

Tabla de contenido

Síntesis One Pot de cianoamidas diferrocenílicas.....	2
Ferrocenilbenzotiazoles y Ferrocenilbenzotiazepinas policíclicas, Síntesis y Caracterización	6
Síntesis de complejos de diazaborininas con propiedades fluorescentes	9
Síntesis y caracterización de complejo tipo medio sándwich de Ru(II) a partir de ligante diimino.	12
Complejos de iridio (I) y (III) con carbenos N-heterocíclicos derivados de aminoácidos.....	16
Complejos de Cu(I) con ligantes SACNAC	19
Estudio experimental de reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes azufrados.....	22
Reactividad inesperada de las sales de piridinio hacia los complejos alquil carbenos de Fischer como una estrategia divergente para producir oxo-heterociclos	25
Sensado luminiscente de compuestos orgánicos volátiles usando un polímero de coordinación basado en zinc con morfología modulable	28



Sociedad Química de México, A.C.

"La química nos une"

Trabajos estudiantiles

Síntesis One Pot de cianoamidas diferrocénicas

Alpizar Mora Ana Gabriela¹, Sánchez García Jessica Jazmín¹, Guerrero Rubio Carlos¹, Martínez Falcón Ezequiel¹, Klimova Ivanovna Elena¹.

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Química Orgánica
ana_alpizar@comunidad.unam.mx

El presente trabajo se enfoca en la investigación de la reactividad de la mono-sal de diferrocenilciclopropenilio (**6**) como un nuevo método de síntesis para la obtención del derivado *mono* 1,4-nucleófilo nitrogenado con dos sustituyentes ferrocénil dentro de la molécula. Para lo cual se realizó la caracterización de las estructuras por medio de métodos espectroscópicos (IR, RMN ¹H y ¹³C), análisis elemental, IR y análisis de difracción de rayos X por monocristal para estudiar las propiedades físicas y químicas de los compuestos obtenidos: la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**3**) y la 2,3-diferrocenil-1-(piperazin-1-il) alilideno cianoamida (**7**).

Introducción

La trascendencia que tuvo el descubrimiento del *bis* (η^5 -ciclopentadienil)-hierro (II) mejor conocido como ferroceno, a través de la síntesis elaborada por Kealy y Pauson [1] y contemporáneamente por Miller, Tebboth y Tremaine [2] a mediados del siglo XX. Sólo fue el punto de partida para el origen y desarrollo de la química organometálica.

Desde entonces se ha empleado este reactivo como materia prima para la generación de numerosos compuestos [3 – 11] (Figura 1). Entre ellos la 2,3-diferrocenilciclopropenona, por la alta reactividad que generan los carbonos de los ciclopentadienilos.

De manera general las propiedades de las ciclopropenonas están determinadas por diversos factores, los cuales le confieren y además explican entre otras cosas su *naturaleza aromática debida al pseudo sistema 2 π que crea el carbonilo en el anillo* [12]. Su alta reactividad frente a reactivos nucleófilos y electrofílicos y la mayor energía de deformación que cualquier otro compuesto alicíclico de tres miembros, [13] debido a la distribución de carga y tensión anular [14]. Además, se ha demostrado que mediante el tratamiento con una cantidad equimolar de sales de trialquilonio, las ciclopropenonas se convierten en las correspondientes sales de alcociclopropenilio [15].

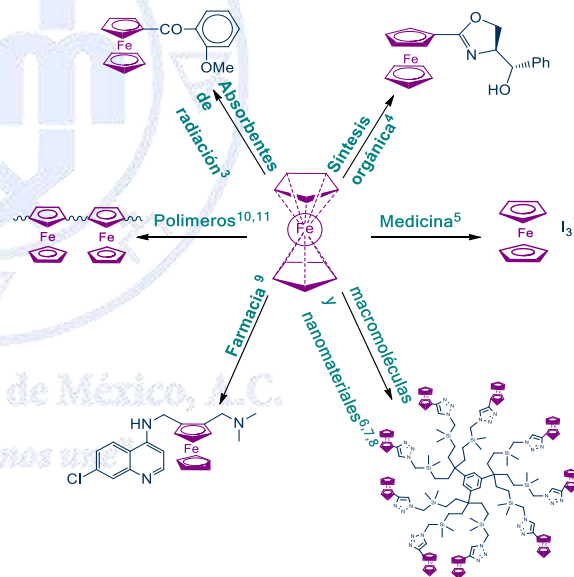


Figura 1: Algunas aplicaciones de los compuestos ferrocénicos

En tanto que el cianoamido de sodio ha resultado ser un compuesto de gran interés dado que puede generar productos con conservación y apertura del ciclo al reaccionar regioselectivamente a 20 °C con tetrafluoroboratos y mono sales de diferrocenilo (morfolino) y piperidino ciclopropenilio [16].

Exposición

En la literatura existen pocos ejemplos del empleo de los cationes diferrocenilciclopropenílicos para la construcción de moléculas con dos fragmentos ferrocénicos. Es por ello que el presente trabajo se enfoca en investigar detalladamente las condiciones necesarias de reacción entre el catión ferrocenilciclopropenilio con el 1,4 nucleófilo nitrogenado (piperazina) y cianoamido de sodio, para obtener como producto principal un compuesto con apertura de ciclo, el 2,3-diferrocenil-1-

(piperazin-1-il) alilideno) cianamida (**7**) y de esta manera poder realizar la caracterización pertinente por medio de los métodos espectroscópicos (IR, RMN ^1H y ^{13}C), análisis elemental y análisis de difracción de rayos X por monocristal.

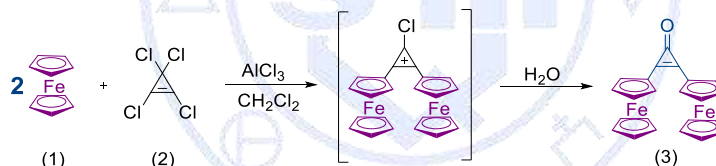
Material es

Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y fueron utilizados sin purificar: tetraclorociclopropeno (98.0%), ferroceno (98.0%), tetrafluoroborato de trietiloxonio (1M en CH_2Cl_2), trietilamina (99.0%), piperazina (99.0%), cianamida mono sódica (98.0%). Mientras que los análisis espectroscópicos por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C para los compuestos (**3**) y (**7**) se realizaron en un espectrofotómetro Inova Varian 300-MR (300 y 75 MHz) usando CDCl_3 como referencia interna. La espectroscopia infrarrojo (IR) se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 400 usando gránulos de bromuro de potasio (KBr). El análisis elemental se realizó en un equipo Elementar Analysen Systeme LECO CHNS-900. El análisis por difracción de rayos-X de monocristal para el compuesto (**7**) se obtuvo de un difractómetro Geminis (detector Atlas CCD, Cryoj et N2). La resolución estructural del compuesto se elaboró por métodos directos mediante el programa SHELXS-97 y refinada por el método de mínimos cuadrados (Full Matrix Least Squares F_2); las distancias interatómicas se expresan en angstroms (Å) y los ángulos de enlace en grados ($^\circ$).

Métodos

✚ Síntesis de la 2,3 diferrocenilciclopropenona por medio del método de alquilación de *Friedl-Crafts*

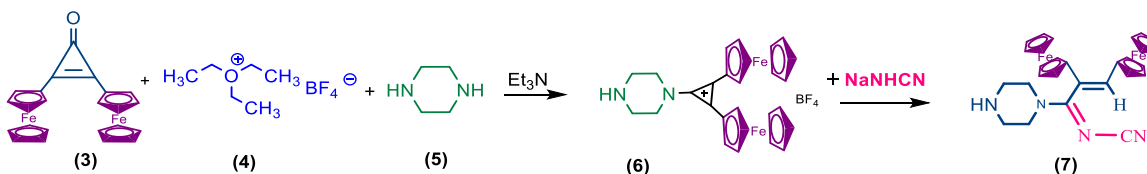
A una solución de ferroceno (**1**) (7.5 g, 40.32 mmol) y tetraclorociclopropeno (**2**) (2.5ml, 20.16 mmol) en diclorometano anhidro (80 ml) con agitación constante, se adicionó por fracciones tricloruro de aluminio (2.68 g, 20 mmol) durante 20 min. La mezcla se agitó por 30 min a temperatura ambiente, posteriormente se le adicionó una solución acuosa de NaOH 0.1M. La fase orgánica y la acuosa fueron separadas con diclorometano (2x50 ml) para extraer los restos del producto. Posteriormente fueron colectadas todas las fases, mientras que el disolvente orgánico se evaporó al vacío. El producto fue purificado por cromatografía en columna de alumina (Al_2O_3), (eluyente hexano-diclorometano 1:1). Obteniéndose de esta manera la 2,3-diferrocenilciclopropenona (8.46g, 20.04mmol) (**3**) (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de la 2,3 diferrocenilciclopropenona por el método *Friedl-Crafts*

✚ Síntesis de la (E)-N-(E)-2,3-diferrocenil-1-(piperazin-1-il) alilideno) cianamida por medio de reacciones *one pot*.

A 8 g de 2,3 diferrocenilciclopropenona (**3**) (18.95mmol) y tetrafluoroborato de trietiloxonio (**2**) (19 ml, 18.95mmol) en diclorometano anhidro (30 ml) con agitación constante por 3h aprox., se adicionó piperazina (1.63g, 20 mmol) y trietilamina (2 ml, 14 mmol) por 3h aprox. Finalmente se añadió cianamiduro de sodio (1.21g, 18.95mmol). De esta manera se llegó a la 2,3-diferrocenil-1-(piperazin-1-il) alilideno) cianamida (**7**) (6.23g, 63%). (Esquema 2)

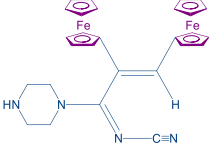


Esquema 2. Síntesis de la 2,3-diferrocenil-1-(piperazin-1-il) alilideno) cianamida

Discusión y Resultados

Síntesis y caracterización de la 2,3-diferrocenil-1-(piperazin-1-il) alilideno) cianamida

La 2,3-diferrocenil-1-(piperazin-1-il) alilideno) cianamida (**7**) fue sintetizada a partir de la 2,3-diferrocenilciclopropenona (**3**) con el tetrafluoroborato de trietiloxonio, piperazina y cianamido de sodio con un rendimiento del 63%. La siguiente tabla muestra la caracterización física y química del compuesto encontrado.

	Apariencia	Polvo naranja	
	Peso molecular	532.2 g mol ⁻¹	
	Rendimiento	(6.23g), 63%	
	Punto de fusión	215-217°C	
RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃): δ _H ppm	4.23 (5H, s, C ₅ H ₅), 4.25 (5H, s, C ₅ H ₅), 4.15 (2H, t, C ₅ H ₄), 4.03 (2H, t, C ₅ H ₄), 4.37 (2H, t, C ₅ H ₄), 4.37 (2H, m, C ₅ H ₄), 4.85 (2H, m, CH ₂), 2.95 (2H, m, CH ₂), 3.45 (2H, m, CH ₂), 3.65 (2H, m, CH ₂), 4.79 (1H, s, NH), 6.40 (1H, s, CH=)		
RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃): δ _C ppm	69.53, 69.73 (2C ₅ H ₅), 68.05 (2), 68.82, 69.03, 69.10, 69.95, 70.52, 71.14 (C ₅ H ₄), 78.33, 80.70 (C _{ipso} Fe), 118.34 (C≡N); 125.74 (C), 133.48 (CH=); 173.00 (C=N).		
FTIR (KBr)/cm⁻¹:	474, 815, 895, 1000, 1024, 1105, 1257, 1310, 1343, 1410, 1482, 1591, 2252, 2852, 2921, 2956, 3090		
Análisis Elemental :	Teórico %C :	63.19	Encontrado: %C: 63.69
	%H:	5.30	%H: 5.50
	%N:	10.52	%N: 9.66

La determinación de las estructuras independientes de la cianamida ferrocenilica fue concebida por el análisis de rayos X de un monocristal en una solución de CH₂Cl₂. La vista general de la molécula se exhibe de dos maneras: en la figura 2 para la estructura cristalina y en la figura 3 para la celda unitaria.

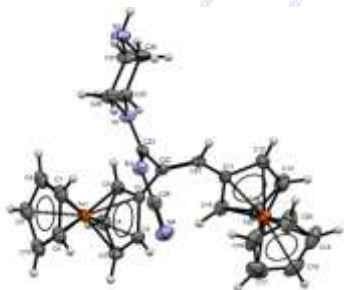


Figura 2: Estructura cristalina

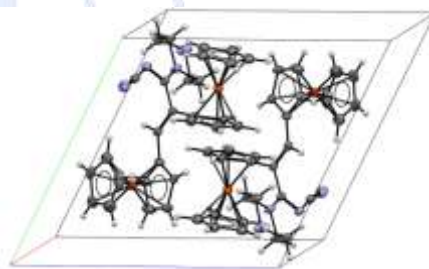


Figura 3: Celda unitaria

Conclusiones

A pesar de que la cianamida mono-sódica es bien conocida por el importante papel que desempeña como precursor en la síntesis de heterociclos [17]. Los resultados de este trabajo demuestran por medio de espectrometría de RMN ¹H Y ¹³C, IR, AE y estructura por difracción de rayos de X de monocristal (Figura 2) que a partir del cianamido de sodio se pueden elaborar compuestos con apertura de ciclo con un buen rendimiento (63%).

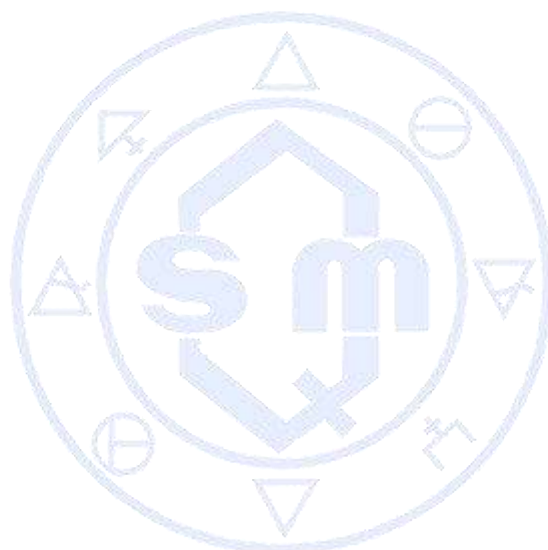
Agradecimientos

A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico (DGAPA) por el Proyecto de Investigación PAPIIT No. IN-215015 por la beca otorgada y al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACyT) No. de Proyecto 251437.

