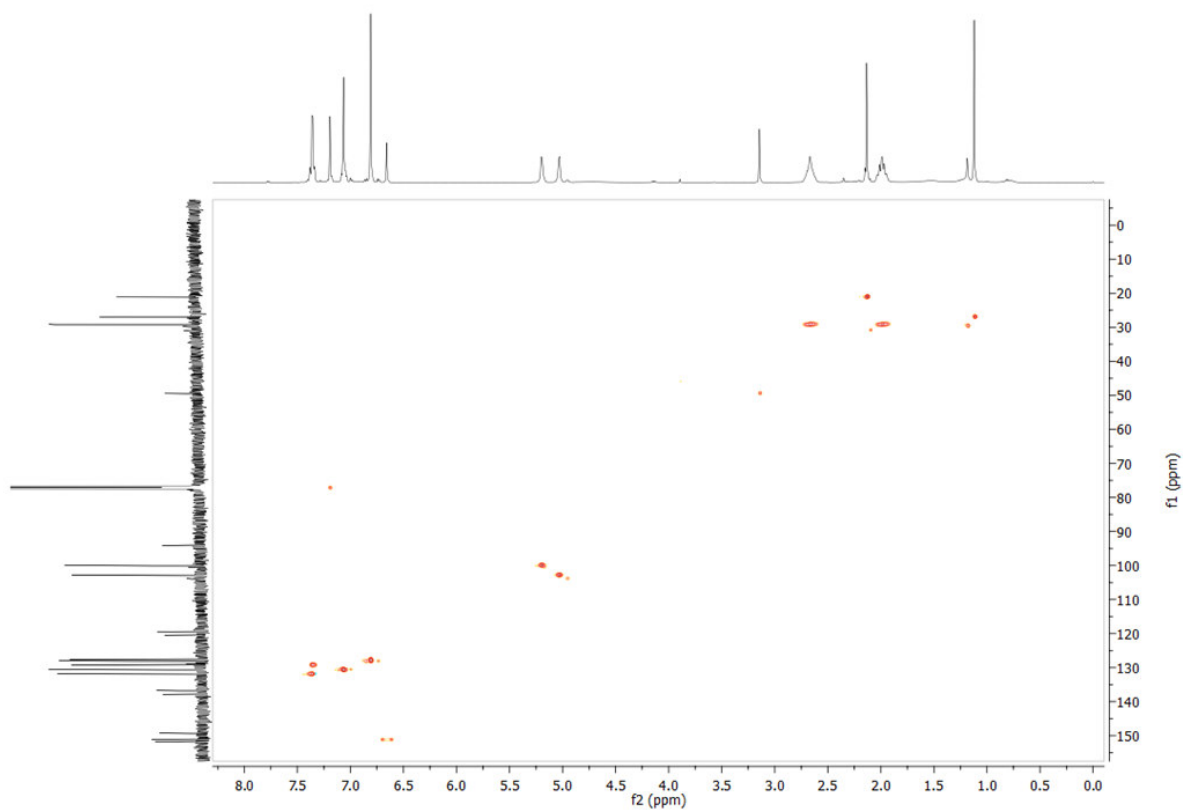


Figura 84. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8e**

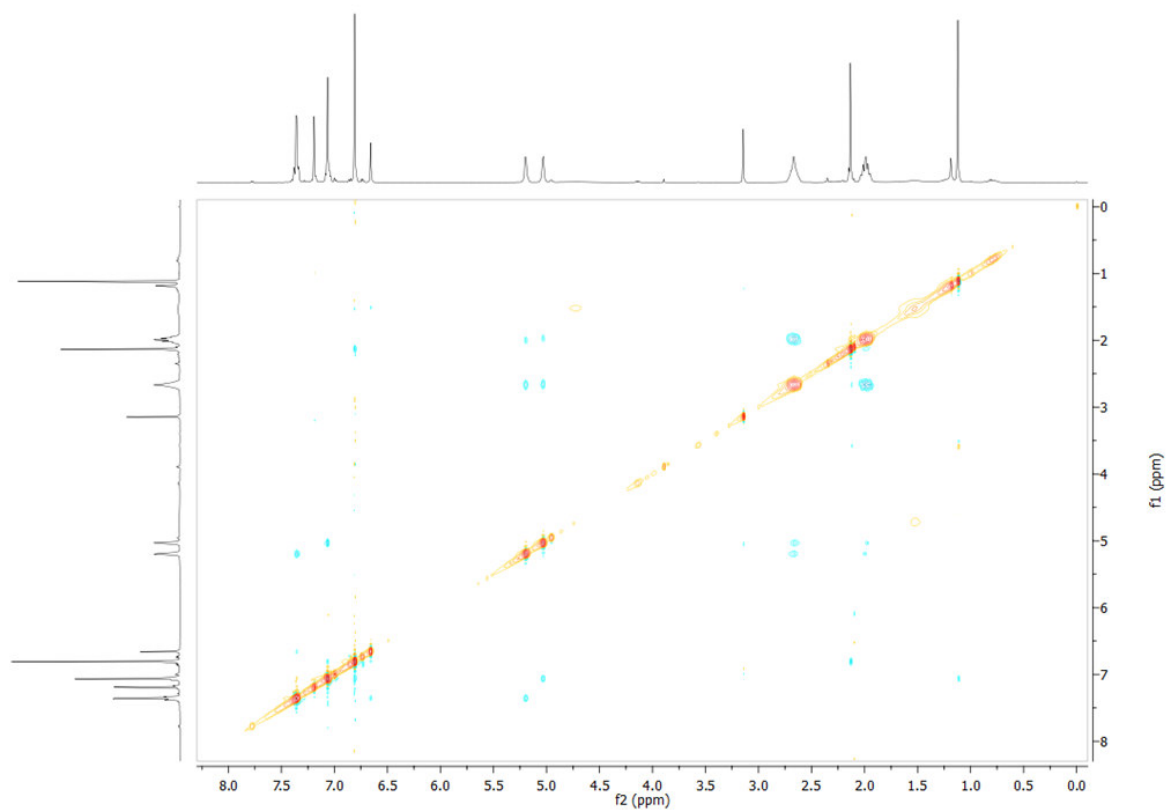


Figura 85. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de **8e**

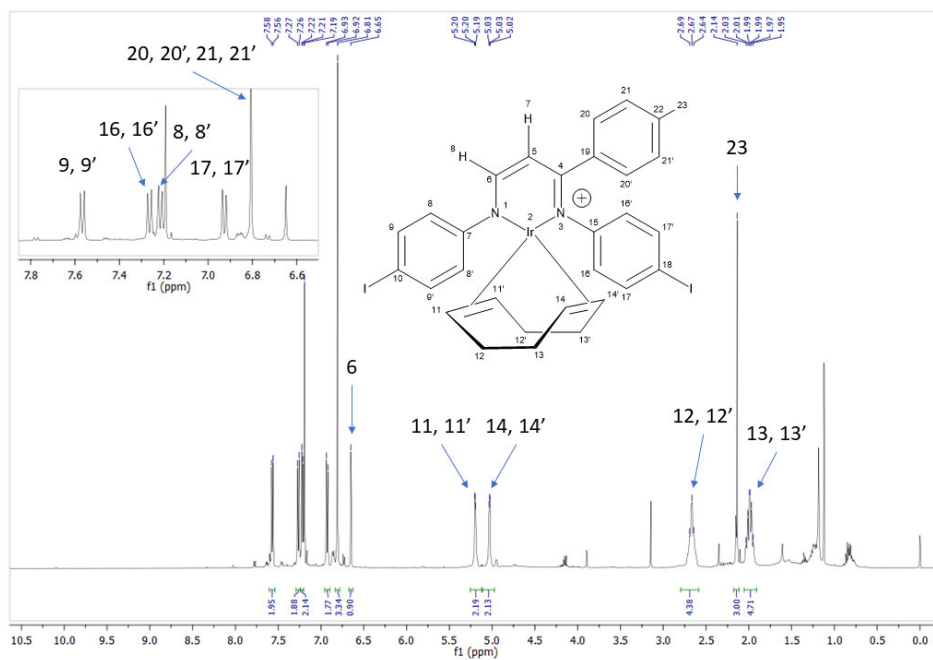


Figura 86. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8f**

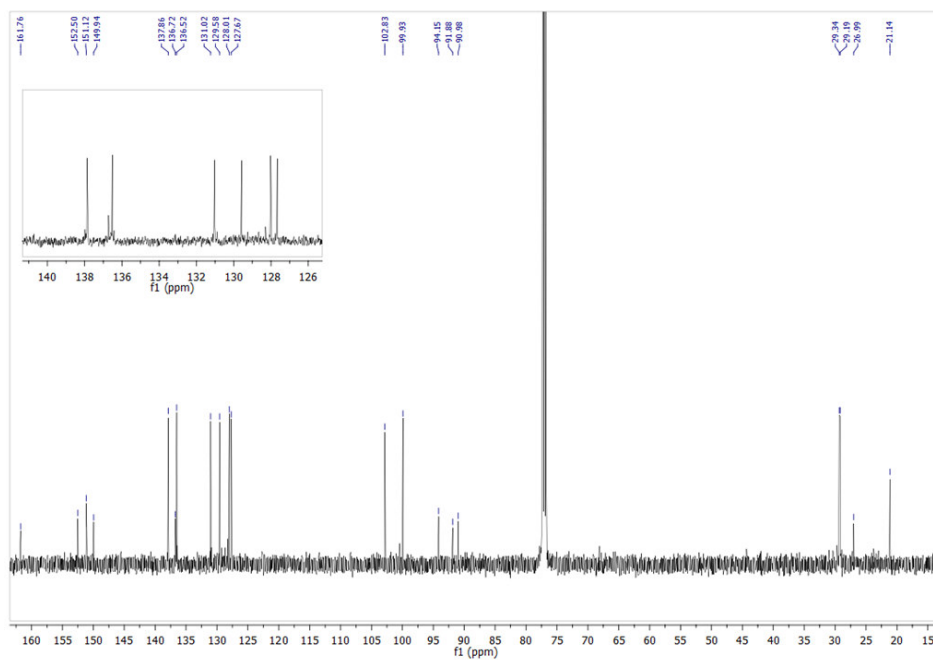


