

SEP

SES

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

CENTRO DE GRADUADOS E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA

TRABAJO DE TESIS

“Reactividad y actividad catalítica de complejos organometálicos de Ir(I) y Rh(I) con ligandos triazenuro funcionalizados con bases *N*-heterocíclicas”

Presentado por

Q.I. Víctor Javier Guerrero López

Para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director de tesis

Dr. Valentín Miranda Soto

Codirector de tesis

Dr. Miguel Parra Hake

TIJUANA, B. C.

MAYO DE 2021



Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California, 09/abril/2021

Oficio No. 157/CG/2021

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

YAZMÍN MALDONADO ROBLES
JEFA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado "Reactividad y actividad catalítica de complejos organometálicos de Ir(I) y Rh(I) con ligandos triazenuro funcionalizados con bases N-heterocíclicas", presentado por el C. Víctor Javier Guerrero López, (con número de control M1921025), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Maestría en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

ATENTAMENTE

DR. VALENTÍN MIRANDA SOTO
Presidente

DR. ADRIÁN OCHOA TERÁN
Secretario del Jurado

DR. DANIEL CHÁVEZ VELASCO
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación
C.p. Expediente
C.p. Interesado
VMS/AOT/DCV/rmp





Instituto Tecnológico de Tijuana

Tijuana, Baja California,

20/mayo/2021

OPICIO No. 041/DBPI/2021

Asunto: **Autorización de Impresión de Tesis**

MARIBEL GUERRERO LUIS
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE

En lo referente al trabajo de tesis, "Reactividad y actividad catalítica de complejos organometálicos de Ir(I) y Rh(I) con ligandos triazenuro funcionalizados con bases N-heterocíclicas". Presentado por C. Víctor Javier Guerrero López, alumno de la Maestría en Ciencias en Química con número de control M1921025; informo a usted que, a solicitud del comité de tutorial, tengo a bien Autorizar la impresión de Tesis, atendiendo las disposiciones de los Lineamientos para la Operación de Estudios de Posgrado del Tecnológico Nacional de México.

Sin más por el momento le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
Por una juventud integrada al desarrollo de México

YAZMIN MALDONADO ROBLES
JEFA DE DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ccp. Archivo
YMR/lap

 **EDUCACIÓN** | 
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Av. Castillo de Chapultepec
y calle Cuauhtemotzín, Fracc. Tomás Aquino C.P. 22414,
Tijuana, Baja California.
(664) 6078400 Ext. 101 / e-mail: dir_tijuana@tecnm.mx
tecnm.mx | tijuana.tecnm.mx



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana, Baja California, del 9 de abril del 2021, el **C. Víctor Javier Guerrero López**, alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Química con número de control M1921025, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis, el cual fue realizado bajo la dirección del Dr. Valentín Miranda Soto y codirección del Dr. Miguel Pedro Parra Hake. En este sentido, el C. Guerrero manifiesta ceder los derechos del trabajo intitulado **“Reactividad y actividad catalítica de complejos organometálicos de Ir(I) y Rh(I) con ligandos triazenuro funcionalizados con bases N-heterocíclicas”** al Tecnológico Nacional de México /IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y de los directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones de correo electrónico: valentin.miranda@tectijuana.edu.mx y mparra@tectijuana.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.



Víctor Javier Guerrero López



DEDICATORIAS

A Dios, por haberme dado sabiduría y fuerza, guiándome en el trayecto de mi vida.

A mis padres por brindarme su cariño, amor y apoyo incondicional, ya que son el cimiento principal para la construcción de mi vida profesional.

A mi hermana Alejandra por su apoyo en mi camino y por creer en mí.

A Joselyn, mi gran amor por ser mi compañera inseparable de cada día.