Referencias

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039–1040.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [3] A. N. Nesmeyanov, N.S.Kochetkova. *Usp. Khim.* **1974**, 43, 1513-1523.
- [4] E. Manoury, J.S. Fossey, H. Ait-Haddou, J.C. Daran, G.G.A. Balavoine. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 19, 3736-3739.
- [5] L. V. Popova, V. N. Babin, Y. A. Belousov, Y. S. Nekrasov, A. E. Snegireva, N. P. Borodina, G. M. Shaposhnikova, O. B. Bychenko, P. M. Raevskii, N. B. Morozova, A. I. Liyina, K.G. Shitkov. *Appl Organomet Chem* **1993**, 7, 85-94.

- [6] F. Moulines, D. Astruc. *Angew. Chem. Int.* **1988**, 27, 1347–1349.
[7] C. Ornelas, J. Ruiz, E. Cloutet, S. Alves, D. Astruc. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 890–895.
[8] D. Astruc. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1-25.
[9] C. Biot, G. Glorian, L. A. Maciejewski, J.S. Brocard. *J. Med. Chem.* **1997**, 10, 3715-3718
[10] J. Xiang, R. Burges. Haupler, A. Wild, US. Schubert, C. L. Ho, W.Y. Wong. *Polymer* **2015**, 98, 328
[11] Y. Ding, Y. Zhao, G. Yu. *Nano Lett.* **2015**, 15, 4108.
[12] H. J. Wang, P. R. Schleyer, J. I. Wu, Y. Wang, Y., H. J. Wang. *International Journal of Quantum Chemistry*, **2011**, 111, 1031-1038.
[13] H. P. Hopkins, D. Bostwick, C. J. Alexander. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1355-1357.
[14] K. Komatsu, T. Kitagawa. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1371–1427.
[15] (a) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1320. (b) T. Eicher, A. M. Hansen. *Chem. Ber.* **1969**, 102, 319.
[16] E. Klimova, T. Klimova, M. Flores Alamo, L. Vladimirovich Backinowsky, M. Martínez García. *Molecules* **2009**, 14, 3161-3175.
[17] S. R. Sandler, W. Karo. *Academic Press* **1972**, 3, 1-75.



Sociedad Química de México, A.C.

“La química nos une”

Ferrocenilbenzotiazoles y Ferrocenilbenzotiazepinas policíclicas, Síntesis y Caracterización

Guerrero Rubio Carlos¹, Sánchez García Jessica J.¹, Alpizar Mora A. Gabriela¹, Castella Lasaga J. Arturo¹, Klimova Elena I.^{1*}

¹ Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México

metacarlosguerrero@gmail.com

Se realiza una nueva metodología de síntesis para obtener las ferrocenildihidrotiazepinas policíclicas **4a-c** a partir de la reacción de 2-ferrocenilmetilidentetralonas **1a-c** con *o*-aminotiofenol **2**, para obtener ferrocenilbenzotiazepinas policíclicas **4a-c** con rendimientos de 64-74%, obteniendo como subproducto de reacción los ferrocenilbenzotiazoles **3**, la caracterización de estos nuevos compuestos se realizó por técnicas de espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C, análisis elemental, Infrarrojo y espectrometría de masas, así como la estructuras de los compuestos se obtuvieron por difracción de rayos X de monocristal.

Introducción

El bis(ciclopentadienil)-hierro(II) es un sólido de color rojo oscuro soluble en diclorometano, alcohol, éter etílico, benceno, e insoluble en agua, con punto de fusión de 173°C. Los anillos ciclopentadienilos en el ferroceno son de carácter aromático similar a molecular como el benceno y el fenol, pero más activos hacia los compuestos electrofilicos que el benceno, por lo cual los electrones en los metalocenos se encuentran más disponibles.^[1] La incorporación de un compuesto ferrocenílico a un compuesto orgánico, le confiere propiedades y características especiales; un ejemplo es el catión ferricinio, oxidado a partir del ferroceno que junto con sus derivados poseen propiedades antitumorales.

Las 2-tiazolinas solían ser menos estudiadas que sus análogos con oxígeno, sin embargo, en los últimos años se ha desarrollado una amplia investigación en el desarrollo de nuevas metodologías para la preparación de estos compuestos, debido a principalmente el incremento en su uso como intermediarios útiles en síntesis orgánica.^[2]

Las 1,5-benzotiazepinas son los representantes más conocidos de los benzogenos hasta la fecha no se tiene reportado en la literatura para sus propiedades farmacológicas, sin embargo su 2,4-disustituido, derivados y derivados hidratados han sido sintetizados. Estos derivados poseen actividades biológicas tales como anticonvulsivos, anti VIH etc.^[3]

Exposición

A partir del descubrimiento del ferroceno en 1951^[4] dio inicio a la Química Organometálica, que han sido de gran impacto para la industria química, debido a que el ferroceno posee propiedades y estabilidades que le confieren aplicaciones en la química sintética, farmacéutica y de materiales, Durante los últimos años se han sintetizado diferentes tipos de compuestos ferrocenilicos entre los más importantes son los heterociclos con uno o dos sustituyentes de ferroceno dentro de la molécula, En este trabajo se desarrolla una metodología para obtener benzotiazoles y nuevas benzodihidrotiazepinas las cuales se caracterizaron por técnicas convencionales de espectroscopia y difracción de rayos X por monocristal.

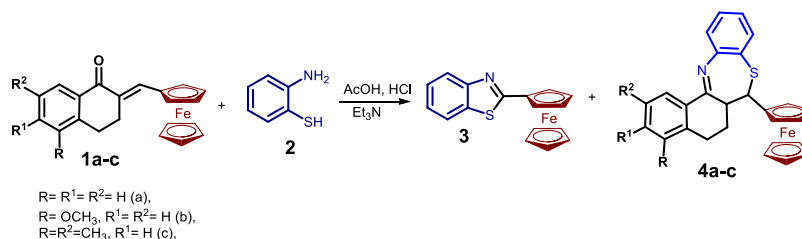
Materiales y Equipos

Todos los reactivos fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin purificar. Ferrocenilcarbaldehído, 98%; α -tetralona, 99%; 5-metoxi-1-tetralona 97%; 6-metoxi-1-tetralona, 99%; 2-aminotiofenol, 99%.

Los análisis espectroscópicos por resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ¹³C, se realizaron en un espectrómetro Inova Varian 300-MR (300 y 75 MHz) usando soluciones de CDCl₃ con Me₄Si como referencia interna. La espectroscopia infrarrojo (IR) se llevó a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 400 usando gránulos de bromuro de potasio (KBr). El análisis espectrométrico de masas se realizó por el método de Bombardeo Rápido de Átomos (FAB⁺) en un espectrofotómetro Varian MAT CH-6 MS IE (70-eV). El análisis elemental se realizó en un equipo Elemental Analysen Systeme LECO CHNS-900. El análisis por difracción de rayos-X de monocristal de un difractómetro Geminis (detector Atlas CCD, Cryojet N2). La resolución estructural del compuesto se llevó a cabo por métodos directos mediante el programa SHELXS-97 y refinada por el método de mínimos cuadrados (Full Matrix Least Squares F²); las distancias interatómicas se expresan en angstroms (Å) y los ángulos de enlace en grados (°).

Métodos: La Condensación de 2-ferrocenilmetiliden-1-tetralonas **1a-c** con 2-aminotiofenol **2** se realizó con la metodología conocida^[3]

Una mezcla de las chalconas **1a-c** (7 Mm) con 2-aminotiofenol **2** (1.0g, 8Mm), AcOH (1.0mL), HCl conc. (0.1mL), Et₃N (0.1mL) en metanol (50mL) se calentó a reflujo (60-65 °C) y se agito durante (6-8 h) para asegurar una completa reacción de la mezcla de enonas **1a-c**, se realizó seguimiento de la reacción por cromatografía en capa fina. La fase orgánica se concentró, y al residuo se le realizó una cromatografía en alúmina Al₂O₃ (Brockmann activity III, en una mezcla de eluyentes de hexano-éter, 3:1) obteniéndose como productos de reacción el 2-ferrocenilbenzotiazol **3** y las ferrocenil tetraciclodihidrotiazepinas. (Esquema 1).



Esquema 1: Síntesis de 2-ferrocenilbenzotiazol y ferrocenil tetraciclodihidrotiazepinas

Discusión y resultados

Síntesis y caracterización de ferrocenil tiazepinas políciclicas

Las ferrocenil- α,β -enonas **1a-c** fueron preparadas por condensación de ferrocenilcarbaldehído con su correspondiente α -tetralona en presencia de NaOH y EtOH a temperatura ambiente.

Las ferrocenilchalconas **1a-c** reaccionan con *o*-aminotiofenol en ebullición de MeOH (~ 3-4 h) en presencia AcOH y pequeñas porciones de HCl y Et₃N para la formación del 2-ferrocenilbenzotiazol **3** (~ 8-10 %) y las benzodihidrotiazepinas **4a-c** (~64-67%) las estructuras de estos compuestos fueron separadas en cromatografía de alumina Al₂O₃ y fueron establecidas con base en resonancia magnética nuclear de ¹H (Tabla 1) y ¹³C (Tabla 2). Los espectros del benzotiazol y de las benzodihidrotiazepinas ferrocenilicas contienen las señales para los protones de los grupos ferrocenílicos y los resultados de datos de infrarrojo, rendimiento (%), punto de fusión (°C) y espectrometría de masas (Tabla 3 y 4).

Tabla 1: RMN de ¹H de los compuestos **3** y **4a-c**

No.	C ₅ H ₅ (s)	C ₅ H ₄ (m)	CH ₃ , CH, J/Hz, CH=	CH ₂ , m, J/Hz;	<i>o</i> -C ₆ H ₄ , (tetraline), J /Hz; C ₆ H ₃	<i>o</i> -C ₆ H ₄ , J /Hz
3	4.15	4.49 (2H), 5.01 (2H)	-	-	-	7.34 (1H), t, J = 7.8; 7.45 (1H), t, J = 8.1; 7.82 (1H), d, J = 8.1; 7.96 (1H), d, J = 7.8
4a	4.28	4.09 (1H), 4.13 (1H), 4.18 (1H), 4.33 (1H)	3.12 (1H), td, J = 2.4, 12.0 4.62 (1H), d, J = 12.0.	1.80 (2H), m 2.78 (2H), m	7.16 (1H), d, J = 7.2; 7.52 (1H), d, J = 7.2; 8.47 (1H), d, J = 8.1	7.14 (1H), t, J = 7.5; 7.25 (1H), d, J = 7.5; 7.32, (1H), t, J = 7.8; 7.45 (1H), t, J = 7.5;
4b	4.27	4.08 (1H), 4.12(1H), 4.18(1H), 4.33 (1H)	3.06 (1H), m; 3.87(3H), s; 4.61 (1H), d, J = 12.0	1.75 (2H), m; 2.76 (2H), m	6.71 (1H), d, J = 2.4; 6.90 (1H), d, J = 8.7; 8.40 (1H), s, J = 8.7	7.10 (1H), t, J = 7.5; 7.30 (1H), d, J = 7.8; 7.40 (1H), t, J = 7.5; 7.78 (1H), d, J = 7.8
4c	4.27	4.09 (1H), 4.12 (1H), 4.18 (1H), 4.33 (1H)	2.30 (3H), s; 2.37 (3H), s; 3.25 (1H), m; 4.57 (1H), d, J = 12.0	1.76 (2H), m; 2.74 (2H), m	7.16 (1H), s; 8.17 (1H), s	7.11 (1H), t, J = 8.1; 7.33 (1H), d, J = 8.1; 7.42 (1H), t, J = 7.8; 7.80 (1H), d, J = 7.8;

Tabla 2: RMN de ¹³C de los compuestos **3** y **4a-c**

No.	C ₅ H ₅	C ₅ H ₄	C _{ipso} FC	CH ₃ , CH, CH ₂	<i>o</i> -C ₆ H ₄ , C ₆ H ₃	C
3	70.52	68.83, 70.86	89.14	-	121.46, 122.31, 124.49, 126.19	134.88, 154.01, 169.82
4a	69.01	66.43, 66.77, 68.69, 69.01	92.41	24.16, 24.79, 44.34, 57.39	123.60, 125.02, 126.60, 127.02, 128.65, 129.31, 130.92, 131.76	124.56, 134.76, 139.62, 151.62, 168.20

4b	69.27	66.65, 68.63, 68.92, 69.14	92.75	24.49, 25.38, 44.48, 55.44, 57.53	112.77, 113.64, 123.78, 125.24, 129.35, 129.56, 135.01	123.78, 125.16, 141.79, 152.10, 162.02, 168.07
4c	69.33	66.75 (2C), 68.70, 69.05	92.68	22.04, 23.98, 30.31, 31.56, 44.29, 57.69	124.80, 125.29, 126.61, 127.42, 128.91, 129.64	122.18, 124.34, 124.58, 134.05, 135.14, 153.68, 166.60

Tabla 3: Espectroscopia de Infrarrojo para los compuestos **4a-c** (ν , cm^{-1})

No.	Fc	Ar	C=N	C-S-C	CH ₃ , CH ₂ , CH
4a	818, 1000, 1105	1578, 1592,	1638	669, 744, 769	1453, 2923, 3055, 3089
4b	825, 1001, 1107	1577, 1601	1645	683, 736, 762	1454, 2984, 3074, 3327
4e	818, 1002, 1109	1583, 1606	1648	668, 694, 745	1445, 2958, 3062, 3371

Tabla 3: Datos de rendimiento, Análisis elemental para los compuestos **4a-c**.

No.	Rendimiento %	P.Fusión. °C	Encontrado,%				Formula Molecular	MS, m/z (M ⁺)
			Calculado,%	C	N	H		
4a	67	152-154	72.29 72.17	3.19 3.12	4.98 5.16	7.21 7.12	C₂₇H₂₃FeNS	449
4b	74	138-139	70.31 70.15	3.08 2.92	5.13 5.26	6.73 6.68	C₂₈H₂₅FeNOS	479
4e	64	162-163	73.08 72.96	3.11 2.94	5.54 5.70	6.83 6.70	C₂₉H₂₇FeNOS	477

Cristalografía

La determinación de las estructuras independientes de las dihidrotiazepinas **4a** y **4c** fueron determinadas por análisis de rayos X de un monocristal en una solución de CH₂Cl₂ la vista general de las moléculas **4a** y **4c** se observan en Figura 1 y 2.