Figura 87. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de **8f**

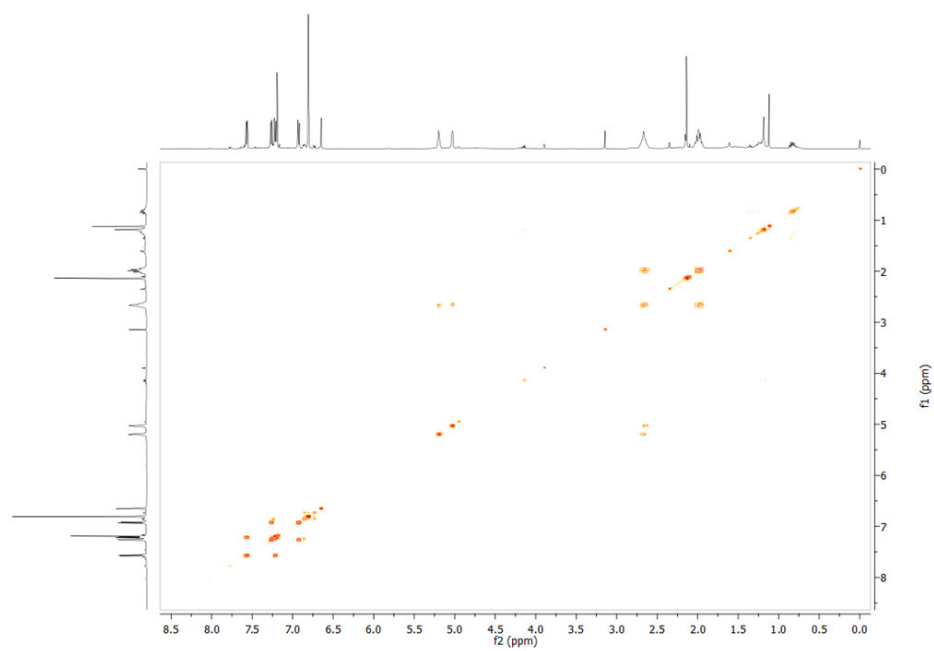


Figura 88. Espectro de COSY, CDCl_3 , 500 MHz de **8f**

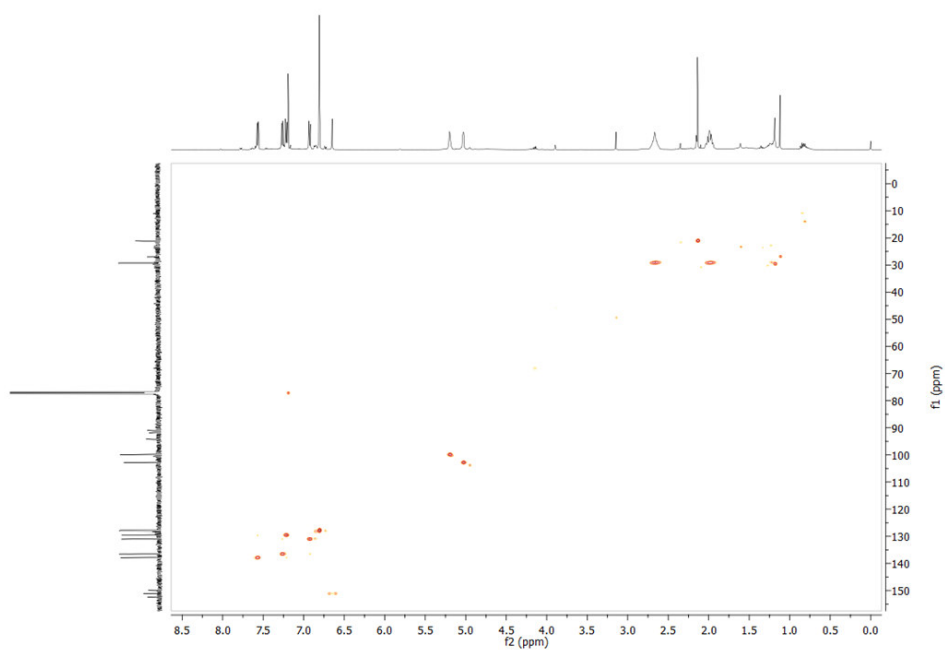


Figura 89. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8f**

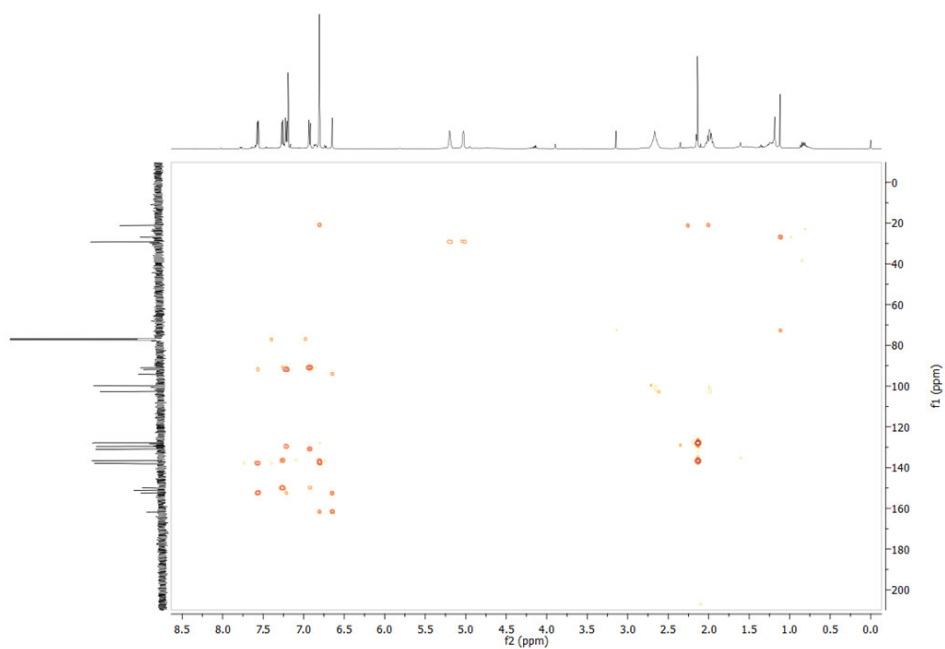


Figura 90. Espectro de HMBC, CDCl₃, 500 MHz de **8f**