ÍNDICE

Hoja de aprobación	iii
Dedicatorias.....	ivi
Índice.....	vii
Lista de abreviaturas y símbolos.....	ix
Lista de Figuras.....	x
Lista de Esquemas.....	xii
Lista de Tablas	xiii
Lista de compuestos.....	xiv
Agradecimientos	xvi
Reconocimientos institucionales	xvii
RESUMEN	xviii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	5
2.1. Justificación.....	5
2.2. Objetivo general.....	5
2.3. Objetivos específicos.....	5
III. ANTECEDENTES	7
3.1. Metodologías para la síntesis de triazenos.....	7
3.2. Triazenos funcionalizados con heterociclos.....	8
3.3. Complejos con el fragmento M(COD) y ligando triazenuro.....	12
3.4. Complejos con el fragmento M(CO) y ligando triazenuro.....	16
3.5. Catálisis homogénea con complejos triazenuro.....	18
3.6. Hipótesis.....	20
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
4.1. Síntesis de triazenos.....	21
4.1.1. 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(2'carboximetilfenil)triazeno.....	21
4.1.2 1-(2'-tiazol)-3-(2'-carboximetilfenil)triazeno (ruta tradicional)	27
4.1.3. Síntesis de 1-azida-4-metilbenceno, (49)	28
4.1.4. Síntesis de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(4'-metilbenceno)triazeno	30
4.2. Complejos con ligandos triazenuro funcionalizados con imidazol.....	32

4.2.1. Síntesis de {Ir(COD)[MePhNNN(Me-Im)]}, (53)	32
4.2.2. Exploración de la síntesis de {Ir[1,2-bis(diethylfosfina)etano][MePhNNN(Me-Im)]}, (54)	35
4.2.3. Síntesis de {Rh(CO) ₂ [MePhNNN(Me-Im)]}, (55).....	37
4.3. Complejos con ligandos triazenuro funcionalizados con piridina.	38
4.3.1. Exploración de la síntesis de {Rh(CO) ₂ [2'carboximetilfenil-NNN(6-metilpiridina)]}, 56a y de {Rh(CO) ₂ [MePhNNN(6-metilpiridina)]}, (56).....	38
4.3.2. Síntesis de {Ir(COD)[MePhNNN(6-metilpiridina)]} (57)	41
4.4. Estudios catalíticos.	46
4.4.1. Prueba catalítica de hidroaminación intramolecular.....	46
4.4.2. Prueba catalítica de hidrotiolación de alquinos.....	50
V. EXPERIMENTAL	51
5.1. Generalidades.....	51
5.2. Síntesis de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(2'carboximetilfenil)triazeno (45).....	52
5.3. Síntesis de 1-(2'-tiazol)-3-(2'-carboximetilfenil)triazeno (46).	52
5.4. Síntesis de 1-azida-4-metilbenceno (49).....	53
5.5. Síntesis de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(4'-metilbenceno)triazeno (51).	54
5.6. Exploración de la síntesis de {Ir(COD)[MePhNNN(Me-Im)]} (53).....	55
5.7. Exploración de la síntesis de {Ir(1,2-bis(diethylfosfina)etano)[MePhNNN(Me-Im)]} (54).....	55
5.8. Exploración de la síntesis de {Rh(CO) ₂ [MePhNNN(Me-Im)]} (55).....	56
5.9. Exploración de la síntesis de {Rh(CO) ₂ [2'carboximetilfenil-NNN(6-metilpiridina)]} (56a).	57
5.10. Exploración de la síntesis de {Rh(CO) ₂ [MePhNNN(6-metilpiridina)]} (56b). .	57
5.11. Exploración de la síntesis de {Ir(COD)[MePhNNN(6-metilpiridina)]} (57).....	58
5.12. Exploración catalítica de hidroaminación intramolecular de 2-etinilanilina con el complejo de {Ir(COD)[MePhNNN(Me-Im)]} (53).	58
5.13. Exploración catalítica de hidrotiolación intermolecular de 1-butanotiol con 1-hexino con el complejo de {Ir(COD)[MePhNNN(Me-Im)]} (53).....	59
VI. CONCLUSIONES	60
VII. REFERENCIAS	62
VIII. ANEXOS	65

Lista de abreviaturas y símbolos

CDCl ₃	Cloroformo deuterado
C ₆ D ₆	Benceno deuterado
DRX	Difracción de Rayos X
EM	Espectrometría de masas
Et ₃ N	Trietilamina
APT	Attached Proton Test (siglas en inglés)
gCOSY	gradient COrrrelation SpectroscopY (siglas en inglés)
gHMBC	gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation (siglas en inglés)
gHSQC	gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence (siglas en inglés)
PPh ₃	Trifenilfosfina
Py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Me	Metilo
tBu	<i>ter</i> -butilo
COD	1,5-ciclooctidieno
THF	Tetrahidrofurano