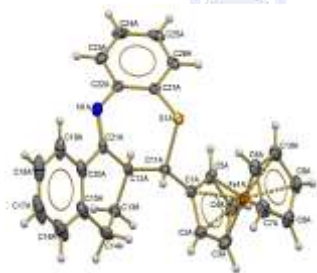


Figura 1: Estructura cristalina **4a**

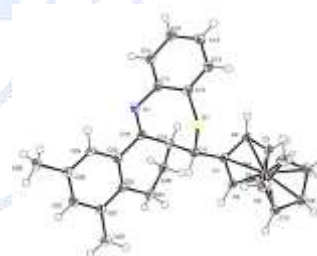


Figura 2: Estructura cristalina **4c**

Conclusiones:

Se obtuvieron los compuestos de partida de las ferrocenil- α,β -enonas 1a-c. En todas las reacciones con *o*-aminofenol se obtuvo como producto lateral el benzotiazol 3. En las dihidrobenzotiazepinas obtenidas los rendimientos obtenidos están del 64 al 74%. Se sintetizaron cuatro nuevas benzotiazepinas por métodos de espectrometría de RMN 1H Y 13C, IR, Espectrometría de masas, análisis elemental y se corroboraron su estructura por difracción de rayos de X de monocristal.

Agradecimientos: Este trabajo fue realizado gracias al proyecto CONACyT No. 251437 y al Proyecto DGAPA-PAPIIT No. IN-215015.

Referencias:

- [1] E.O Fischer, W Pfab; Naturforsch. 1952, B7, 377
- [2] Gaumont, A. C.; M.; Levillain, J Chem. Rev. 2009, 109, 1371-1401.
- [3] A. M. El-Bayouki, Org. Chem. Inter. (2013) 1-71.
- [4] T.J. Kealy, P.L. Pauson; Nature. 1951,

Síntesis de complejos de diazaborininas con propiedades fluorescentes

José Arturo Frausto García,¹ Julio César López Martínez,¹ Eduardo Peña Cabrera,¹ Marcos Flores Álamo,² Francisco Delgado Reyes,³ Miguel Ángel Vázquez Guevara¹.

¹ División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Universidad de Guanajuato.

² Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

³ Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional.

joarfraga@outlook.com

Resumen

Se sintetizó una familia de nuevos complejos con estructura de diazaborininas, a partir de la coordinación N→B entre β-dicetoiminas y una fracción procedente del OEt_2BF_3 , empleando una estrategia de dos pasos a partir de 4-amino-2-etoxi-3-alquenilcarbenos de Fischer como sustratos de partida, transformados bajo condiciones catalíticas con Cu(II). Los compuestos resultantes fueron obtenidos en rendimientos de moderados a buenos, exhibiendo estabilidad térmica y tolerancia atmosférica; asimismo, presentaron una respuesta fluorescente a distintas longitudes de onda, la cual se cree puede ser modulada de acuerdo al patrón de sustitución.

Introducción

Los carbenos de Fisher son complejos que se pueden emplear para la síntesis de sistemas anulares; además, son importantes debido a que representan una solución en muchos problemas de aplicación de la química orgánica. Se han reportado síntesis con 2-metil-1,3-dimorfolino-1,3-butadieno, el cual puede reaccionar con complejos carbénicos de Fischer α,β -insaturados y de este modo dar un amplio rango de productos que varían según el patrón del doble enlace.¹ Paralelamente, estos sistemas han permitido el desarrollo de metodologías aplicadas en la obtención de estructuras tipo azadieno, cuyo amplio poder coordinante las hace atractivas en el campo de la catálisis.

Investigaciones pasadas han demostrado que introducir un átomo de nitrógeno en sistemas conjugados provee de un carácter electrofílico al sistema. Este descubrimiento dio paso al desarrollo de las reacciones aza Diels-Alder, donde al sustituir el azadieno con un grupo electro-atractor, se genera un aumento en la deficiencia electrónica característica de estos compuestos, lo cual puede ser aprovechado para activar exitosamente como dienófilos incluso olefinas simples. De manera contraria, la adición de grupos electrodonadores aumenta el carácter nucleofílico de los compuestos azadieno, con la ventaja de facilitar su reactividad frente a un dienófilo electrodeiciente.²

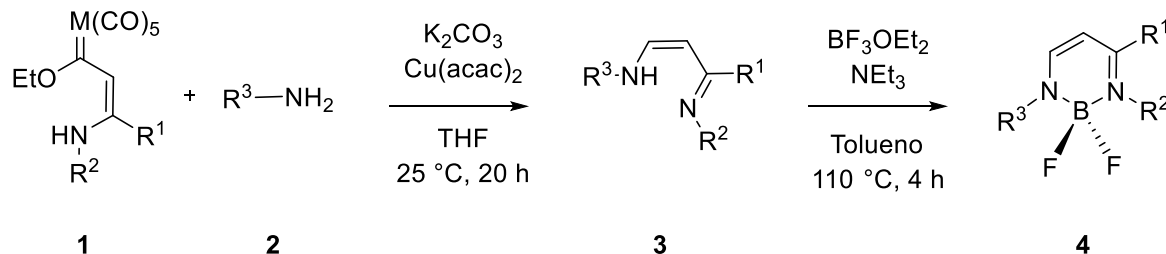
Además, los compuestos azadienos también son de gran utilidad debido a su reactividad en cicloadiciones [4+2] para la formación de piridinas, importantes en la industria farmacéutica.³

Por otro lado, la síntesis de compuestos fluorescentes es de sumo interés en diversas ramas de estudio como son la biología, la medicina, la bioquímica, e incluso en la industria. Estos compuestos resuelven diversos problemas, sirviendo como marcadores biológicos y dando lugar a la señalización celular, aumentando, por ejemplo, el alcance y la eficiencia de protocolos de detección usados en el diagnóstico de padecimientos como el cáncer.⁴ En los últimos años ha surgido un gran interés en el desarrollo de diversos compuestos fluorescentes con mayor estabilidad, menores costos y mayor especificidad.⁵

Los complejos de difluoroboro coordinados son compuestos muy populares debido a su gran fluorescencia.⁶ En este sentido, se han reportado varias investigaciones donde se muestra el diseño y desarrollo dirigidos de esta clase de complejos, catalizadas por metales de transición.⁷ Las propiedades luminiscentes que exhiben estas estructuras han sido utilizadas con éxito y muestran aplicación como sondas bioquímicas y como diodos orgánicos emisores de luz,⁸ por mencionar algunas.

Exposición

La síntesis de los complejos de coordinación **4** se efectuó según la secuencia descrita en el Esquema 1.



Esquema 1. Etapas de reacción para la formación de complejos tipo diazaborinina

Materiales

Las materias primas para la síntesis de los complejos **1** (carbonilos metálicos, alquinos y anilinas) fueron adquiridas de la casa comercial Sigma Aldrich®. Para la reacción de complejacion se utilizaron las β-dicetoiminas **3** sintetizadas y purificadas en laboratorio. Todas las etapas fueron efectuadas empleando disolventes anhidros y atmósfera de nitrógeno.

Métodos

Para la síntesis de **1** se hizo reaccionar en THF el correspondiente alquínil(alcoxi)carbeno de cromo o tungsteno (500 mg, 1.0 EQ) con la anilina respectiva (1.0 EQ), durante 36 h a temperatura ambiente. Luego de recuperar **1** mediante purificación cromatográfica, éste se mezcló en proporción 1:1 de EQ con otra anilina **2**, una base (K₂CO₃, 2.0 EQ), un ligante auxiliar (fenantrilona, 0.1 EQ) y una sal metálica [Cu(acac)₂, 5% mol], empleando un matraz balón de 25 mL provisto de septum, el cual se purgó y posteriormente se adicionó vía cánula 10 mL de THF. La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 20 h y luego el crudo se purificó por cromatografía en columna, usando mezcla de Hex/AcOEt como eluyente, obteniendo **3**. Para la formación de **4** se adicionó 1.0 EQ del ligante azadieno **3** en un matraz balón de 25 mL previamente secado en un horno, se purgó el matraz con nitrógeno y posteriormente se adicionó con cánula el tolueno anhidro, y con jeringa, la trietilenamina (0.75 EQ) y el dietileterato de trifluoroboro (1.0 EQ). La mezcla se dejó en agitación durante 10 minutos a temperatura ambiente y al término, se permitió un reflujo de 4 horas.⁷ Los productos se recuperaron mediante cromatografía en columna, de forma similar a las etapas anteriores. La caracterización de los productos e intermediarios se realizó mediante RMN de ¹H, ¹³C y ¹⁹F en CDCl₃ y en el caso de **4**, y los espectros de absorción fueron colectados a concentraciones 10⁻³ M en cloroformo, metanol y tolueno.

Discusión y resultados

Tabla 1. Alcance sintético de la metodología y comparativa de rendimientos.

Entrada	Carbeno	M	R ¹	R ²	R ³	Complejo	Rto. (%)
1	1a	Cr	Ph	2-IC ₆ H ₄	2-IC ₆ H ₄	4a	91
2	1b	W	Ph	2-IC ₆ H ₄	2-IC ₆ H ₄	4a	85
3	1c	Cr	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4b	85
4	1a	Cr	Ph	2-IC ₆ H ₄	Ph	4c	79
5	1a	Cr	Ph	2-IC ₆ H ₄	5-nitrotiazol	4d	67
6	1a	Cr	Ph	2-IC ₆ H ₄	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	4e	60
7	1a	Cr	Ph	2-IC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4f	80
8	1b	W	Ph	2-IC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4f	75
9	1c	Cr	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	2-IC ₆ H ₄	4-NO ₂ C ₆ H ₄	4g	88
10	1a	Cr	Ph	2-IC ₆ H ₄	6-nitrobenzotiazol	4h	76
11	1a	Cr	Ph	2-IC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4i	86

Según indican los rendimientos globales mostrados en la Tabla 1 para los productos **4**, el centro metálico ejerce un efecto preferencial en la síntesis cuando se trata de cromo comparado con tungsteno (**4a**, entradas 1 y 2; **4f**, entradas 7 y 8).

Por otro lado, la sustitución sobre R³ respondió de forma preferencial en los casos con grupos electro donadores (**4i**) sobre electro atractores (**4f**), como se observa en las entradas 7 y 11. Además, cuando la sustitución en esta posición fue hecha con aminas heteroaromáticas, el rendimiento bajó comparado con las anilinas utilizadas (**4d**, entrada 5; **4h**, entrada 10). No obstante,

la posición R² fue menos susceptible a la sustitución con grupos electro atractores, como indican los rendimientos equiparables de los complejos **4b** y **4g** (entradas 3 y 9).

En relación al alcance de la síntesis, se puede comentar que sólo las aminas aromáticas mostraron potencial para este método, pues cuando se probó **2** con R³ siendo una cadena alifática, la reacción procedió en otra dirección.

Finalmente, para la caracterización de las moléculas se observa la desaparición del singulete ancho del grupo amino en el espectro de ¹H y la consecuente aparición de una señal múltiple cerca de -127 ppm, correspondiente al F enlazado al B en el espectro de ¹⁹F, como una prueba fehaciente de la coordinación N→B en las especies **4**. Como se ejemplifica en la Figura 1, las diazaborininas exhiben dos bandas de absorción cerca de 240 nm y 357 nm, asociadas a transiciones n→π* y π→π*, respectivamente. Las longitudes de emisión varían de acuerdo a los grupos presentes en la estructura, pero en todos los casos se encuentran ubicados en la zona del visible entre el cian y el amarillo.

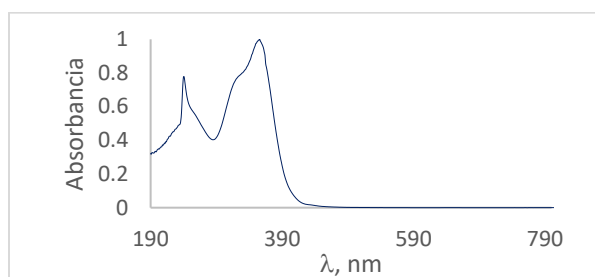


Figura 1. Espectro UV de **4a** en CHCl₃.

Conclusiones

A través de una metodología de reacción ácido-base sencilla, se logró la obtención de los complejos diazaborinina **4** con rendimientos moderados, partiendo de precursores tipo carbenos de Fischer **1**. Las diferentes sustituciones sobre el andamio del azadieno **3** fueron responsables de los rendimientos obtenidos, así como de la naturaleza de la fluorescencia mostrada por los productos. En términos generales, grupos electro atractores estuvieron asociados con rendimientos menores de los productos.

Referencias.

1. Barluenga J.; Aznar F.; Barluenga S.; Fernández M.; Martín, A.; García-Granada, S.; Piñera-Nicolás, A. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2280-2298.
2. Boger, D.; Weinreb, S. (2012). *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*. United States of America: Elsevier, 239-240.
3. Neely, J.; Rovis, T. *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 1010-1015.
4. Huang, C.; Liu, D.; Masuya, D.; Nakashima, T.; Kameyama, K.; Ishikawa, S.; Ueno, M.; Haba, R.; Yokomise, H. *Br. J. Cancer* **2005**, *92*, 1231-1239.
5. Cheng, J.; Ma, X.; Zhang, Y.; Liu, J.; Zhou, X.; Xiang, H. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3210-3219.
6. Lavis, L.; Raines, R. *ACS Chem. Biol.* **2014**, *9*, 855-866.
7. Zhao, D.; Li, G.; Wu, D.; Qin, X.; Neuhaus, P.; Cheng, Y.; Yang, S.; Lu, Z.; Pu, X.; Long, C.; You, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *53*, 13676-13680.
8. Glotzbach, C.; Kauscher, U.; Voskuhl, J.; Kehr, N.; Stuart, M.; Fröhlich, R.; Galla, H.; Ravoo, B.; Nagura, K.; Saito, S.; Yamaguchi, S.; Würthwein, E. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4410-4418.

Síntesis y caracterización de complejo tipo medio sándwich de Ru(II) a partir de ligante diimino.