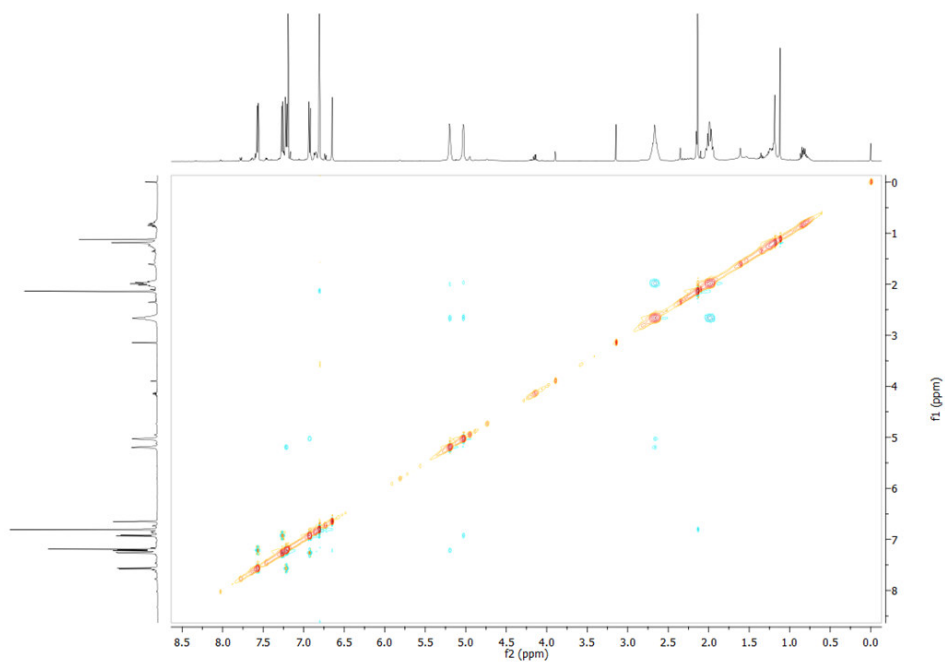


Figura 91. Espectro de NOESY, CDCl₃, 500 MHz de **8f**

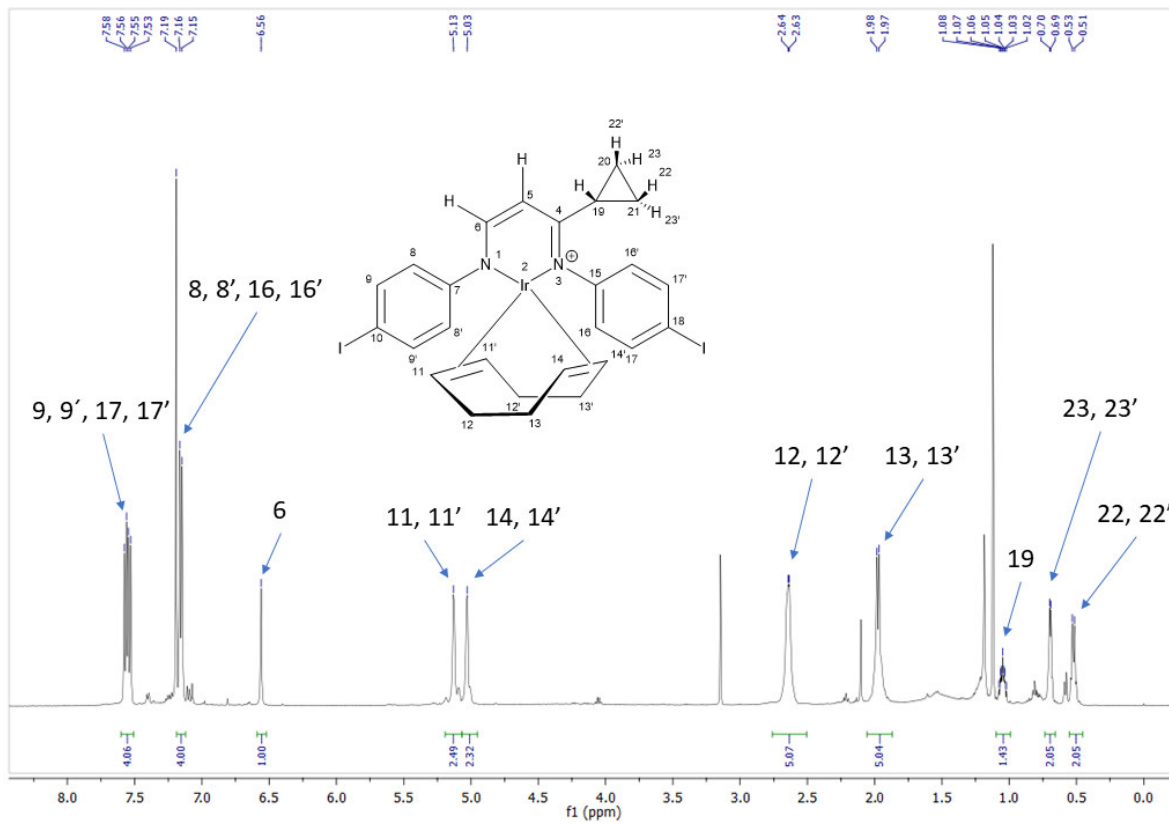


Figura 92. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8g**

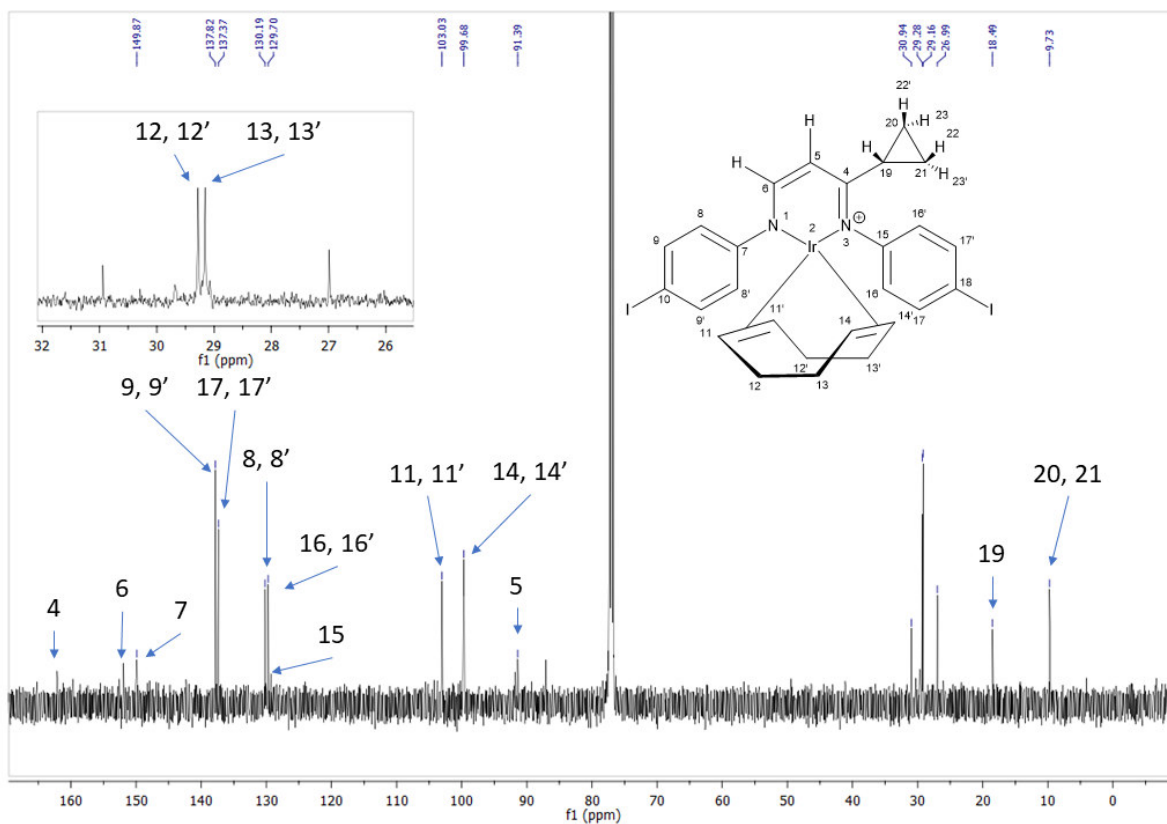


Figura 93. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de **8g**

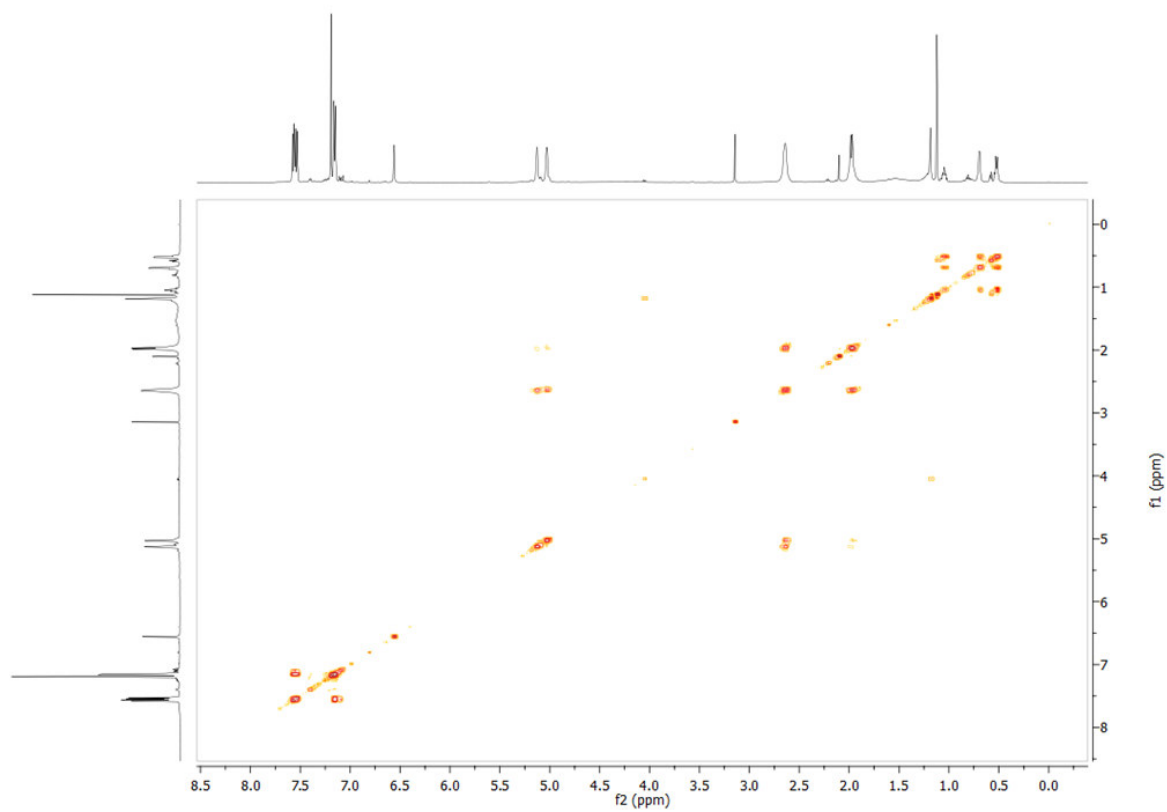