Lista de Figuras

	Página
Figura 1. Precursores de ligandos nitrogenados.	1
Figura 2. Modos de coordinación del sistema triazenuro.	3
Figura 3. Síntesis de precursores de ligandos triazenuro funcionalizado con bases <i>N</i> -heterocíclicas.	5
Figura 4. Propuesta de complejos organometálicos funcionalizados con ligandos triazenuro sustituidos con base <i>N</i> -heterocíclica.	6
Figura 5. Estructura cristalina de un triazeno funcionalizado con piridina.	10
Figura 6. Estructura cristalina de 19b .	11
Figura 7. Estructura cristalina del polímero 28 .	14
Figura 8. Estructura cristalina del dímero en el polímero 28 .	15
Figura 9. Estructura cristalina del complejo 29 .	15
Figura 10. Estructura cristalina del complejo de rodio(I) 34 .	17
Figura 11. Complejo de calcio 36 utilizado como catalizador en reacciones de hidroaminación.	19
Figura 12. Espectro de ¹ H RMN en la evaluación catalítica de hidroaminación.	20
Figura 13. Espectro de RMN ¹ H del triazeno 45 en CDCl ₃ .	23
Figura 14. Espectro de RMN ¹ H-gCOSY del triazeno 45 en CDCl ₃ .	24
Figura 15. Espectro de RMN ¹³ C del triazeno 45 en CDCl ₃ .	24
Figura 16. Espectro de RMN ¹³ C-DEPT-135 del triazeno 45 en CDCl ₃ .	25
Figura 17. Asignación de las señales de RMN de ¹ H y ¹³ C (ppm) para el triazeno 45 .	25
Figura 18. Estructura cristalina del triazeno 45 .	26
Figura 19. Espectro de RMN ¹ H del triazeno 46 en CDCl ₃ .	28
Figura 20. Espectro de RMN de ¹ H del producto 49 en CDCl ₃ .	29
Figura 21. Espectro de RMN ¹³ C de 49 en CDCl ₃ .	30
Figura 22. Espectro de RMN ¹ H del triazeno 51 en CDCl ₃ .	31

Figura 23.	Asignación de las señales de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) para el triazeno 51 .	32
Figura 24.	Espectro de RMN ^1H del complejo 53 en C_6D_6 .	33
Figura 25.	Espectro gCOSY de 53 .	34
Figura 26.	Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ APT de 53 en C_6D_6 .	34
Figura 27.	Estructura cristalina de 53 .	35
Figura 28.	Espectro de RMN ^1H del complejo 54 en C_6D_6 .	36
Figura 29.	Espectro de RMN ^1H del complejo 55 en C_6D_6 .	37
Figura 30.	Espectro de RMN ^1H del complejo 56a en C_6D_6 .	39
Figura 31.	Espectro de RMN ^1H del complejo 56b en C_6D_6 .	40
Figura 32.	Estructura cristalina de 56b .	41
Figura 33.	Espectro de RMN ^1H del complejo 57 en C_6D_6 .	42
Figura 34.	Estructura cristalina de 57 .	43
Figura 35.	Estructura cristalina de 58 .	44
Figura 36.	Cromatograma de la mezcla de reacción de hidroaminación de 59 catalizada por 53 , a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 96 h.	46
Figura 37.	Cromatograma de 59 .	47
Figura 38.	Espectro de masas de 59 .	48
Figura 39.	Espectro de masas de 60 .	48
Figura 40.	Cromatograma del producto obtenido en la hidrotiolación de 1-butanotiol y 1-hexino con 2% del catalizador 53 .	49

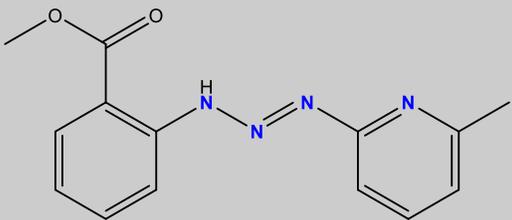
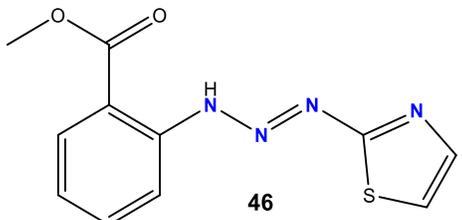
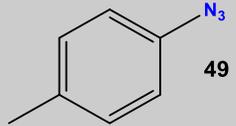
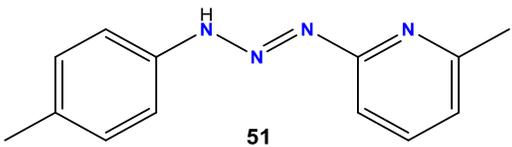
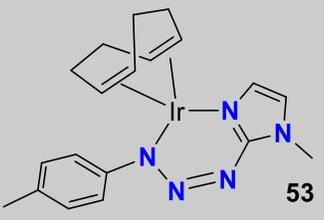
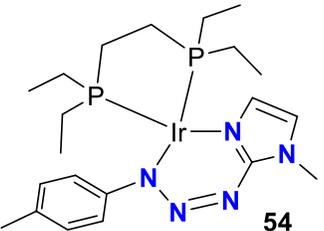
Lista de Esquemas