Morales-Curiel, Luis Felipe¹; Ibarra-Vázquez, María Fernanda¹ Cortes-Llamas, Sara Angelica.¹; Rangel-Salas, Irma Idalia¹

¹Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Química, Blvd. Marcelino García Barragán, 1421, esq. Calzada Olímpica, C.P. 44430 Guadalajara, Jalisco, México.

felipemoralescuriel@gmail.com, FER_SPL@hotmail.com, iirangel@yahoo.com.mx

Resumen:

Las bases de Schiff son comunes en la química organometálica ya que son ligantes con gran versatilidad para coordinarse a metales de transición otorgando una alta estabilidad a los complejos. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un complejo de Ru(II) hexacoordinado el cual cuenta con el ligante 1,6- bis(2-metoxifenil)- 2,5- diaza- 1,5- hexadieno el cual se logra sintetizar partiendo del dímero[RuCl₂(*p*-cimeno)]₂. El complejo se caracterizó por diferentes técnicas como es RMN, FT-IR ATR y ESI-MS.

Introducción:

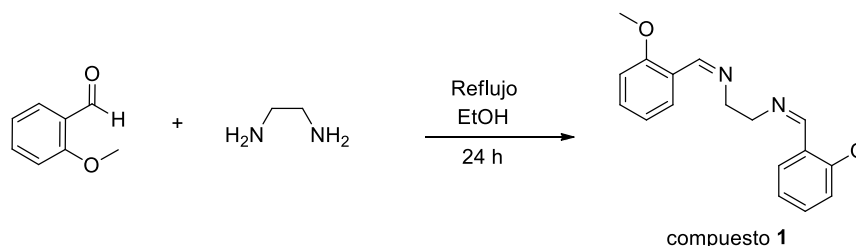
Las bases de Schiff son comunes en la química organometálica ya que son ligantes con gran versatilidad para coordinarse a metales de transición gracias a sus propiedades π -aceptoras por los nitrógenos básicos, formando complejos altamente estables. Los complejos coordinados con bases de Schiff tienen un alto potencial interdisciplinario como la química bioinorgánica y catálisis. Complejos binucleares con bases de Schiff han contribuido enormemente para el entendimiento del mecanismo de intercambio entre dos iones metálicos [1]. Además se han reportado complejos con ligantes derivados de bases de Schiff coordinándose de forma monodentada a metales como Pd y Ni los cuales presentan una alta estabilidad [2,3]. Por otro lado se ha observado en reportes previos que los complejos de Ru especialmente coordinados a ligantes derivados de diiminas y difosfinas muestran una alta actividad catalítica en hidrogenaciones selectivas de cetonas. [4].

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un complejo catiónico de Ru(II) hexacoordinado (compuesto 2) [Esquema 2], enlazado por un ligante tipo diimino

Metodología

1. Formación del ligante 1,6- bis(2-metoxifenil)- 2,5- diaza- 1,5- hexadieno (1) [5]

En un matraz de 100 ml se colocan 2 eq de 2-metoxi-benzaldehído y 1 eq de etilendiamina en EtOH, la reacción se lleva a reflujo durante 24 horas, el producto precipita como un sólido blanco, se filtra y se recrystaliza en EtOH (Esquema 1).

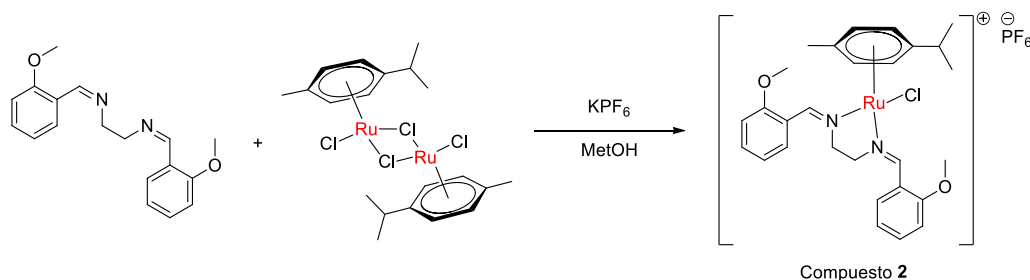


Esquema 1.- Esquema de síntesis del compuesto 1

2. Formación del complejo [Ru(1)(*p*-cimeno)Cl][PF₆] (2)

La reacción se lleva a cabo en un solo paso, se colocan 2 eq del compuesto 1 en MeOH posteriormente se adiciona 1 eq del precursor metálico [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂, se deja en agitación a temperatura ambiente por un lapso de 1 h, en seguida se adicionan 2.5 eq de hexafluorofosfato de potasio y se deja en agitación 12 h, pasado ese tiempo se obtiene un precipitado cristalino de

color amarillo (Esquema 2).



Esquema 2.- Esquema de síntesis del compuesto 2

Resultados y discusión

La formación del complejo se ha confirmado por varias técnicas espectroscópicas, la Tabla 1 muestra los desplazamientos observados en RMN de ^1H para el compuesto 2, así como para el precursor metálico y el compuesto 1, en donde se muestra un desplazamiento hacia campo bajo en la señal perteneciente al diimino que va de 8.71 a 8.90 ppm, además un cambio en el desplazamiento de los hidrógenos pertenecientes al fragmento $(\text{CH}_2)_2$ del diimino de 3.88 a 3.79 ppm. En referencia al precursor metálico, se presenta un cambio en el desplazamiento en los hidrógenos aromáticos desde 5.48 a 4.47 ppm una vez formado el compuesto 2, esto puede ser debido al cambio del entorno químico después de que se coordina el ligante diimino. Además de este cambio se puede observar que los hidrógenos del p-cym $\text{CH}-\text{CH}_2$ y $\text{CH}-\text{CH}_2$ van desde 2.92 a 2.31 y 1.28 a 0.93 respectivamente. A manera de comparación se presentan los desplazamientos en RMN de los compuestos 3 y 4, ya reportados en la literatura.

Tabla 1. Desplazamientos químicos (δ) expresado en ppm en RMN de ^1H para los compuestos 1, 2, 3, 4 y precursor metálico

Grupo funcional	1	[RuCl2p-cym]2	2	3	4
O-CH3	3.88 (6H)	-	3.79 (6H)	-	-
ArH	6.72-8.05 (4H)	-	6.34-7.27 (8H)	-	6.76-8.20 (8H)
CH=N	8.71 (2H)	-	8.90 (2H)	8.97-9.1 (2H)	8.78 (2H)
N-CH2-CH2-N	3.88 (4H)	-	3.79 (4H)	3.68 (4H)	3.51-4.08 (4H)
p-cym CH-CH3	-	2.92 (2H)	2.31 (1H)	2.66 (1H)	2.93 (1H)
p-cym Ar-CH3	-	2.16 (6H)	1.81 (3H)	-	2.27 (3H)
p-cymAr-H	-	5.48 (8H)	4.47 (4H)	4.5-5.13 (4H)	4.96-5.15 (4H)
p-cym CH-CH3	-	1.28(12H)	0.93 (6H)	1.1-1.2 (6H)	1.22 (6H)

En RMN de ^{13}C la señal más representativa en los complejos de este tipo es la perteneciente al fragmento $\text{C}=\text{N}$ la cual según complejos previamente reportados, como aquellos que sintetizaron en el grupo del Dr. Bekir C, Etinkaya en 2008 (compuestos

3 y **4**) se aprecian alrededor de 160-190 ppm, en el compuesto **2** esa señal es apreciada en 174.30 ppm similar a la de los complejos reportados previamente (Figura 2) [6].

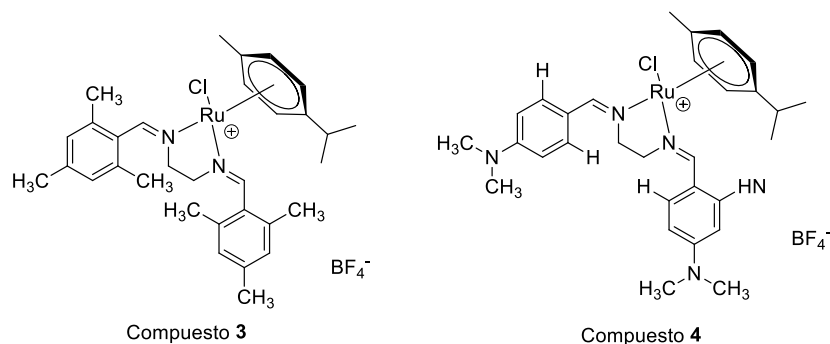


Figura 2.- a) Estructura del compuesto **3** b) Estructura del compuesto **4**

Además se llevó a cabo la caracterización por FT-IR ATR, (Tabla 2) en donde para el compuesto **1** se observan estiramientos típicos del enlace C=N en 1633 cm^{-1} la cual en el compuesto **2** se mantiene en la misma longitud de onda, sin embargo, la banda disminuye, pasando de ser muy intensa a débil, probablemente por el impedimento del movimiento vibracional debido a la coordinación al centro metálico por los átomos de nitrógeno, agregando una comparación para el compuesto **2**, se agrega la banda de estiramiento del compuesto **3** (Figura 2) teniendo una longitud de onda muy similar a los ya comentados. Una de las bandas más representativas para la caracterización del compuesto **2** es la observada a 827 cm^{-1} la cual no se presenta para el compuesto **1**, esta señal es asignada al estiramiento del enlace P-F del PF_6 que funge como contraión en el compuesto **2**.

Tabla 2. Bandas en IR representativas de los compuestos **1**, **2**, **3** y **4** expresados en cm^{-1} .

Grupo funcional	1	2	3	4
C=N	1633	1633	1626	1620
Ar-O-CH ₃	1282	1249	-	-
C=C-H	765	764	-	-
P-F	-	827	-	-

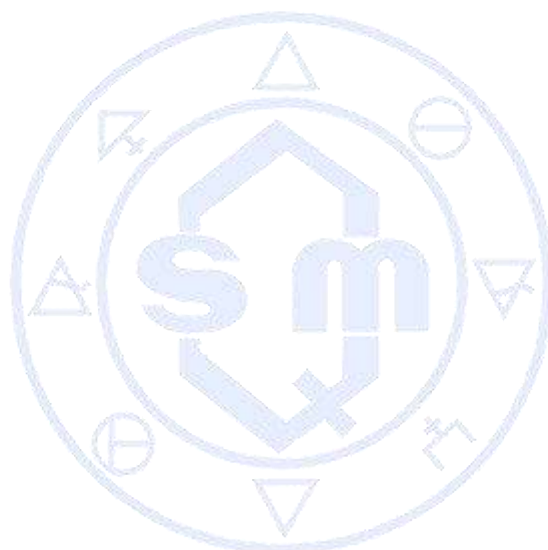
Por medio de la caracterización ESI-MS se observó un pico intenso en $m/z = 567$ uma, que corresponde al catión molecular del complejo, sin el contraión PF_6 .

Conclusión:

Por medio de la ruta sintética llevada a cabo se ha logrado obtener el compuesto **2** de manera sencilla, en un solo paso, la caracterización por medio de las diversas técnicas ha demostrado que el ligante se encuentra coordinado al Ru por medio de los nitrógenos formando un quelato, la esfera de coordinación del rutenio se completa con un cloro y un p-cimeno, formando un complejo catiónico, el cual cuenta con un PF_6 como contraión. Nuestro grupo de investigación se encuentra actualmente trabajando en los complejos análogos con Ir y Rh con la finalidad de obtener complejos estables y aplicables en catálisis homogénea.

Referencias:

- [1] Hernández-Molina, R.; Mederos, a. Comprehensive Coordination Chemistry II. Comprehensive Coordination Chemistry II 2004, 411–446.
- [2] Braunstein, P.; Pietsch, J.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; DeCian, A.; Fischer, J. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996, 3571-3574.
- [3] Calligaris, M.; Randaccio, L. Comprehensive Coordination Chemistry, Wilkinson, G.; Guillard, R. D.; McCleverty, J. A., Ed., Pergamon: Oxford, 1987, Vol 2, Chap. 20, pp 715-738.
- [4] Ma, G.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, R. G.; Patrick, B. O.; James, B. R.; Hu, T. Q. Ruthenium(II) Diphosphine/diamine/diimine Complexes and Catalyzed Hydrogen-Transfer to Ketones. Organometallics 2007, 26 (II), 846–854.
- [5] El-Gamel, N. E. a. Coordination Behaviour and Biopotency of Metal NN Salen Complexes. RSC Advances 2012, 2, 5870.
- [6] Ulusoy, M.; Çetinkaya, E.; Çetinkaya, B. Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates Using Diimine Ru(II) Complexes as Catalysts. Applied Organometallic Chemistry 2009, 23 (November 2008), 68–74.



Sociedad Química de México, A.C.

“La química nos une”

Trabajos profesionales

Complejos de iridio (I) y (III) con carbenos *N*-heterocíclicos derivados de aminoácidos

Irma Idalia Rangel-Salas*, José Roberto Estrada-Flores, Sara Angélica Cortés-Llamas

Universidad de Guadalajara, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Departamento de Química, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Col. Olímpica, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México.

iiangel@yahoo.com.mx

En este trabajo se sintetizaron complejos de iridio (I) y (III) con ligantes auxiliares 1,5-ciclooctadieno (Cod) o pentametilciclopentadienilo (Cp*), y carbenos *N*-heterocíclicos derivados de los aminoácidos naturales metionina, fenilalanina y valina. Los ligantes y complejos fueron preparados por una ruta de síntesis que involucra una reacción *one-pot* entre el aminoácido en medio básico, para-formaldehído, glioxal y amoniaco, para formar el anillo de imidazol, posteriormente una esterificación en el fragmento del aminoácido y *N*-alquilación en el anillo imidazólico, generan las sales de imidazolio (**1a-c**), las cuales por transmetalación vía carbenos de plata y el dímero de iridio correspondiente, dan lugar a los compuestos organometálicos de iridio (I) (**2a-c**), e iridio (III) (**3b-c**). Los compuestos fueron caracterizados por IR, RMN de ¹H, ¹³C y HRMS. Se obtuvo la estructura cristalina para el complejo de iridio derivado de la fenilalanina (**3b**). Se estudió la hidrogenación por transferencia de acetofenona, usando 2-propanol como donador de hidrógeno, KOH y los complejos de iridio (I) (**2a-c**) preparados *in situ*, como catalizadores, encontrando una conversión del 100 % al 1-feniletanol, a 80 °C y 50 min para el complejo derivado de la metionina (**2a**).