Figura 94. Espectro de COSY, CDCl₃, 500 MHz de **8g**

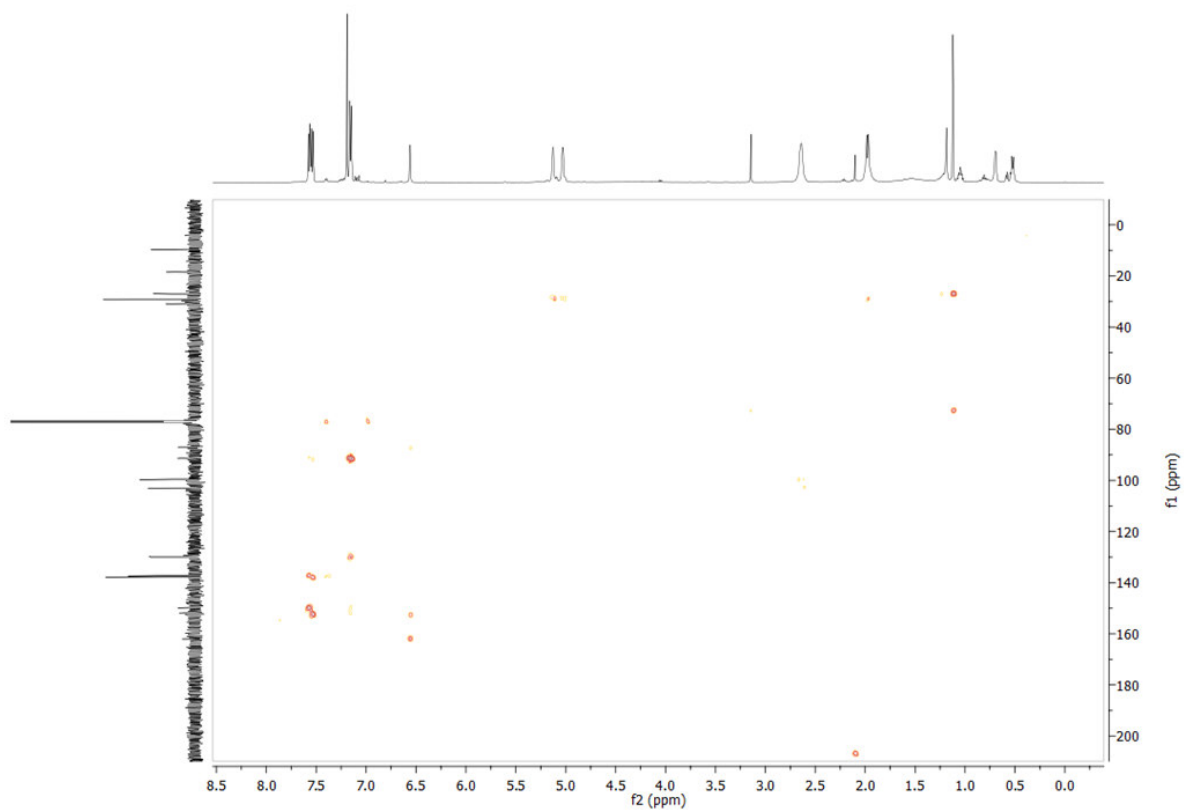


Figura 95. Espectro de HMBC, CDCl_3 , 500 MHz de **8g**

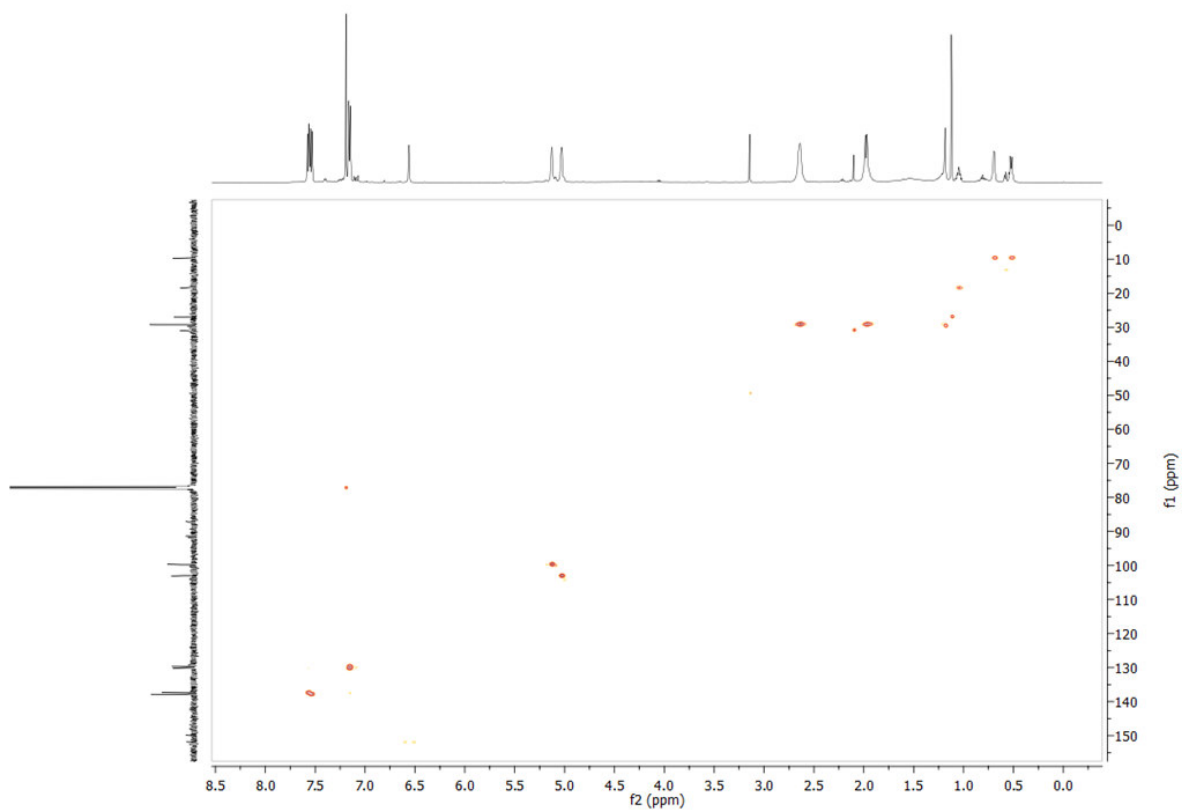


Figura 96. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8g**

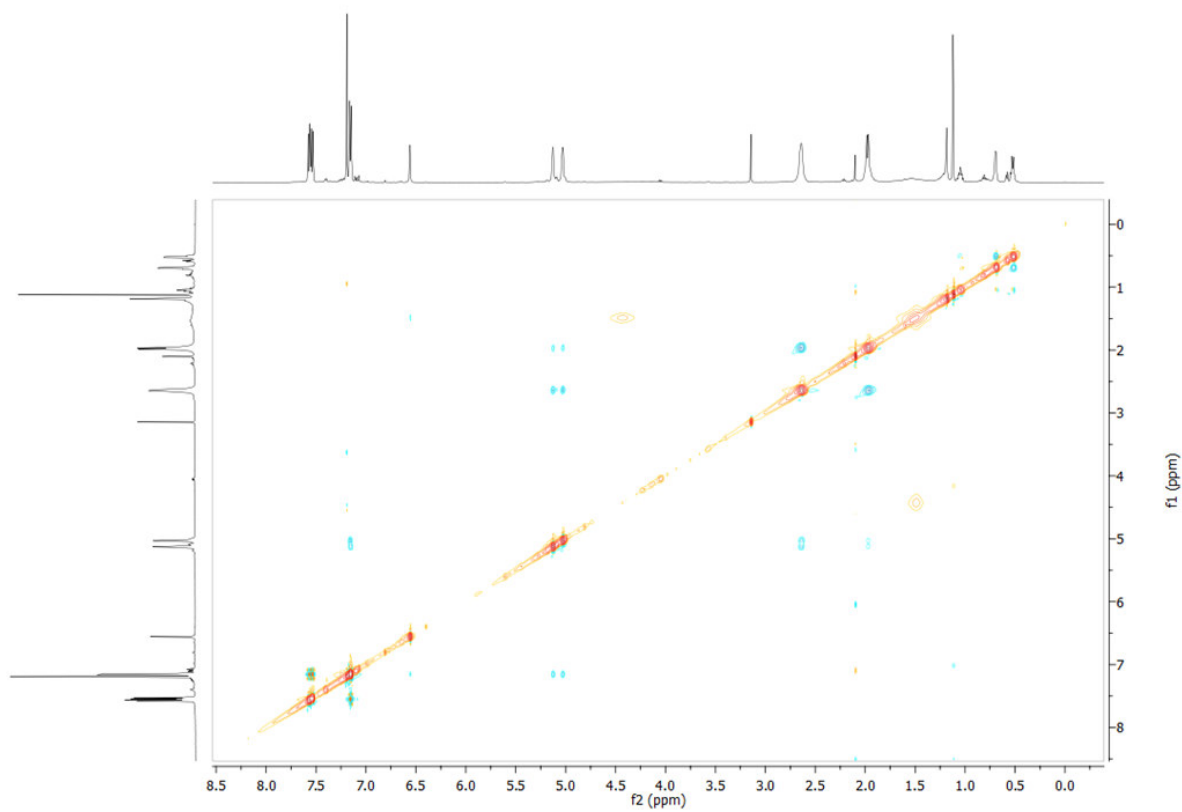


Figura 97. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de **8g**