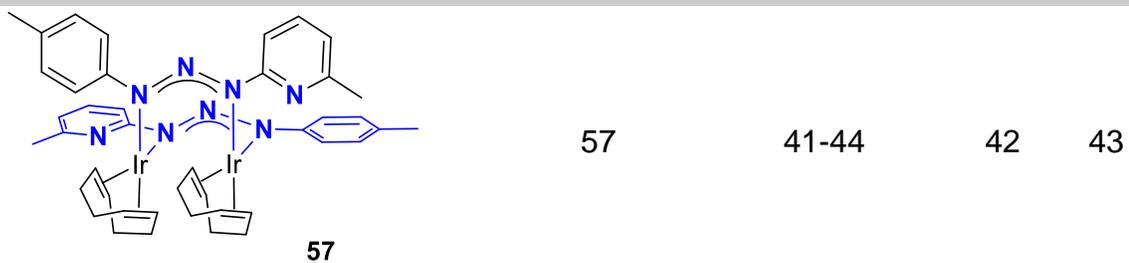
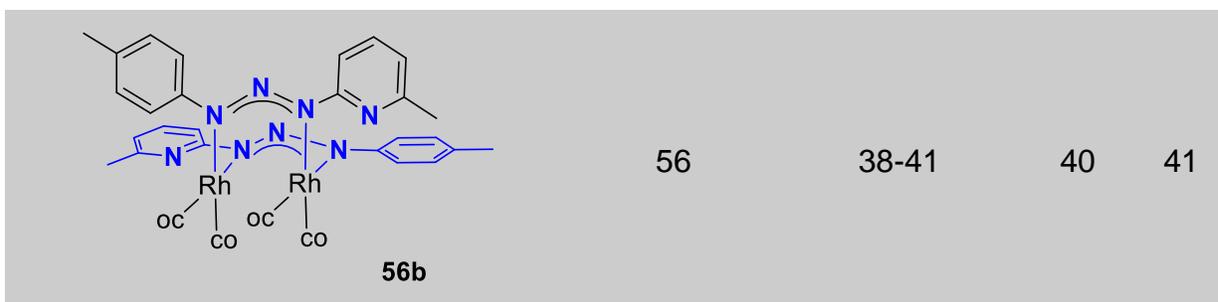
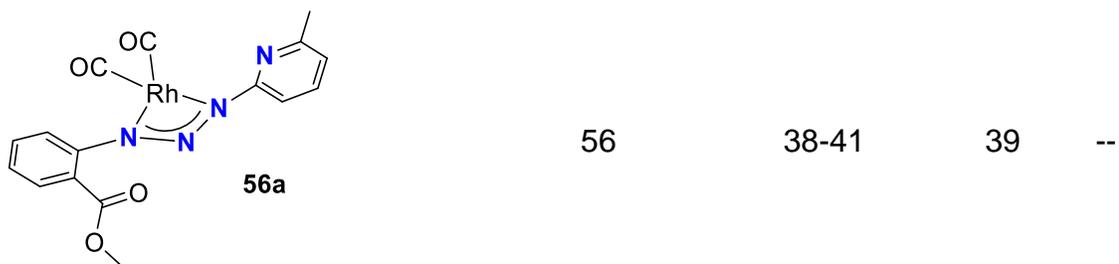
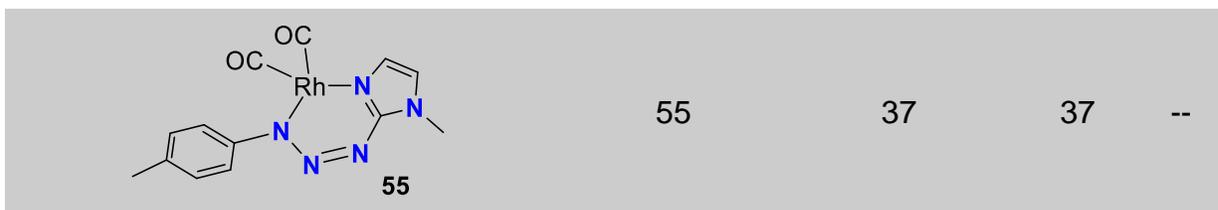
	Página
Esquema 1. Síntesis de triazenos.	2
Esquema 2. Proceso de hidroaminación.	4
Esquema 3. Metodología tradicional para la síntesis de triazenos.	7
Esquema 4. Síntesis de triazeno funcionalizado con grupos arilo.	7
Esquema 5. Síntesis de triazenos simétricos.	8
Esquema 6. Síntesis de triazenos 1,3-disustituidos con tetrazol	9
Esquema 7. Síntesis de triazeno funcionalizado con piridina reportado por Zhan y col.	9
Esquema 8. Ruta de síntesis para complejos de Rh e Ir(III).	11
Esquema 9. Representación catalítica del complejo de Iridio en hidrogenación alquen-cetonas.	12
Esquema 10. Ruta de síntesis para complejos de Rh e Ir(I).	13
Esquema 11. Equilibrio entre las especies mono y dinucleares y su reacción con oxígeno molecular.	14
Esquema 12. Síntesis de complejos 31 y 32 .	16
Esquema 13. Ruta de síntesis para complejos de calcio y estroncio.	18
Esquema 14. Síntesis general de triazeno funcionalizado con una base <i>N</i> -heterocíclica.	21
Esquema 15. Síntesis de triazeno 45 .	22
Esquema 16. Síntesis de triazeno 46 .	27
Esquema 17. Síntesis de la azida 49 .	29