Extenso

Introducción

Las sales de imidazolio derivadas de aminoácidos naturales son de gran interés actualmente, debido a sus potenciales aplicaciones como líquidos iónicos^[1] y como precursores de complejos carbenos *N*-heterocíclicos (NHC's).^[2] La incorporación del centro quiral derivado del aminoácido puede conducir a aplicaciones muy importantes en estos dos campos de la química. En particular, los NHC's han sido reconocidos como ligantes ubicuos en química organometálica, lo cual es demostrado con numerosas aplicaciones, que van desde catálisis homogénea hasta ciencia de materiales y medicina.^[3]

Materiales y métodos

Las sales de imidazolio (**1a-c**) fueron obtenidas a partir del aminoácido en medio básico, con 1 equiv. de para-formaldehído, 1 equiv. de glioxal y 1 equiv. de amoniaco, durante 4 h a 50°C, para formar los carboxilatos imidazólicos, que son extraídos con metanol.^[4] Posteriormente se llevó a cabo la esterificación en el fragmento del aminoácido y la *N*-alquilación en el anillo imidazólico usando 3.5 equiv. de bromoetano en acetonitrilo, por 3 días a 80°C, para obtener las sales de imidazolio (**1a-c**), que fueron purificadas por cromatografía en columna con sílica gel.

Las sales de imidazolio (**1a-c**), fueron desprotonadas con óxido de plata en diclorometano, por 12 h a temp. amb., para formar los carbenos de plata, que en presencia del dímero de iridio correspondiente, disuelto en diclorometano por 12 h a temp. amb., dan lugar a los complejos organometálicos de iridio (I) (**2a-c**), e iridio (III) (**3b-c**).

La caracterización de los compuestos se realizó mediante espectroscopía IR (Thermo-Scientific Nicolet iS5 equipado con accesorio ATR iD5), RMN de ¹H, ¹³C y HMQC (Jeol JNM-ECA a 600.17 y 199.98 MHz, respectivamente), HRMS y difracción de rayos X de monocristal (Oxford Diffraction Gemini CCD, CuK α , λ = 1.54184 Å).

En la catálisis se utilizó acetofenona (2 mmol), KOH (0.2 mmol) y los complejos de iridio (**2a-c**) preparados *in situ* (0.02 mmol) en 10 mL de 2-propanol, la reacción se llevó a cabo a 80°C. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción, que fueron tratadas al aire con éter etílico y diluidas en acetato de etilo HPLC para el análisis por cromatografía de gases (Shimadzu GC-2010-Plus).

Discusión de resultados

imidazol y del metileno bencílico. Los átomos de cloro también forman puentes de hidrógeno intramoleculares con el hidrógeno alfa al grupo éster y el metileno unido al nitrógeno del imidazol. Se observa también el cambio en la configuración del carbono quiral en el complejo, la epimerización ya ha sido atribuida en otro estudio^[5] al uso del óxido de plata en la transmetalación, durante un tiempo largo de reacción.

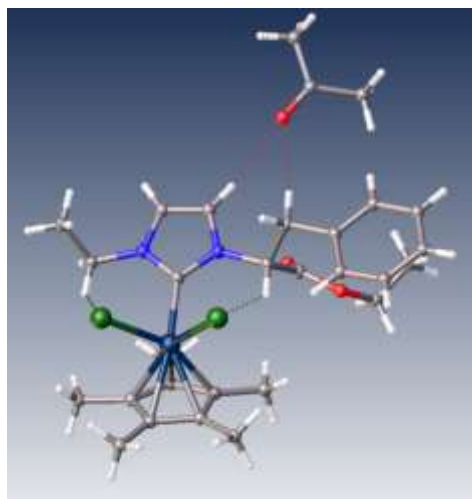


Figura 3. Estructura cristalina para el complejo **3b**.

[Ir-Cat]	Tiempo (min)	Conversión (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
2a	50	99	100	120
2b	420	60	60	8.5
2c	420	3.5	3.5	0.5
2b*	360	74	74	11
1a	420	8.5	8.5	1.5
1b	420	2	2	0.3

Tabla 1. Hidrogenación por transferencia de acetofenona

Se estudió la hidrogenación por transferencia de acetofenona, usando 2-propanol como donador de hidrógeno, KOH y los complejos de iridio (I) (**2a-c**) preparados *in situ*, como catalizadores, encontrando como mejor resultado, una conversión del 100 % al 1-feniletanol, a 80 °C y 50 min para el complejo derivado de la metionina (**2a**), no se tiene evidencia que el azufre esté coordinado al iridio, pero puede tener un efecto favorecedor en la catálisis.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron complejos de iridio (I) y (III) que contienen ligandos NHC derivados de aminoácidos. La estructura cristalina del complejo **3b** confirma la estructura, pero muestra la epimerización del centro quiral, por lo cual se buscará otras condiciones para la desprotonación de las sales de imidazolío. Los complejos de iridio (I) fueron probados en la hidrogenación por transferencia de acetofenona, encontrando un sistema (**2a**) con una alta conversión al 1-feniletanol. Actualmente están bajo estudio los complejos de iridio (III) y los análogos de rodio y rutenio.

Referencias

- [1] X. Chen, X. Li, A. Hu, F. Wang, "Advances in chiral ionic liquids derived from natural amino acids," *Tetrahedron Asymmetry*, 19(1), 1–14, 2008.
- [2] L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, C. Vincent, "Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors," *Chem. Rev.*, 2705–2733, 2010.
- [3] F. Glorius (Ed.), *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis*. 2007.
- [4] (a) W. Bao, Z. Wang, and Y. Li, "Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids," *J. Org. Chem.*, 68(2), 591–593, 2003. (b) M. A. Reynoso-Esparza, I. I. Rangel-Salas, A. A. Peregrina-Lucano, J. G. Alvarado-Rodriguez, F. A. Lopez-Dellamary-Toral, R. Manriquez-Gonzalez, M. L. Espinosa-Macias, and S. A. Cortes-Llamas, "Synthesis and characterization of Au(I) and Au(III) complexes containing N-heterocyclic ligands derived from amino acids," *Polyhedron*, 81, 564–571, 2014.
- [5] J. DePasquale, N. J. White, E. J. Ennis, M. Zeller, J. P. Foley, and E. T. Papish, "Synthesis of chiral N-heterocyclic carbene (NHC) ligand precursors and formation of ruthenium(II) complexes for transfer hydrogenation catalysts," *Polyhedron*, 58, 162–170, 2013.

Complejos de Cu(I) con ligantes SACNAC

Edson D. Hernández V.,¹ Gabriel A. Andreu de R.,¹ Jorge Solís,¹ José C. Alvarado M.,¹ Crispín Cristobal,¹ Gerardo González G.,¹ Gloria Sánchez C.,² **Jorge A. López**^{1*}

¹Departamento de Química. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato. Campus Guanajuato. Calle Noria Alta s/n. 36050. Guanajuato, Guanajuato, México.

²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

albinol@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos sobre la reactividad de complejos de Cu(I) hacia ligantes de tipo SacNac: Ar'NC(Me)CHC(Me)S; Ar = Dipp, **L₁H**; Mes, **L₂H**). Las reacciones de [Cu(PPh₃)₃NO₃], con los ligantes **L₁H** y **L₂H**, conduce a los complejos de fórmula general [Cu(SacNac)PPh₃]. Por otro lado, cuando los ligantes se tratan con un equivalente de [Cu(PMe₃)₃NO₃], en disolución se forman los compuestos análogos [Cu(SacNac)PMe₃]; sin embargo, cuando se evapora a sequedad y cristaliza, se obtienen los compuestos triméricos, [Cu₃(SacNac)₃], provenientes de la eliminación de la trimetilfosfina. Estos trímeros se han obtenido también por tratamiento del ligante SacNac con un equivalente de CuBr y como base Net₃. La caracterización completa de uno de ellos se logró por difracción de rayos X de monocristal.

Introducción

Los ligantes NacNac, junto con los ligantes Acac, Figura 1, representan un hito tanto en química de coordinación como en química Organometálica. Los ligantes primeros, tienen ciertas ventajas sobre los ligantes Acac, debido a que los parámetros estéricos y electrónicos pueden ser ajustados para afinar y sintonizar las propiedades de un ion metálico coordinado, y así estabilizar complejos que presentan propiedades inusuales: fotoquímicas, estados de oxidación, números de coordinación, geometrías, enlaces y reactividades.¹ En las últimas tres décadas se ha prestado especial interés a los ligantes asimétricos X,Y-donadores, especialmente cuando X= átomo duro y Y= átomo blando, lo cual les puede conferir propiedades hemilábiles.² Estos aspectos han inspirado a investigar la síntesis de nuevas especies bidentadas que incorporen un átomo donador blando tal como el azufre. Recientemente, en

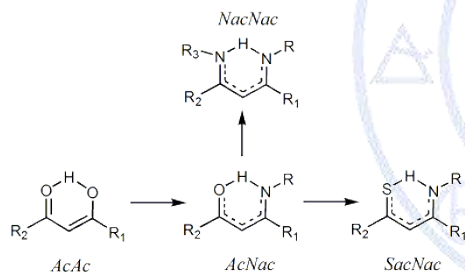


Figura 1. Los ligantes AcAc y AcNac son precursores de los NacNac y SacNac.

nuestro grupo de trabajo hemos iniciado una línea de investigación enfocada a la síntesis de nuevos complejos conteniendo ligantes tipo AcNac y SacNac, así como, a su potencial aplicación como catalizadores y/o compuestos con propiedades farmacológicas.³ Recientemente, hemos descrito la síntesis y la caracterización de complejos de Pd(II) y de Pt(II) de tipo [M(SacNac)Me(PMe₃)] (donde M= Pd(II), Pt(II) y SacNac=[H₃CC(S)CHC(NAr)CH₃] (Ar= Disp o Ms)).⁴ Como continuación natural de dichos estudios, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación (heterolépticos) de níquel y paladio conteniendo ligantes AcNac y SacNac.

Discusión de resultados

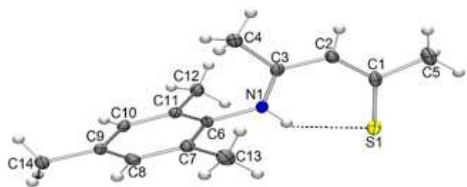


Figura 2. a) Diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del ligante L_2H . Algunas distancias (Å) y ángulos de enlace (°) importantes: S1-C1 1.686(3), C1-C2 1.390(3), C2-C3 1.401(3), C3-N1 1.323(3), NH-S1 2.220(3); N1-C3-C2 122.1(2), C6-N1-C3 1

estructura electrónica que se basa en orbitales moleculares intrínsecos, mostrando la deslocalización de carga que existe en este fragmento, y que se encuentra en congruencia con el hecho de que la forma tautomérica tiocetoimina es la forma predominante en estado sólido.

La síntesis y caracterización mediante los métodos espectroscópicos comunes de los ligantes SacNac L_1H y L_2H ya ha sido reportada por nosotros [4]. En esta ocasión, se presenta la estructura cristalina de uno de ellos, ya que se lograron crecer cristales adecuados del derivado isopropilo, para su estudio de difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2 se muestra el diagrama ORTEP con elipsoides al 50% de probabilidad del ligante L_2H , mientras que la Figura 3 se recogen los orbitales π del fragmento NCCCS; los cálculos se realizaron en base a datos conseguidos con el estudio de difracción de rayos X de monocristal y mediante el programa computacional IBOVIEW, programa para análisis molecular de

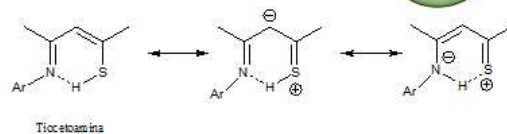
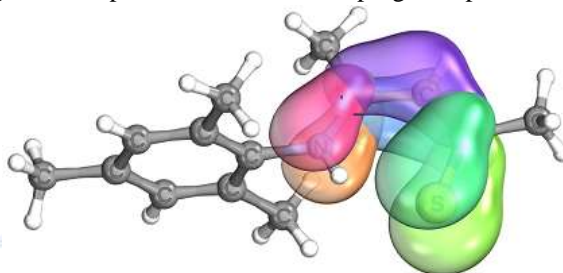
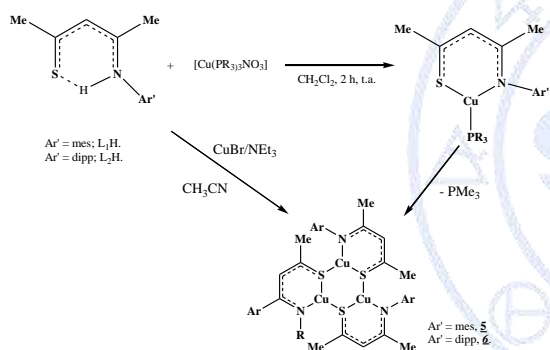


Figura 3. Orbitales π del esqueleto NCCCS del ligante L_2H .



- 1. L₁H, PPh₃
- 2. L₂H, PPh₃
- 3. L₁H, PMe₃
- 4. L₂H, PMe₃

Esquema 1. Reacciones de síntesis de los complejos. La reacción de los ligantes SacNac, Esquema 1, con un equivalente del $[Cu(PPh_3)_3NO_3]$ conduce a la formación de los compuestos cristalinos **1** y **2**, los cuales fueron caracterizados por medio de RMN, IR y análisis elemental; en el caso del complejo **2**, se determinó su estructura cristalina mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal.

Esquema 1. Reacciones de síntesis de los complejos.