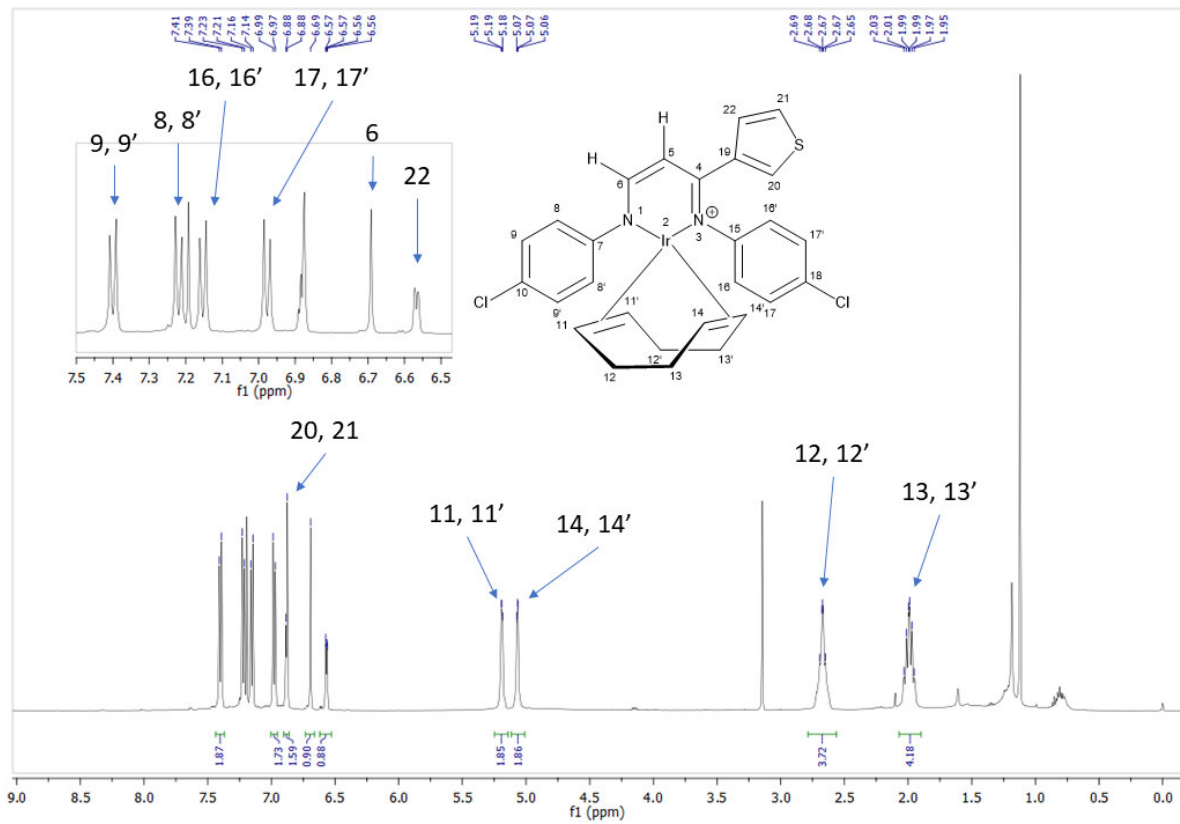


Figura 98. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8h**

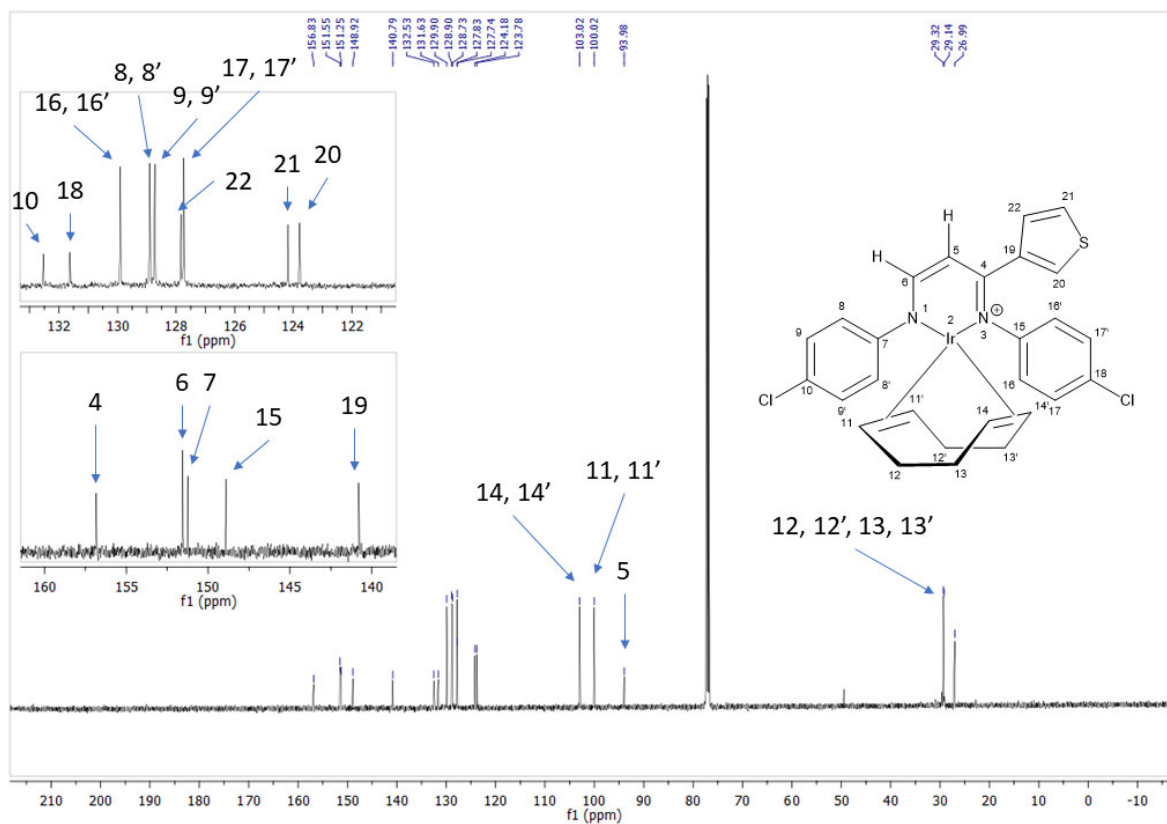


Figura 99. Espectro de ^{13}C RMN, CDCl_3 , 125 MHz de **8h**

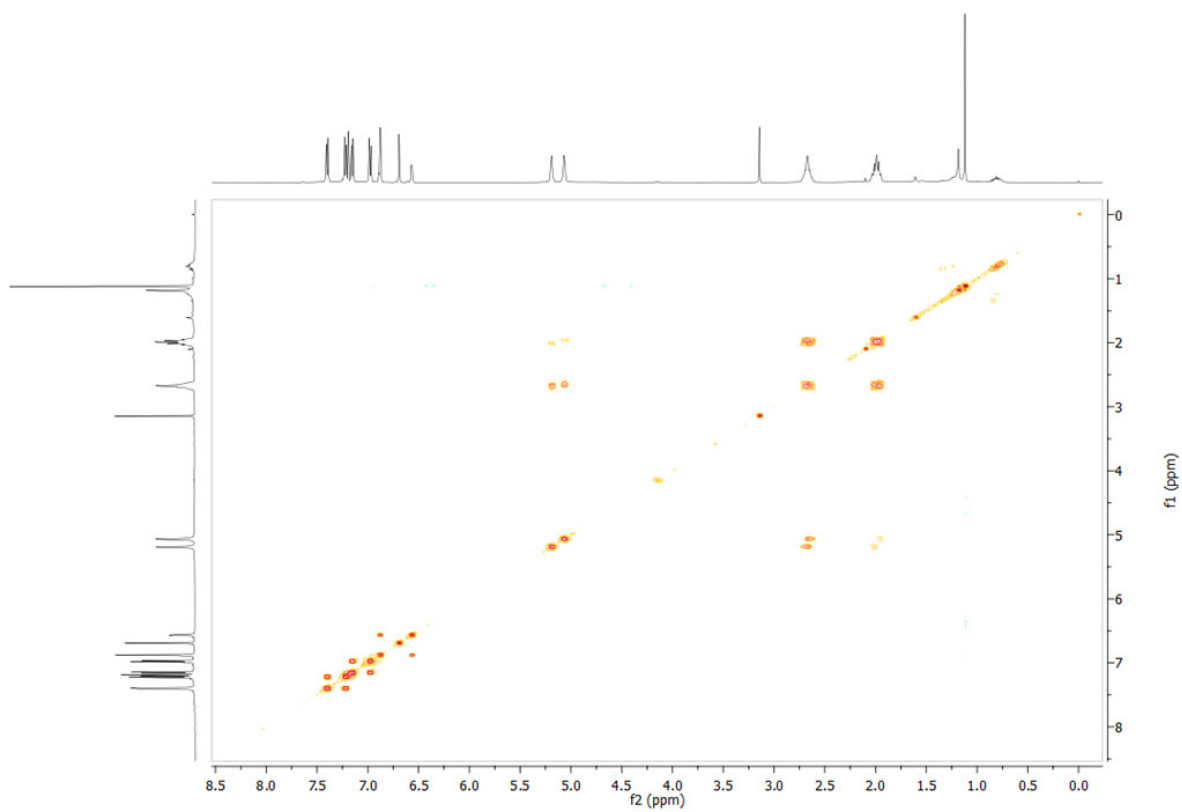


Figura 100. Espectro de COSY RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8h**