Lista de Tablas

	Página
Tabla 1. Longitudes de enlaces en 45 (Å) seleccionados.	26
Tabla 2. Recolección de datos para las estructuras cristalinas de 45, 53, 56b, 57 y 58.	45

Lista de compuestos

Compuesto	Experimental	Resultados y discusión	Espectros	DRX
 <p>45</p>	51	21-26	23-25	26
 <p>46</p>	51	27-28	28	--
 <p>49</p>	52	28-30	29-30	--
 <p>51</p>	53	30-32	31	--
 <p>53</p>	54	32-35	33-34	35
 <p>54</p>	54	35-36	36	--



Agradecimientos

Agradezco a mi asesor, el Dr. Valentín Miranda Soto, por la orientación y ayuda que me brindó en la realización de esta tesis, por su apoyo y comprensión durante el tiempo de realización del proyecto.

Gracias al Dr. Miguel Parra Hake por invitarme al grupo de investigación, por su paciencia, esfuerzo y dedicación. Sus conocimientos en el área de la investigación han sido imprescindibles para llevar a término el presente trabajo.

A mis compañeros de generación y laboratorio, gracias.

Reconocimientos institucionales

El presente trabajo de investigación se desarrolló en los laboratorios del Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, bajo la dirección del Dr. Valentín Miranda Soto y el Dr. Miguel P. Parra Hake.

Se agradece el apoyo brindado por CONACYT para la realización de estos estudios de maestría mediante la asignación de una beca con No. Becario 958865.

Se agradece el apoyo de TecNM en esta investigación por el financiamiento a través del proyecto con No. de clave 8101.20-P.

Finalmente, se agradece al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado para la realización de estos estudios.

RESUMEN

“Reactividad y actividad catalítica de complejos organometálicos de Ir(I) y Rh(I) con ligandos triazenuro funcionalizados con bases *N*-heterocíclicas”