Los experimentos bidimensionales de RMN nos permitieron asignar, tanto los protones como los carbonos, de manera inequívoca. En la figura 3 se muestra el espectro de RMN HMBC del complejo **2**. De destacar, es la ausencia de la señal del protón imínico, que en el espectro de protón del ligante de partida se encuentra arriba de 15 ppm, lo cual sugiera la coordinación del ligante SacNac al átomo de cobre. La presencia de las fosfinas se pone de manifiesto a partir de la RMN de $^{31}P\{^1H\}(CD_3Cl, 500\text{ MHz})$, donde se encuentra una señal con desplazamiento a $\delta=3.49$ y $\delta=3.59$ para los complejos **1** y **2**, respectivamente. Por otro lado, cuando los ligantes se hacen reaccionar con el nitrato complejo de Cu(I) pero ahora conteniendo el ligante PMe_3 , se obtienen los complejos de cobre (I), $[Cu(SacNac)PMe_3]$. La presencia de las fosfinas se hace indiscutible de los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}(CD_3Cl, 500\text{ MHz})$, $\delta=-46.27$ y $\delta=-45.63$. De manera inesperada, cuando se ponen a cristalizar ambos complejos, se obtienen nuevas especies de Cu(I) de tipo triméricas, $[Cu(SacNac)]_3$, donde las características principales de estos complejos son la coordinación $\kappa^2(N,S)$ de los ligantes SacNac y la ausencia de los ligantes PMe_3 . La estructura cristalina del complejo **6**, conteniendo los diisopropilos en el anillo aromático, se obtuvo

del complejo de cobre **2**. De destacar, es la ausencia de la señal del protón imínico, que en el espectro de protón del ligante de partida se encuentra arriba de 15 ppm, lo cual sugiera la coordinación del ligante SacNac al átomo de cobre. La presencia de las fosfinas se pone de manifiesto a partir de la RMN de $^{31}P\{^1H\}(CD_3Cl, 500\text{ MHz})$, donde se encuentra una señal con desplazamiento a $\delta=3.49$ y $\delta=3.59$ para los complejos **1** y **2**, respectivamente. Por otro lado, cuando los ligantes se hacen reaccionar con el nitrato complejo de Cu(I) pero ahora conteniendo el ligante PMe_3 , se obtienen los complejos de cobre (I), $[Cu(SacNac)PMe_3]$. La presencia de las fosfinas se hace indiscutible de los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}(CD_3Cl, 500\text{ MHz})$, $\delta=-46.27$ y $\delta=-45.63$. De manera inesperada, cuando se ponen a cristalizar ambos complejos, se obtienen nuevas especies de Cu(I) de tipo triméricas, $[Cu(SacNac)]_3$, donde las características principales de estos complejos son la coordinación $\kappa^2(N,S)$ de los ligantes SacNac y la ausencia de los ligantes PMe_3 . La estructura cristalina del complejo **6**, conteniendo los diisopropilos en el anillo aromático, se obtuvo

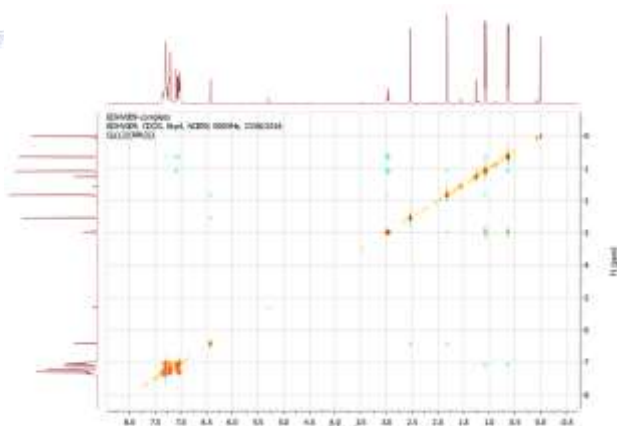


Figura 4. Espectro de RMN HMBC del complejo **2**.

mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal. Los mismos compuestos, **5** y **6**, se obtuvieron por reacción directa del ligante SacNac con un equivalente de CuBr, en presencia de Net_3 y utilizando CH_3CN como disolvente. Conviene mencionar, que actualmente estamos estudiando la aplicación de estos complejos triméricos en reacciones click.

Materiales

Los reactivos y disolventes utilizados fueron de marca Sigma–Aldrich y KEM, usados sin previa purificación. El éter de petróleo y el THF se secaron con sodio metálico a reflujo. Mientras que el diclorometano se secó con hidruro de calcio. Para todas las reacciones que implicaron el uso de un metal, se utilizó la técnica Schlenck. Los ligandos SacNac y las sales de cobre de partida fueron sintetizadas de acuerdo a la bibliografía. La espectroscopia IR se realizó con un equipo de transformada de Fourier marca Bruker, modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada; cada muestra se analizó en forma de pastilla de bromuro de potasio, IR de Fisher Scientific Inc., con 8 repeticiones, de resolución de 4 cm^{-1} , en un rango de frecuencia de (4000 a 400 cm^{-1}). La espectroscopia de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{31}P , así como los espectros bidimensionales como el COSY, NOESY, HMBC y HSQC, se obtuvo en un equipo Bruker de 500 MHz y 400 MHz empleando CDCl_3 como disolvente con TMS como estándar interno. Las estructuras moleculares y cristalinas se obtuvieron mediante difracción de rayos X de monocristal, cuyas reflexiones fueron registradas en un difractómetro Supernova A (Dual) de cryostream usando ω barridos y ánodos con radiación $\text{K}\alpha$ demo ($\lambda = 0.71073$) a 100 K. El análisis elemental fue obtenido en un equipo Perkin Elmer Series II CHNS/O Analyzer.

Métodos

Como ejemplo de la síntesis general de los complejos se presenta la siguiente: En un tubo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se colocaron 1.0 mmol (912.42 mg) de nitrato de tris-trifenil-fosfincobre(I), y 1.0 mmol (273.43 mg) de 4-(2,6-diisopropilfenil)amin -3-penten-2-tiona (L_1H), 1.5 mmol (84.10 mg) de hidróxido de potasio finamente molido, en 20 mL de etanol desoxigenado. La reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas, posteriormente se filtró por cánula y el líquido amarillo se llevó a sequedad. Se realizaron tres extracciones con 15 mL de éter etílico seco y desoxigenado. Nuevamente se llevó a sequedad y se cristalizó en hexano desoxigenado obteniéndose un sólido cristalino amarillo con un rendimiento del 66 %.

Conclusiones

Se prepararon y caracterizaron nuevos complejos de cobre(I) conteniendo ligandos SacNac y como coligandos trimetilfosfina o trifenilfosfina, $[\text{Cu}(\text{SacNac})\text{PR}_3]$. La labilidad mayor de la PMe_3 conduce a nuevas especies triméricas de Cu(I) conteniendo exclusivamente ligandos SacNac.

Bibliografía.

- (a) D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 6198. (b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 601. (c) H.W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 969.
- (a) D. J. Mindiola, *Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 813. (b) J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* 2009, 3455. (c) H. Fan, D. Adhikari, A. A. Saleh, R. L. Clark, F. J. Zuno-Cruz, G. Sanchez Cabrera, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 17351. (d) A. Jana, S. P. Sarish, H.W. Roesky, C. Schulzke, A. Dring, M. John, *Organometallics* 2009, 28, 2563
- (a) Corbin, J. L. *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* 1974, 4, 347-354. (b) Zharkova, G. I. and Baidina, I. A. *Russ. J. Coord. Chem.*, 2009, 35, 36–41. (c) Jones, D.; Cavell, K. and Keim, W. J. *Mol. Cat. A: Chem.*, 1999, 138, 37–52.
- Ruiz Plaza, D.; Alvarado-Monzón, J. C.; Andreu de Riquer, G. A.; González-García, G.; Höpfl, H.; de León-Rodríguez, L. M.; López, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la SEP “Integración de Redes Temáticas de Colaboración Académica 2015”, por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

Estudio experimental de reactividad de cúmulos trinucleares de rutenio con ligantes azufrados

Juan Luis Silva-Sánchez¹, Vianney Gonzalez-Lopez¹, María de Jesús Rosales-Hoz¹.

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Zacatenco.

jlsilva@cinvestav.mx

La química de cúmulos carbonílicos de metales de transición ha despertado un gran interés debido a que al contener múltiples centros metálicos éstos pueden interactuar con diversos ligantes, entre los que se encuentran ligantes organosulfurados. La presencia de compuestos organoazufrados en los combustibles provoca una reducción en el rendimiento de combustión, por lo que se han desarrollado métodos que buscan remover el azufre de compuestos orgánicos como la hidrodesulfuración (HDS), aunque éste proceso remueve eficientemente el azufre de varios compuestos presentes en los combustibles, no logra hacerlo con la misma eficiencia de los derivados aromáticos benzotiofeno (BT) y dibenzotiofeno (DBT). En el presente trabajo se estudia la reactividad del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ con los ligantes tiofeno, BT y DBT.

Antecedentes

El método industrial para la remoción del azufre de mezclas combustibles es la hidrodesulfuración (HDS) en donde el derivado organosulfurado reacciona con hidrógeno sobre un catalizador sólido para obtener H_2S y el hidrocarburo correspondiente¹, dicho método fácilmente logra la desulfuración de algunos compuestos presentes en los combustibles de manera muy rápida y eficiente en tioles (RSH) y tioéteres (R'SR'')² pero para el BT y el DBT se produce un menor rendimiento en la HDS y uno de los motivos de esto es la baja reactividad de ambos que se encuentra entre 1 y 2 órdenes de magnitud menos respecto al tiofeno³ y el hecho de que al tener sustituyentes voluminosos (Figuras 1 y 2) hay impedimento estérico para romper el enlace C-S y lograr la hidrodesulfuración.

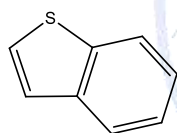


Figura 1. Benzotiofeno

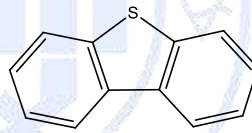
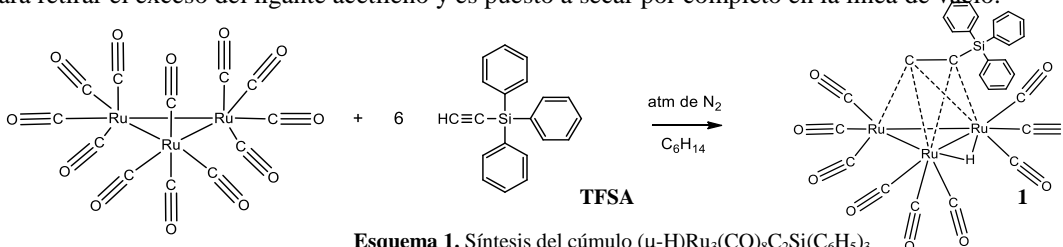


Figura 2. Dibenzotiofeno

Ante la baja reactividad de estos ligantes una posible solución es removerlos completamente de la mezcla combustible, mediante coordinación a fragmentos metálicos Angelici y colaboradores han estudiado que los modos principales de coordinación de éstos ligantes son η^1 a través del átomo de azufre y la coordinación η^6 a través del anillo aromático⁴ y han documentado algunos trabajos en los que reportan estructuras de complejos organometálicos con ligantes BT y DBT coordinados por el átomo de azufre⁵⁻⁸ por lo que es posible que estos ligantes también puedan interactuar con los centros metálicos de cúmulos carbonílicos.

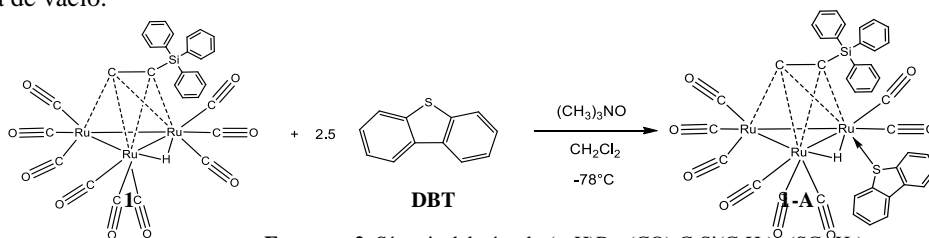
Metodología experimental

$(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**1**) fue sintetizado mediante la reacción mostrada en el Esquema 1, a partir de 100 mg (0.16 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y 266 mg (0.96 mmol) de trifenil silil acetileno (TFSA) los cuales fueron puestos a reflujo con agitación magnética con hexano como disolvente bajo atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, el producto se lava dos veces con hexano frío para retirar el exceso del ligante acetileno y es puesto a secar por completo en la línea de vacío.



Esquema 1. Síntesis del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

El $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(SC}_{12}\text{H}_8)$ (1-A) fue sintetizado mediante la activación química de 1 con óxido de trimetil amina como se muestra en el Esquema 2, en dicho procedimiento se colocan 80 mg (0.095 mmol) de 1 y 52 mg (0.28 mmol) de DBT en disolución de CH_2Cl_2 con agitación magnética por 60 min, el sistema es puesto a enfriar en un baño de hielo seco con acetona. Por otro lado se colocan 15 mg (0.19 mmol) de $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ con 20 ml de CH_2Cl_2 en un embudo de adición, esta mezcla es adicionada gota a gota al sistema inicial por espacio de 30 min. El objetivo de la activación es liberar un grupo carbonilo del cúmulo y dejar un sitio en el cual un nuevo ligante puede coordinarse al átomo metálico. Una vez terminada la adición se deja el sistema con agitación magnética y bajo atmósfera de N_2 por 45 min. Posteriormente la mezcla de reacción se pasa por una columna de sílica-gel con CH_2Cl_2 como disolvente con el objetivo de remover todos los óxidos formados, el producto es secado en la línea de vacío.



Esquema 2. Síntesis del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(SC}_{12}\text{H}_8)$.

Para la síntesis del cúmulo $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-(SC}_8\text{H}_6)$ (1-B) se sigue la misma metodología que se describió para 1-A con el único cambio en el ligante usado que fueron 38 mg (0.28 mmol) de BT.

Discusión de resultados

El cúmulo 1-A fue caracterizado por RMN ^1H mostrando un cambio en el desplazamiento de la señal del hidruro puente de -21.13 ppm a -19.45 ppm, para 1-B el cambio en esta misma señal fue de -21.13 ppm a -19.57 ppm, mientras que el seguimiento por RMN ^{29}Si se observa un cambio en el desplazamiento de -13.45 ppm a -11.85 ppm para ambos cúmulos, Estos cambios en los desplazamientos son atribuibles a la modificación en el entorno químico del hidruro al coordinarse el ligante al cúmulo, además las señales aromáticas en ambos casos mantienen su integración, en la tabla 1, se hace la comparación en los cambios de desplazamiento del hidruro puente y del silicio.

	$^1\text{H } \delta_{\mu\text{-H}}$	$^{29}\text{Si } \delta_{\text{Si}}$
1	-21.13 s	-13.45 s
TFSA	-	-28.42 s
1-A	-19.45 s	-11.85 s
1-B	-19.57 s	-11.85 s

Tabla 1. Comparación en las señales de ^1H y ^{29}Si .

En los espectros de infrarrojo mostrados en la Figura 3, se puede observar un incremento en el número de bandas en la región de los carbonilos para ambos cúmulos respecto a 1, lo que significa que el cúmulo está perdiendo simetría debido a la inclusión en su estructura del ligante.