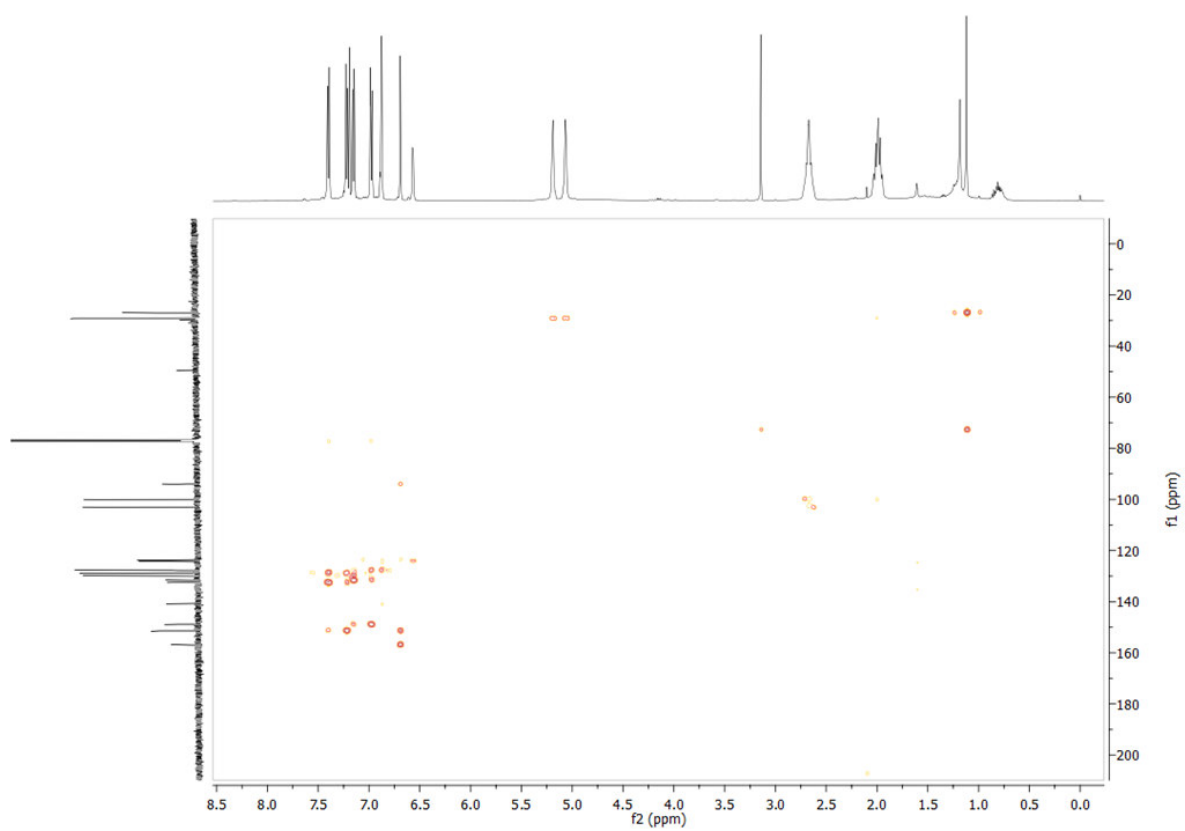


Figura 101. Espectro de HMBC, CDCl₃, 500 MHz de **8h**

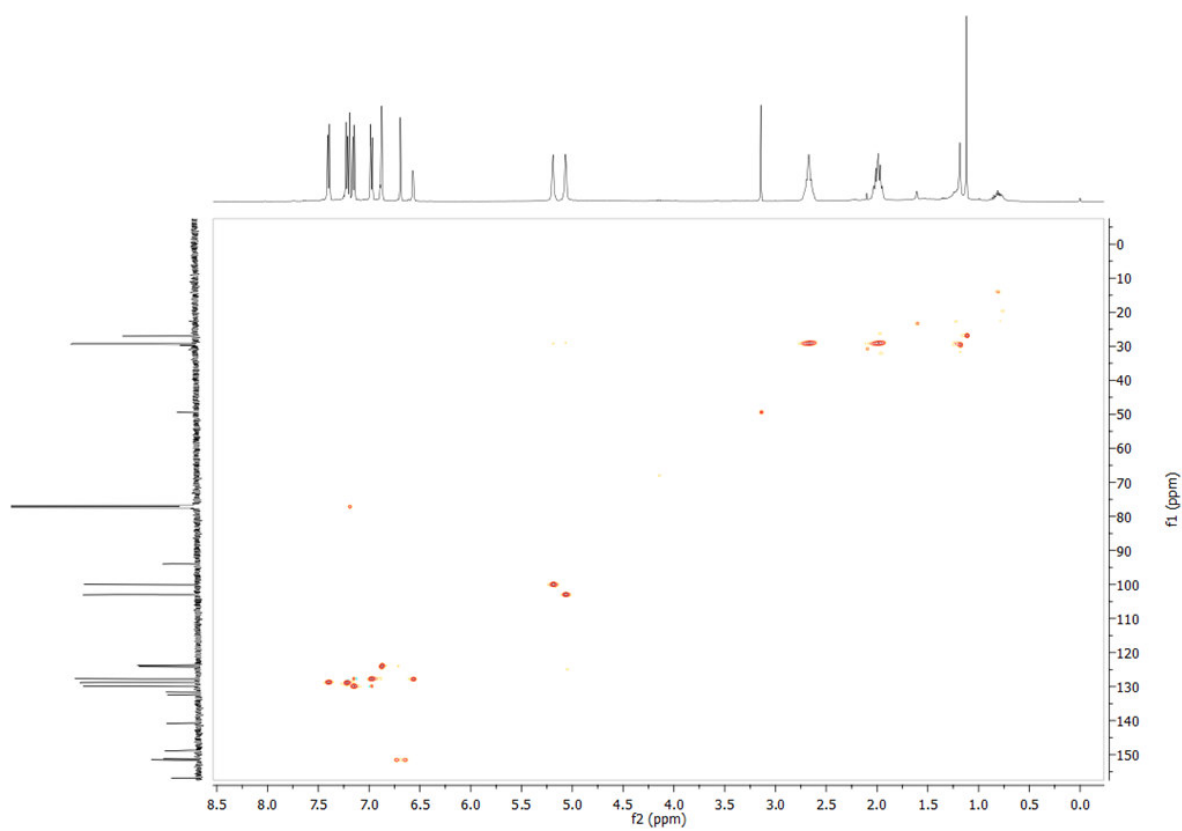


Figura 102. Espectro de HSQC, CDCl_3 , 500 MHz de **8h**

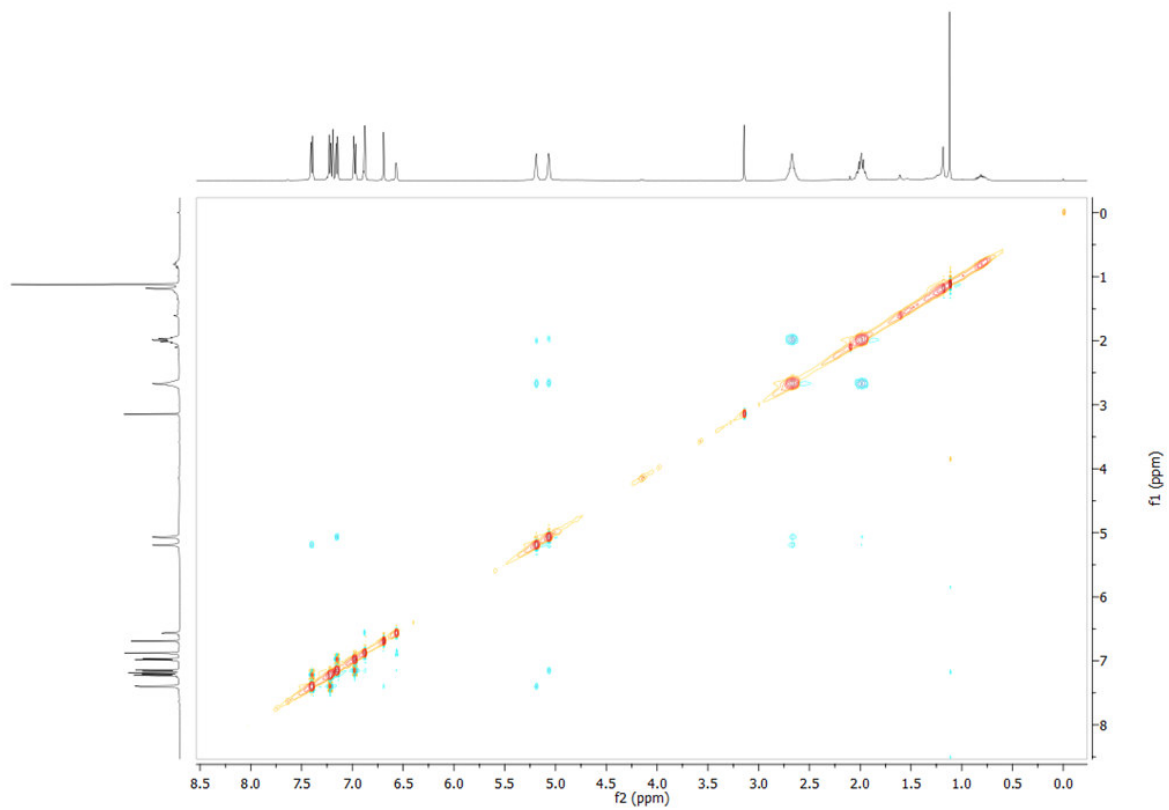


Figura 103. Espectro de NOESY, CDCl_3 , 500 MHz de **8h**

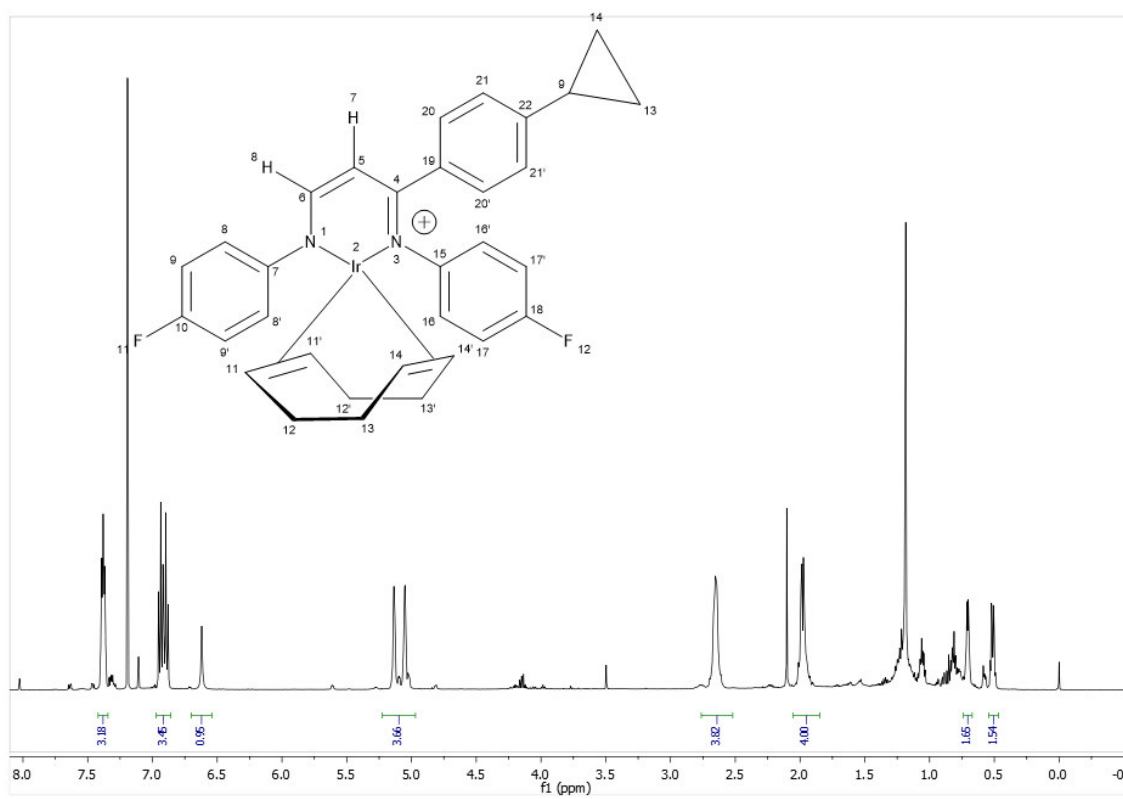


Figura 104. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8i**

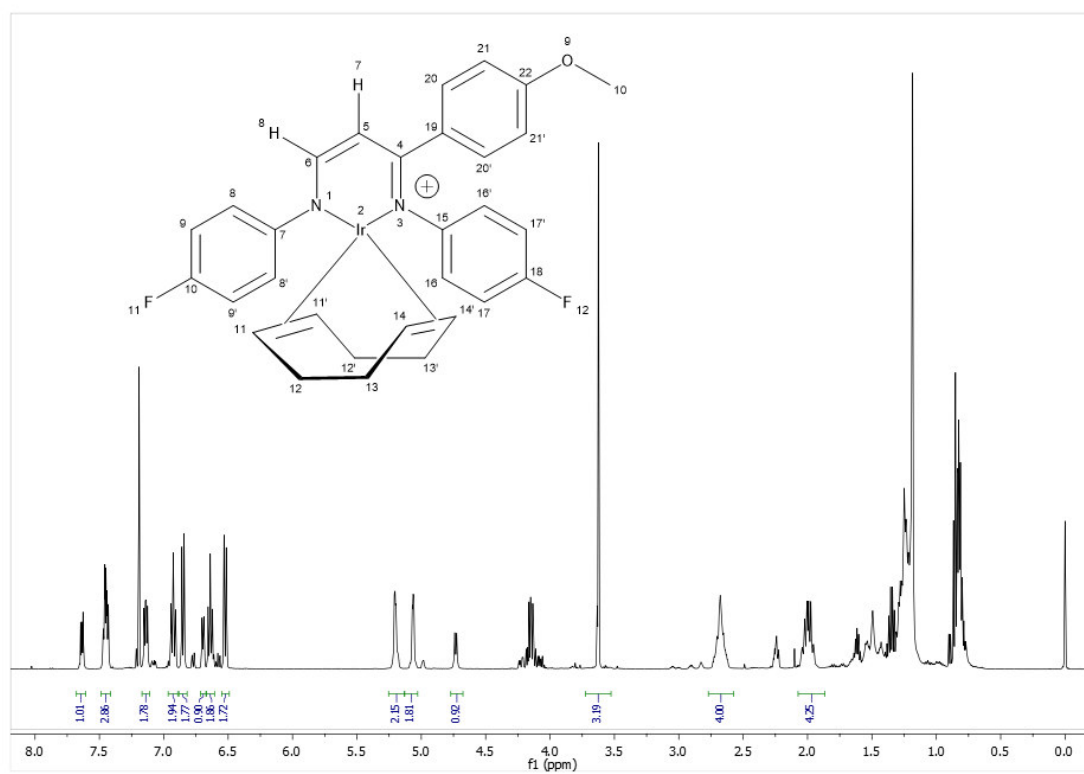


Figura 105. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8j**

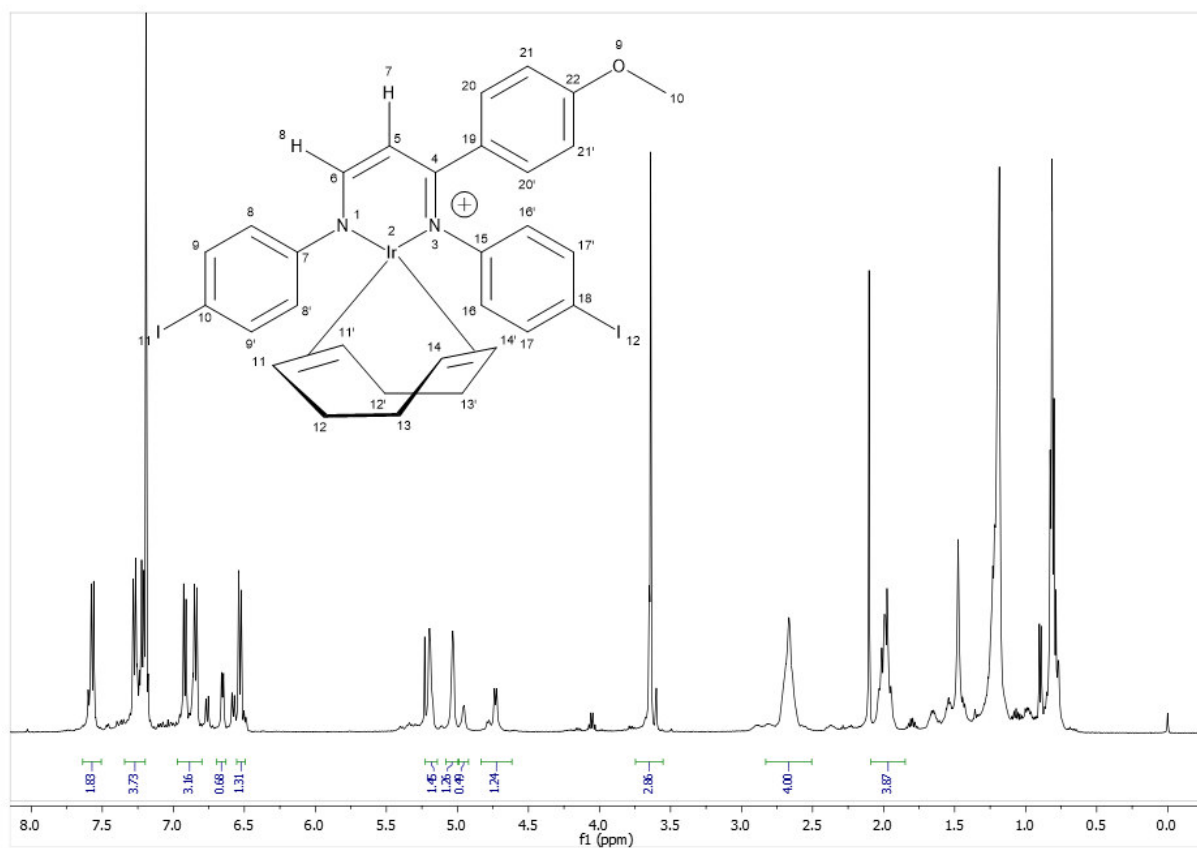


Figura 106. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8k**

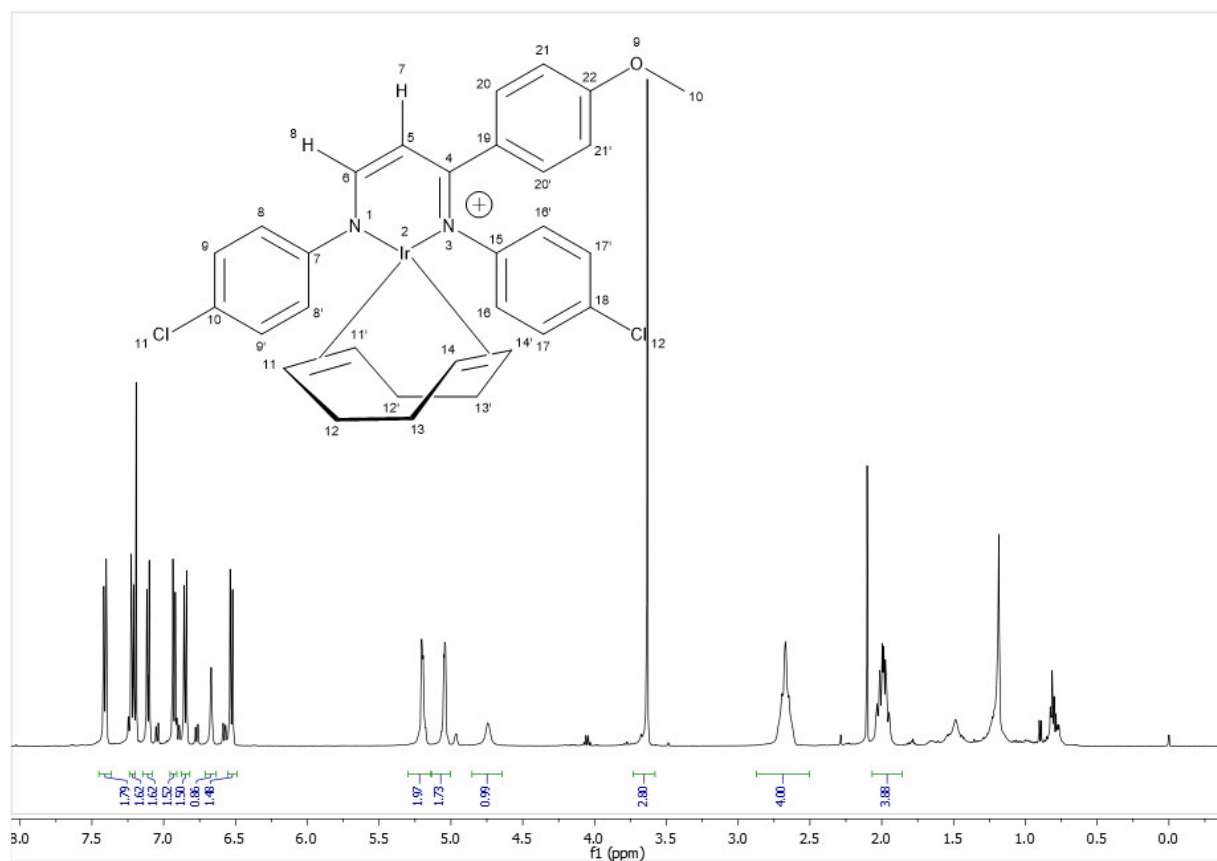


Figura 107. Espectro de ^1H RMN, CDCl_3 , 500 MHz de **8I**

BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862–892.
- [2] A. Feliciano, J. L. Vázquez, L. J. Benítez-Puebla, I. Velazco-Cabral, D. C. Cruz, F. Delgado, M. A. Vázquez, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 8233–8251.
- [3] J. Barluenga, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 539–587.
- [4] L. Reyes, H. Mendoza, M. A. Vázquez, F. Ortega-Jiménez, A. Fuentes-Benítes, M. I. Flores-Conde, H. Jiménez-Vázquez, R. Miranda, J. Tamariz, F. Delgado, *Organometallics* **2008**, *27*, 4334–4345.
- [5] J. Barluenga, S. Martínez, A. L. Suárez-Sobrino, M. Tomás, *Organometallics* **2006**, *25*, 2337–2343.
- [6] K. H. Dötz, P. Tomuschat, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187–198.
- [7] Y. C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 722–758.
- [8] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031–3065.
- [9] A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4891–4932.
- [10] R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18131–18139.
- [11] K. Tanaka, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1235–1255.
- [12] K. Tanaka, Y. Chujo, *NPG Asia Mater.* **2015**, *7*, e223–e223.
- [13] Y. Tang, B. Tang, *Principles and Applications of Aggregation-Induced Emission*, Springer International Publishing, **2018**.
- [14] Y. K. Radwan, A. Maity, T. S. Teets, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7122–7131.