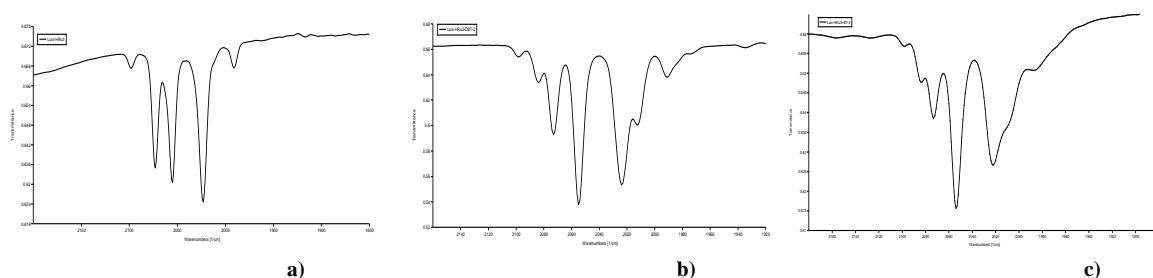


Figura 3. Espectros de IR de la región carbonílica de a) 1, b) 1-A c) 1-B

En la Figura 4 se observa la estructura de un cúmulo con coordinación del DBT que fue sintetizado en el grupo de investigación previamente el cual estructuralmente es muy similar a los compuestos que se reportan en este trabajo con la diferencia de que tiene grupos metilo en lugar de los grupos fenilo, lo cual confirma que si es posible la coordinación del DBT al cúmulo metálico.

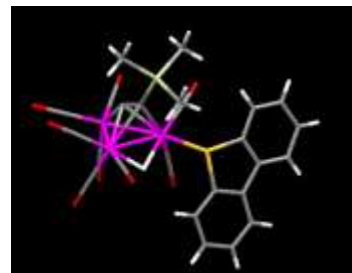


Figura 4. Estructura del compuesto $(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{C}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-(SC}_{12}\text{H}_8)$.

Conclusiones

Es posible la interacción de los ligantes BT y DBT con cúmulos metálicos, a través de la coordinación del átomo de azufre en el modo de coordinación η^1 ya que no hay cambios en la proporción de las señales aromáticas de los ligantes azufrados teniendo cambios en su desplazamiento de 0.01 ppm.

Es necesario que el cúmulo tenga en su estructura un ligante que modifique el entorno de densidad electrónica del mismo lo cual se logra con el TFSA.

Los cúmulos 1-A y 1-B experimentan en un lapso de 10 días la descoordinación del ligante azufrado lo cual es confirmado por las técnicas de resonancia, mostrando los desplazamientos característicos de la materia prima.

Referencias

1. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, (1996).
2. Stacey A. Stoffregen, Paul A. Vecchi, Arkady Ellern, Robert J. Angelici, *Inorganica Chimica Acta* (2007) 360 1711–1716.
3. Chia-Mei Jen Wang and Robert J. Angelici, *Organometallics*, (1990) 9, 1770-1777.
4. P.A. Vecchi, A. Ellern, R.J. Angelici, *Organometallics* (2005) 24, 3725.
5. Moon-Gun Choi and Robert J. Angelici, *Organometallics* (1991) 10, 2436-2442.
6. Michael A. Reynolds, Ilia A. Guzei, and Robert J. Angelici, *Organometallics* (2001) 20, 1071-1078.
7. Robert J. Angelici *et. al.* *Organometallics* (1999) 18, 4075-4081.
8. Michael A. Reynolds, Ilia A. Guzei and Robert J. Angelici, *Inorganic Chemistry*, (2003) 42, 7.

Sociedad Química de México, A.C.

“La química nos une”

Reactividad inesperada de las sales de piridinio hacia los complejos alquil carbenos de Fischer como una estrategia divergente para producir *oxo*-heterociclos

María Inés Flores-Conde,¹ Fabiola N. de la Cruz,² Julio López,¹ J. Óscar C. Jiménez-Halla,¹ Eduardo Peña-Cabrera¹ Marcos Flores-Álamo,³ Francisco Delgado,⁴ Miguel A. Vázquez.^{1*}

¹Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, 36050, Guanajuato, Gto., México.

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza e Ing. J. Cárdenas Valdez S/N, 25280, Saltillo, Coah., México.

³Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Insurgentes Sur S/N, 04510, CDMX, México.

⁴Departamento de Química Orgánica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas-IPN, Prolongación Carpio y Plan de Ayala S/N, 11340, CDMX, México.

mifc2009@gmail.com

Resumen

La reacción inesperada de las sales de piridinio ceto aromáticas **3a-e** frente a los complejos alquil carbenos de Fischer **1a-f** se llevó a cabo en un proceso en cascada para la síntesis de 4,6-piranonas **5a-k** y 2,3,5-furanos **6a-k** con rendimientos del 45-95 %.

De acuerdo a los resultados de los experimentos de marcaje isotópico, el mecanismo de reacción, involucra como paso inicial la Adición de Michael, al parecer esta adición es el paso clave de la reacción, obteniendo una molécula resonante que es la responsable de la formación de la molécula de furano y de 2-piranona.

Introducción

Desde el descubrimiento en 1935¹ las sales de piridina, han sido ampliamente estudiadas. Sin embargo tienen la ventaja de ser moléculas fácilmente sintetizadas y poseen una amplia variedad de aplicaciones como nucleófilos. En particular, piridinas,² quinolinas e indolizinas³ han sido sintetizadas para usarlas como bloques constructores. En este sentido, podrían estar involucrados en diferentes procesos, como las reacciones multicomponentes 1,3-cicloadiciones⁴ adiciones de Michael⁵

Por otro lado, la habilidad de los carbenos de Fischer⁶ para producir una amplia variedad de bloques constructores. Se ha encontrado la evidencia de la síntesis de *orto* y *para* quinonas,⁷ fenoles,⁸ 4-amino-1-azadienos, *N*-bencilpirroles,⁹ entre otras. En este sentido, más de la mitad de las moléculas biológicamente activas producidas por fuentes naturales contienen un fragmento heterocíclico en su estructura.¹⁰ Entre estas moléculas, el núcleo de indolizina y algunas estructuras relacionadas forman parte de una amplia gama de productos naturales.

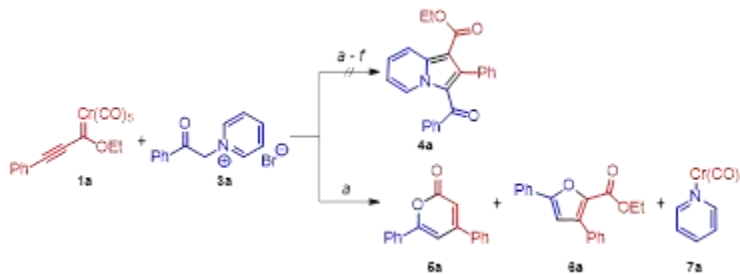
Exposición

Desde el descubrimiento de los complejos carbenos de Fischer (FCCs)⁶ se han convertido en compuestos versátiles en la química orgánica sintética, lo cual ha permitido la construcción de una gran variedad de estructuras altamente funcionalizadas, a través de diversas rutas de reactividad.¹¹ Los furanos polisustituídos son una clase importante de heterociclos de cinco miembros que se encuentran en muchos productos naturales¹² y farmacéuticos¹³. Por otra parte las piranonas, representan importantes bloques constructores que han sido ampliamente usados en diversas síntesis.¹⁴ En particular, las 2-piranonas están asociadas con actividades farmacológicas. Varios métodos han sido descritos para la obtención de estas moléculas, basados en la reactividad de las sales de piridinio, así como el uso de los complejos alquil carbeno de Fischer, en particular bajo estas condiciones empleadas, el fragmento organometálico se conserva en la molécula.

Discusión y resultados

Con el objetivo de buscar nuevas metodologías para la síntesis de indolizinas usando los complejos alquil carbenos de Fischer **1a** (1.2 mol equivalentes) con las sales de piridina **3a** (1.0 mol equivalente) probando diferentes condiciones de reacción. Se probó CH₃CN, tolueno y THF como disolventes y TEA y DIPEA como bases, con lo cual no se obtuvo la indolizina **4a**, aunque hubo transformación completa de los sustratos, observando una mezcla compleja de productos. Una vez purificada la mezcla

de reacción se obtuvo un furano **5a**, 2H-piran-2-ona **6a** y el complejo metálico de piridina **7a**, estos en diferentes proporciones, dependiendo de las condiciones empleadas como se muestra en el (Esquema 1)



Esquema 1. Reacción entre el alquínilcarbeno de Fischer **1a** y la sal de piridina **3a**.

Los resultados fueron sorprendentes, debido a que se había establecido que sin duda alguna se había llevado a cabo una reacción de cicloadición (3+2) entre **3a** y un análogo orgánico de **1a**, (dimetilacetilendicarboxilato) y K_2CO_3 , THF a temperatura ambiente durante 4 h, para obtener el núcleo de indolizina **4b** como producto principal. Sin embargo dado este resultado se observa que hay una marcada diferencia de reactividad de las sales de piridina frente a un alquino orgánico y un alquino organometálico, a pesar de su similitud estructural. Por tal motivo la investigación se enfocó en entender el potencial asociado para obtener productos diferentes de lo que se esperaba. Durante la optimización se probaron varias condiciones de reacción para determinar el mejor resultado, observando que el cambio de temperatura juega un papel importante en la formación de los productos (Tabla 1).

Ensayo	Carbeno	Sal	R ¹	R ²	R ³	5 (%)	6 (%)	Rend (%)
1	1a	3a	Ph	Ph	H	5a (45)	6a (29)	74
2	2a	3a	Ph	Ph	H	5a (56)	6a (39)	95
3	1a	3b	Ph	Ph	Me ₂ N	5a (42)	6a (30)	72
4	1a	3c	Ph	C ₆ H ₄ -4-OMe	H	5b (58)	6b (24)	82
5	1a	3d	Ph	C ₆ H ₄ -4-Me	H	5c (57)	6c (24)	81
6	1a	3e	Ph	C ₆ H ₄ -4-Cl	H	5d (55)	6d (30)	85

Tabla 1. Síntesis de Furanos y Piranonas

De acuerdo a los resultados en la tabla 1, se muestra que hay una clara tendencia que favorece la formación de las 2-piranonas **5** sobre los furanos **6**, en prácticamente todos los casos. Las estructuras de las 2-piranonas, los furanos y el complejo de piridina fueron elucidados por espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C, IR. Finalmente las estructuras de los productos **5g** y **6e** fueron inequívocamente determinadas por difracción de rayos-X (Figura 1).

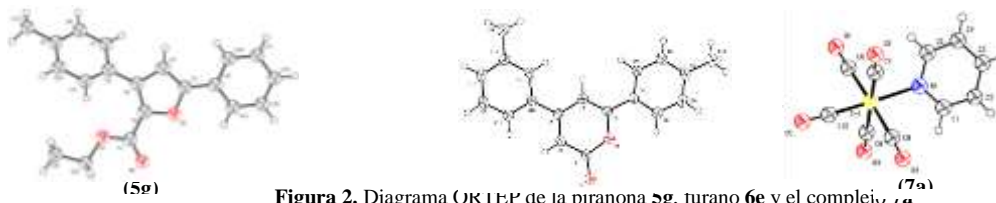


Figura 2. Diagrama ORTEP de la piranona **5g**, furano **6e** y el complejo **7a**.

Conclusiones

Se puede decir que una reacción inesperada entre los complejos alquilcarbenos de Fischer de cromo y tungsteno **1a-f** y **2a** y las sales de piridina **3a-e** fue descrita para obtener ambos productos altamente funcionalizados, es decir las 2-piranosas **5a-k** y los furanos **6a-k** en rendimientos moderados (45-95%), pero con total conversión de los reactivos iniciales. Asimismo la síntesis mostro ser efectiva para una amplia variedad de sustituyentes, principalmente con los aromáticos. Los sustratos pueden seguir una ruta de reacción en cascada, la cual consiste en un proceso en cascada, terminando en la formación de ambos productos observados. Finalmente este método representa un contraste marcado respecto a la reactividad de las sales de piridina, conduciendo a los *oxo*-compuestos en vez de los *aza*-compuestos (indolizinas esperadas inicialmente).

Referencias.

1. F. Kröhnke, Über Enol-Betaine (I. Mitteil.), *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.* 68 (1935) 1177–1195.
2. Larivée, A.; Mousseau, J.J.; Charette, A.B.; Palladium-Catalyzed Direct C–H Arylation of N-Iminopyridinium Ylides: Application to the Synthesis of (±)-Anabasine, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 52–54.
3. A.R. Katritzky, G. Qiu, B. Yang, H.-Y. He, Novel Syntheses of Indolizines and Pyrrolo[2,1-a]isoquinolines via Benzotriazole Methodology, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 7618–7621.
4. K. Sarkunam, M. Nallu, Synthesis of some new indolizines, *J. Heterocycl. Chem.* 42 (2005) 5–11.
5. A. Kumar, G. Gupta, S. Srivastava, Synthesis of New Class of Alkyl Azarene Pyridinium Zwitterions via Iodine Mediated sp³ C–H Bond Activation, *Org. Lett.* 13 (2011) 6366–6369.
6. Fischer, E.O.; Maasböl, A. *Angew. Chem.* 1964, 76, 645.
7. M.A. Vázquez, L. Reyes, R. Miranda, J.J. García, H.A. Jiménez-Vázquez, J. Tamariz, F. Delgado, Facial Stereoselectivity in the Diels–Alder Reactions of (Arylethynyl)ethoxycarbenes of Group 6 with 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-diene and Unusual Rearrangement of Strained Norbornadienyl Fischer Carbene Complexes of Chromium(0), *Organometallics.* 24 (2005) 3413–3421.
8. J. López, F.N. de la Cruz, M.I. Flores-Conde, M. Flores-Álamo, F. Delgado, J. Tamariz, M.A. Vázquez, Regioselective Multicomponent Synthesis of 2,4,6-Trisubstituted Phenols from Fischer Alkynyl Carbene Complexes, *European J. Org. Chem.* 2016 (2016) 1314–1323.
9. F.N. de la Cruz, J. Lopez, J.O.C. Jimenez-Halla, M. Flores-Alamo, J. Tamariz, F. Delgado, M.A. Vazquez, Synthesis of novel polysubstituted N-benzyl-1H-pyrroles via a cascade reaction of alkynyl Fischer carbenes with [small alpha]-imino glycine methyl esters, *Org. Biomol. Chem.* 13 (2015) 11753–11760.
10. W.R. Roderick, Structural variety of natural products, *J. Chem. Educ.* 39 (1962) 2.
11. Meijere, A. *Pure Appl. Chem.* 1996, 68, 61–7.
12. S. Fotso, R.P. Maskey, D. Schröder, A.S. Ferrer, I. Grün-Wollny, H. Laatsch, Furan Oligomers and β-Carbolines from Terrestrial Streptomycetes, *J. Nat. Prod.* 71 (2008) 1630–1633.
13. A.P. Riley, C.E. Groer, D. Young, A.W. Ewald, B.M. Kivell, T.E. Prisinzano, Synthesis and κ-Opioid Receptor Activity of Furan-Substituted Salvinorin A Analogues, *J. Med. Chem.* 57 (2014) 10464–10475.
14. H. An, S.-J. Eum, M. Koh, S.K. Lee, S.B. Park, Diversity-Oriented Synthesis of Privileged Benzopyranyl Heterocycles from s-cis-Enones, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 1752–1761.