BIBLIOGRAFÍA

- [15] J.-H. Shon, S. Sittel, T. S. Teets, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 8646–8658.
- [16] J. H. Shon, T. S. Teets, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15295–15303.
- [17] J. J. Cao, C. P. Tan, M. H. Chen, N. Wu, D. Y. Yao, X. G. Liu, L. N. Ji, Z. W. Mao, *Chem. Sci.* **2016**, *8*, 631–640.
- [18] Z. Liu, L. Salassa, A. Habtemariam, A. M. Pizarro, G. J. Clarkson, P. J. Sadler, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5777–5783.
- [19] L. K. McKenzie, I. V. Sazanovich, E. Baggaley, M. Bonneau, V. Guerchais, J. A. G. Williams, J. A. Weinstein, H. E. Bryant, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 234–238.
- [20] R. L. Webster, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4483–4498.
- [21] C. Camp, J. Arnold, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14462–14498.
- [22] Z. Yang, W. Cheng, Z. Li, *Catal. Commun.* **2018**, *117*, 38–42.
- [23] Y. Zhang, C. S. Lim, D. S. Boon Sim, H. J. Pan, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1399–1403.
- [24] C. Li, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6967–6969.
- [25] H. Huang, X. Liu, L. Zhou, M. Chang, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 5309–5312.
- [26] S. Huang, X. Hong, H.-Z. Cui, B. Zhan, Z.-M. Li, X.-F. Hou, *Organometallics* **2020**, *39*, 3514–3523.
- [27] Y. Wang, W. Guo, A.-L. Guan, S. Liu, Z.-J. Yao, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11514–11520.
- [28] G. K. Ramollo, I. Strydom, M. A. Fernandes, A. Lemmerer, S. O. Ojwach, J. L. Van Wyk, D. I. Bezuidenhout, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4810–4815.
- [29] Y. Shen, X. Li, Y. Yao, Y. Zhang, Y. Qiu, *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *511*, 119835.
- [30] K. I. Fujita, Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2687–2690.

BIBLIOGRAFÍA

- [31] R. Kawahara, K. Fujita, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15108–15111.
- [32] K. ichi Fujita, Y. Enoki, R. Yamaguchi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1943–1954.
- [33] T. Ishiyama, Y. Nobuta, J. F. Hartwig, N. Miyaura, *Chem. Commun.* **2003**, 2924.
- [34] T. Ishiyama, N. Miyaura, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 1369–1375.
- [35] T. Ishiyama, J. Takagi, K. Ishida, N. Miyaura, N. R. Anastasi, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 390–391.
- [36] I. Sasaki, J. Taguchi, S. Hiraki, H. Ito, T. Ishiyama, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9236–9241.
- [37] G. D. Frey, C. F. Rentsch, D. von Preysing, T. Scherg, M. Mühlhofer, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5725–5738.
- [38] G. K. Ramollo, I. Strydom, M. A. Fernandes, A. Lemmerer, S. O. Ojwach, J. L. van Wyk, D. I. Bezuidenhout, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 4810–4815.
- [39] A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964–4002.
- [40] J. Barluenga, J. Santamaría, M. Tomás, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259–2283.
- [41] K. H. Dötz, J. Stendel, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227–74.
- [42] J. Barluenga, M. Tomás, E. Rubio, J. A. López-Pelegrín, S. García-Granda, P. Pertierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 695–696.
- [43] M. Á. Fernández-Rodríguez, P. García-García, E. Aguilar, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7670.
- [44] A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61.
- [45] R. Aumann, B. Jasper, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 717–724.
- [46] R. Aumann, P. Hinterding, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 213–218.
- [47] M. Duetsch, R. Lackmann, F. Stein, A. de Meijere, *Synlett* **1991**, *1991*, 324–326.

BIBLIOGRAFÍA

- [48] F. Stein, M. Duetsch, R. Lackmann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1658–1660.
- [49] M. P. López-Alberca, M. J. Mancheño, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, R. Torres, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1757–1759.
- [50] M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 44–53.
- [51] M. P. López-Alberca, M. J. Mancheño, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 365–368.
- [52] B. Baeza, L. Casarrubios, P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2009**, *28*, 956–959.
- [53] J. C. Del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 5021–5029.
- [54] J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392–3394.
- [55] I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander, *Organometallics* **2001**, *20*, 3574–3581.
- [56] R. Yoshii, A. Hirose, K. Tanaka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 18131–18139.
- [57] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–581.
- [58] E. O. Fischer, H. J. Kalder, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 57–64.
- [59] F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. de Meijere, *Organometallics* **1993**, *12*, 2556–2564.
- [60] 1451390 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre. CCDC 1451348, 1878635, 1451251, 1451346, 1451341, 1451349, 1451347, **n.d.**
- [61] C. F. Bernasconi, F. X. Flores, W. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4875–4880.

BIBLIOGRAFÍA

- [62] R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 145–149.
- [63] J. Barluenga, J. Flórez, F. J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5–17.
- [64] M. Duetsch, F. Stein, F. Funke, A. De Meijere, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2535–2541.
- [65] L. J. Benítez-Puebla, J. López, M. Flores-Álamo, D. C. Cruz, E. Peña-Cabrera, F. Delgado, J. Tamariz, M. A. Vázquez, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6571–6578.
- [66] J. Barluenga, P. Barrio, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3793–3799.
- [67] J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. Garca-Granda, C. Alvarez-Ra, J. Borge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392–3394.
- [68] R. Olejník, Z. Padělková, A. Fridrichová, M. Horáček, J. Merna, A. Růžička, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *759*, 1–10.
- [69] S. A. Schuetz, C. M. Silvernail, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, J. L. Clark, V. W. Day, J. A. Belot, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6203–6214.
- [70] Y. E. Lee, T. Cao, C. Torruellas, M. C. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6782–6785.
- [71] K. Asami, K. Tsukidate, S. Iwatsuki, F. Tani, S. Karasawa, L. Chiang, T. Storr, F. Thomas, Y. Shimazaki, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12450–12461.
- [72] D. B. da Silva, A. Samadi, L. Infantes, M. do C. Carreiras, J. Marco-Contelles, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6278–6281.
- [73] D. Lloyd, H. McNab, D. R. Marshall, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1978**, 1453–1460.
- [74] M. S. M. Pearson, A. Robin, N. Bourgougnon, J. C. Meslin, D. Deniaud, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8583–8587.

BIBLIOGRAFÍA

- [75] A. F. Zahoor, M. Yousaf, A. Mansha, S. Naheed, M. Ahmad, A. Anjum, K. Aftan, A. Ghaffar, S. Ahman, A. Irfan, *Asian J. Chem.* **2014**, *26*, 6159–6162.
- [76] J. Barluenga, C. del Pozo Losada, B. Olano, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5497–5498.
- [77] J. Barluenga, C. del Pozo Losada, B. Olano, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7579–7580.
- [78] A. Shusuke, M. Naoto, H. Kenichi, *Ruthenium Complex and Its Production Method, and Dye-Sensitized Oxide Semiconductor Electrode*, **2009**, JP2009184954 (A)-2009-08-20.
- [79] J. J. Fuchs, *Propenimidates*, **1980**, US 4235802 A.
- [80] L. Celewicz, M. D. Sheilar, *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 823–830.
- [81] D. Didier, C. Magnier-Bouvier, E. Schulz, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1087–1095.
- [82] Y. Kage, S. Mori, M. Ide, A. Saeki, H. Furuta, S. Shimizu, *Mater. Chem. Front.* **2018**, *2*, 112–120.
- [83] C. Li, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6967–6969.
- [84] S. Kumar, K. R. Surati, R. Lawrence, A. C. Vamja, S. Yakunin, M. V. Kovalenko, E. J. G. Santos, C. J. Shih, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 15304–15313.
- [85] P. N. Lai, C. H. Brysacz, M. K. Alam, N. A. Ayoub, T. G. Gray, J. Bao, T. S. Teets, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10198–10207.
- [86] R. A. Maya, A. Maity, T. S. Teets, *Organometallics* **2016**, *35*, 2890–2899.
- [87] T. M. Stonelake, K. A. Phillips, H. Y. Otaif, Z. C. Edwardson, P. N. Horton, S. J. Coles, J. M. Beames, S. J. A. Pope, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2266–2277.
- [88] R. Cao, J. Jia, X. Ma, M. Zhou, H. Fei, *J. Med. Chem.* **2013**, *56*, 3636–3644.
- [89] L. Lu, L. J. Liu, W. C. Chao, H. J. Zhong, M. Wang, X. P. Chen, J. J. Lu, R. N. Li, D. L. Ma, C. H. Leung, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–9.
- [90] M. Tyagi, S. Chandra, *J. Saudi Chem. Soc.* **2014**, *18*, 53–58.

BIBLIOGRAFÍA

- [91] S. Chandra, M. Tyagi, S. Agrawal, *J. Saudi Chem. Soc.* **2011**, *15*, 49–54.
- [92] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970–7977.
- [93] * Peter H. M. Budzelaar, and Rene de Gelder, A. W. Gal, *Organometallics* **1998**, *17*, DOI 10.1021/OM980580X.
- [94] P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 753–769.
- [95] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 764–765.
- [96] W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2005**, *24*, 6250–6259.
- [97] J.-H. Shon, D. Kim, T. G. Gray, T. S. Teets, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 3253–3265.
- [98] F. T. Ladipo, J. S. Merola, *Inorg. Chem.* **2002**, *29*, 4172–4173.
- [99] P.-L. T. Boudreault, M. A. Esteruelas, E. Mora, E. Oñate, J.-Y. Tsai, *Organometallics* **2021**, *40*, 3211–3222.
- [100] M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, A. San-Torcuato, J.-Y. Tsai, C. Xia, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3720–3730.
- [101] G. K. Hodgson, J. C. Scaiano, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 2914–2922.