Sensado luminiscente de compuestos orgánicos volátiles usando un polímero de coordinación basado en zinc con morfología modulable

Rodrigo Chan-Navarro¹; Dante Corpus-Coronado¹; Blanca M. Muñoz-Flores¹; Margarita Loredó-Cancino¹; Noemí Waksman²; Rosalba Ramírez²; Víctor M. Jiménez-Pérez¹.

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Ciudad Universitaria, Av. Universidad s/n., 66451 México, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

²Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Medicina, Av. Francisco I. Madero y Eduardo Aguirre Pequeño, Mitras Centro, 66460 Monterrey, Nuevo León, México

rodrigo.chanvrr@uanl.edu.mx

En este trabajo de investigación se reporta la síntesis *vía* mecanoquímica de un polímero de coordinación basado en Zinc ($Zn(ADB)_n$) en rendimiento cuantitativos, los cuales presentan ventajas respecto al método convencional tales como simplicidad de síntesis, rapidez, reproducibilidad y bajo costo. Ambos polímeros de coordinación se caracterizaron por difracción de rayos X en polvos, análisis térmico simultáneo, microscopía electrónica de barrido en la modalidad emisión de campo. Los estudios de DRX mostraron que ambos materiales muestran el mismo patrón de difracción confirmando la obtención del polímero de coordinación. En un estudio preliminar de las propiedades de estos materiales como sensores fluorescentes, los materiales se impregnaron con diferentes compuestos orgánicos volátiles mostrando un notable desplazamiento de la banda de emisión en comparación con los mismos materiales libres de disolvente.

1. Introducción

Los polímeros de coordinación han emergido rápidamente como una clase de materiales poliméricos funcionales con aplicaciones potenciales en catálisis (1), magnetismo (2), conductividad eléctrica (3), luminiscencia (4), así como también cuando los materiales demuestran porosidad, almacenamiento de gases (5), separaciones enantioselectivas (6), liberación de fármacos (7), biomedicina (8), optoelectrónica (9) y sensado fluorescente (10). Estos materiales han sido preparados por técnicas convencionales y métodos suaves, los cuales requieren largos tiempos de reacción y frecuentemente resultan en bajos rendimientos. Por lo tanto, mucho esfuerzo se ha puesto en el desarrollo de métodos alternativos tales como: sonoquímica, electroquímica, microondas y mecanoquímica (11). Esta última ruta es prometedora en comparación con los otros métodos de síntesis debido a que es sencillo, rápido, económico, reproducible y amigable con el medio ambiente. A pesar de las ventajas de este método, la mecanoquímica ha recibido muy poca atención. Además es importante notar que las comparaciones entre las propiedades de los polímeros de coordinación obtenidos por mecanoquímica y aquellos obtenidos por otras técnicas ha sido escasamente reportado. Por lo tanto es necesario comparar las capacidades de sensado de polímeros de coordinación producidos a través de diferentes rutas de síntesis.

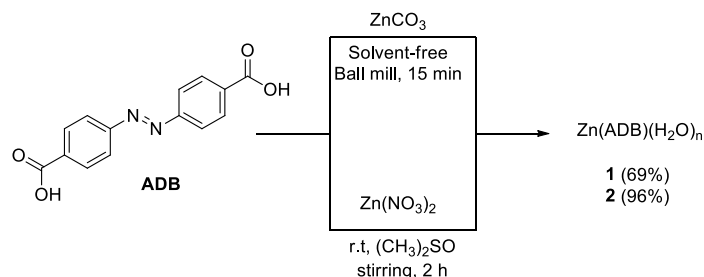
2. Materiales y métodos

Todas las sustancias químicas se adquirieron de la casa comercial Aldrich y se usaron sin previa purificación. La síntesis *vía* mecanoquímica se realizó en un equipo Dentsply Digital Wig-L-Bug Mixer Amalgamator a 3800 rpm por 15 min. La estructura cristalina de los polvos se analizó por difracción de rayos X (XRD) usando una fuente de $Cu K\alpha$ en un difractómetro de rayos X Siemens D5000 X-ray. Los análisis térmicos simultáneos se realizaron en un rango de 25 a 600 con un calentamiento de 10 °C/min usando un analizador térmico TA-instruments-SDT 2960. La morfología superficial y la distribución elemental se analizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo equipado con un detector de rayos X dispersivo JEOL JSM-6701F. El tamaño de poro se determinó usando la ecuación BET a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y 10 diferentes presiones parciales (0.1-99) usando un analizador ASAP 2020. La emisión cualitativa en estado sólido se obtuvo en un fluorómetro Perkin Elmer excitando a 338 nm.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis

El polímero de coordinación **Cp 1** se obtuvo con un sólido naranja *vía* mecanoquímica usando carbonato de zinc como fuente de metal y un azo-derivado de arilo como ligante (Esquema 1). La tabla 1 compara los tiempos, temperatura, fuente de metal y rendimiento de reacción obtenido en este trabajo con aquellos previamente reportados (12). Nuestro rendimiento químico a en agitación a temperatura ambiente es igual al 96% con un incremento de alrededor de 144 veces menor que 3 y 4. De hecho, los mejores resultados se obtuvieron por la ruta mecanoquímica, con tiempo de reacción igual a 15 min. Es relevante mencionar que el cambio de la fuente de zinc de nitrato a carbonato es realizado debido a que el ion carbonato permite neutralizar la acidez de el ligando y evita la formación de ácido nítrico como subproducto (13).



Esquema 1. $[\text{Zn}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{O})_n]$ CPs sintetizado *via* mecanoquímica **1** y agitación a temperatura ambiente **2**.

Tabla 1 Comparación de las diferentes rutas de obtención para $[\text{Zn}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{O})_n]$

Route	Yield [%]	Solvent	Metal source	Temperature [°C]	Time [min]
1	69	Free	ZnCO ₃	r. t.	15
2	96	(CH ₃) ₂ SO	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	r. t.	120
3	66	H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	120	8640
4	N.D*	(CH ₃) ₂ SO /H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	120	4320

*Not reported.

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X en polvos

En orden de demostrar la pureza de la fase cristalina de los CPs por ambos métodos, experimentos de PXRD se llevaron a cabo. La figura 1 compara los patrones de rayos X de una muestra preparada *via* mecanoquímica (denotada como **1**) con aquella obtenido por agitación a temperatura ambiente (denotada como **2**). El análisis de los patrones de difracción de **4** revelaron que los datos colectados son completamente diferentes y no hay coincidencias con los picos de difracción **Cp 1** y **Cp 2**, por lo tanto la estructura cristalina corresponde a la reportada por Xu *et al.*, excepto por la intensidad de los picos (14).

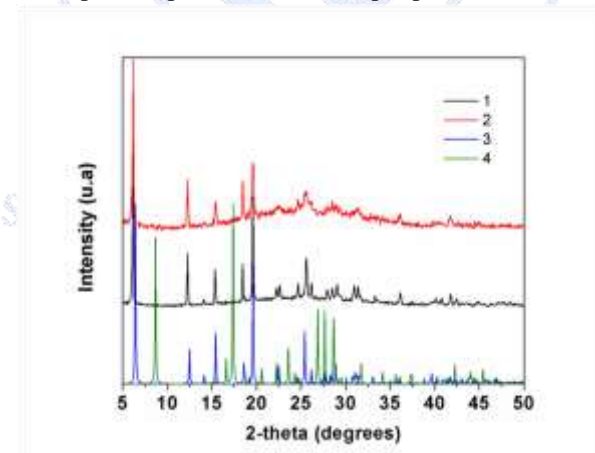


Fig. 1 Patrón de difracción de rayos X de (**1**) $[\text{Zn}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{O})_n]$ sintetizado *via* mecanoquímica libre de disolvente., $[\text{Zn}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{O})_n]$ (**2**) obtenido por agitación a temperatura ambiente, (**3**) $[\text{Zn}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ preparado por Xu *et al.*[14], y (**4**) the $[\text{Zn}(\text{ADB})(\text{H}_2\text{O})_n]$ sintetizado por Li *et al.*[15]

3.3 Sensado fluorescente de compuestos orgánicos volatiles (COVs)

En un estudio preliminar sobre sensado óptico de algunos VOCs usando el CPs obtenido por dos diferentes rutas de síntesis mostraron desplazamientos de la banda máxima de emisión de 5 nm (**1**, $\lambda_{\text{max}}=682$ nm, **2**, $\lambda_{\text{max}}=687$ nm). La figura 2 para el CP **1** mostró que la emisión es claramente desplazada, cuando este material es impregnado con formaldehído ($\lambda_{\text{max}}=681$ nm) y

tolueno (λ_{\max} =684 nm). Es importante notar que la banda de emisión principal es insensible al resto de los disolventes. Para **Cp 2**, el sensado fluorescente bajo las mismas condiciones experimentales mostro que este material es capaz de diferenciar mejor que su contraparte. Comparado con el **Cp 1** (λ_{\max} =681 nm), **Cp 2** impregnado con formaldehído (λ_{\max} =690 nm) tiene un moderado desplazamiento al rojo (3 nm), mientras que el impregnado con benceno tienen un desplazamiento hacia el azul (1 nm). Con excepción del tolueno (λ_{\max} =687 nm), el cual da lugar al mismo pico de emisión observado en aquellos libre de disolvente. Nosotros consideramos que la diferencia en la morfología entre **1** y **2** con sus respectivas variaciones respecto al tamaño de cristal, condiciones de síntesis, área superficial específica, disponibilidad de sitios, podrían ser responsables de la variación en las propiedades de sensado de los Cps.

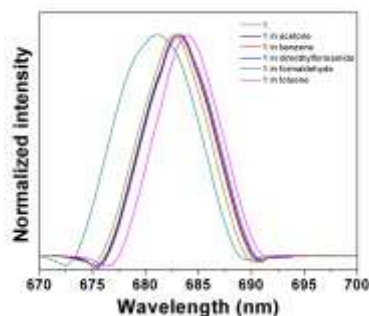


Fig. 2 Espectro de fluorescencia de $[Zn(ADB)(H_2O)]_n$ CPs **1** en diferentes solventes.

4. Conclusiones

Se ha demostrado que la síntesis mecanoquímica de $[Zn(ADB)(H_2O)]_n$ **Cp 1** evita el uso de disolvente, altas temperaturas y reduce el tiempo de reacción, obteniendo un material con las mismas características que la estructura reportada por Xu *et al.* También se observó que la síntesis por mecanoquímica afecta la morfología, lo cual es cambio, es capaz de afectar las propiedades sensoras fluorescentes de Cps en presencia de compuestos orgánicos volátiles así como las propiedades texturales. A pesar de esto, consideramos que la síntesis mecanoquímica es tan ventajosa, que se justifica un estudio adicional del control morfológico, a través de condiciones mecanoquímicas específicas.

Referencias

1. a) A. Corma, H. García, F.X. Llabrés Xamena, Chem. Rev. **110**, 4606 (2010); b) L. Ma. C. Abney, W. Lín, Chem. Soc. Rev. **38**, 1248 (2009); 2. a) M.C. Muñoz, J.A. Real, in: M.A. Halcrow (Ed.), Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, John Wiley & Sons (Chichester, 2013); b) D.-F. Weng, Z.-M. Wang, S. Gao, Chem. Soc. Rev. **40**, 3157 (2011); 4. a) J. Heine, K. Müller-Buschbaum, Chem. Soc. Rev. **42**, 9232 (2013); b) K. Binnemans, Chem. Rev. **109**, 4283 (2009); 5. a) L.J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, J. Mater. Chem. **21**, 17259 (2011); b) T.A. Makal, J.-R. W. Li, W. Lu, -C. Zhou, Chem. Soc. Rev. **41**, 7761 (2012) 6. a) P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, Nat. Mater. **9**, 172 (2010) b) J. Della Rocca, D. Liu, W. Lin, Acc. Chem. Res. **44**, 957 (2011); 7. V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, Chem. Soc. Rev. **43**, 6011 (2014); 8. a) M. Du, Z.H. Zhang, L.F. Tang, X.G. Wang, X.J. Zhao, S.R. Batten, Chem. Eur. J. **13**, 2578 (2007); b) C.Y. Su, A.M. Goforth, M.D. Smith, P.J. Pellechia, H.C.Z. Loye, J. Am. Chem. Soc. **126**, 3576 (2004); 9. a) O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, Nature **423**, 705 (2003); b) Z.G. Li, G.H. Wang, H.Q. Jia, N.H. Hu, J.W. Xu, Cryst. Eng. Commun. **9**, 882 (2007); 10. a) B. Chen, S. Xiang and G. Qian, Acc. Chem. Res. **43**, 1115 (2010); b) Z. Hu, B. J. Deibert and J. Li, Chem. Soc. Rev. **43**, 5815 (2014); c) L. Zhang, Z. Kang, X. Xin and D. Sun, Cryst Eng Comm, **18**, 193 (2016); 11. Y. Cui, Y. Yue, G. Quian, B. Chen, Chem. Rev. **112**, 1126 (2012); 12. H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa, Dalton Trans. **41**, 3956 (2012); 13. F. Fu, D.-S. Li, X.-G. Yang, C.-Q. Zhang, Y.-P. Wu, J. Zhao, E.-B. Wang, Inorg. Chem. Commun. **12**, 657 (2009); 14. B. Liu, Q. Xu, Acta Cryst. **E65**, m509 (2009); 15. F. Fu, D.-S. Li, X.-G. Yang, C.-Q. Zhang, Y.-P. Wu, J. Zhao, E.-B. Wang, Inorg. Chem. Commun. **12**, 657 (2009)