Por

Victor Javier Guerrero López

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2021

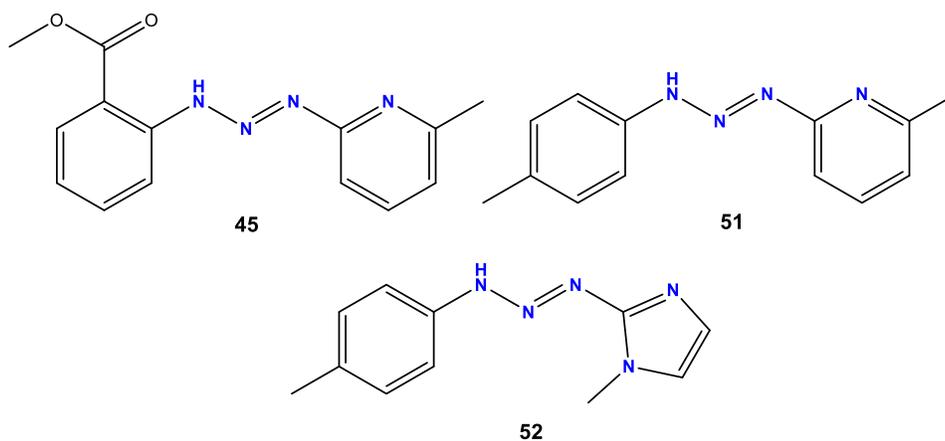
Dr. Valentín Miranda Soto

Director de tesis

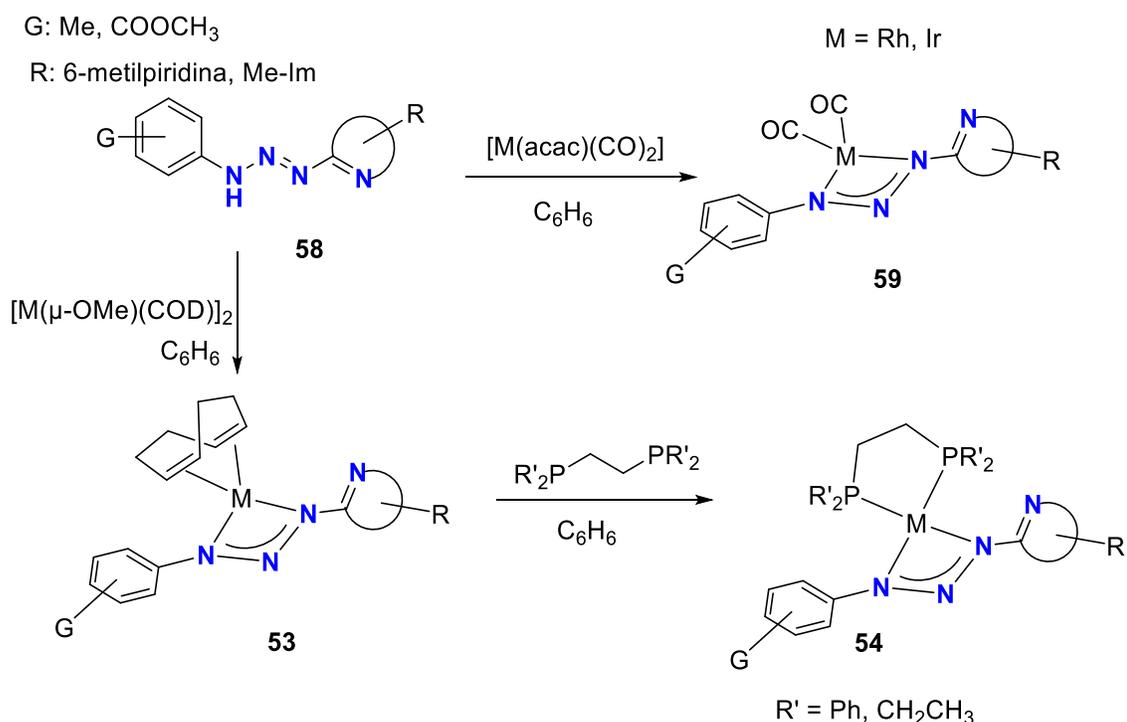
Dr. Miguel Pedro Parra Hake

Codirector de tesis

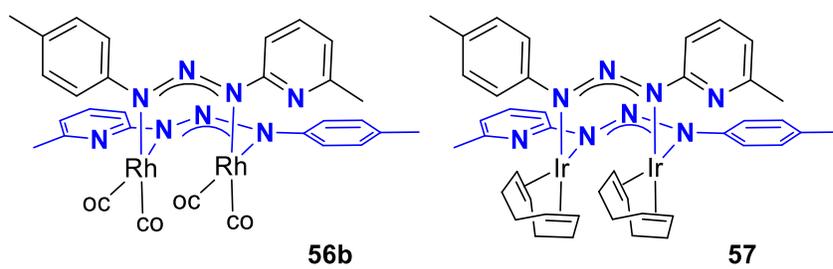
En el presente trabajo se sintetizó una serie de triazenos 1,3-disustituidos con un heterociclo (piridina o imidazol) y un arilo sustituido con un grupo éster o metilo.



Los triazenos **45**, **51** y **52** se emplearon para la síntesis de complejos triazenuro de Rh(I) e Ir(I) con el ligando COD o el ligando CO en una sola etapa, obteniendo buenos rendimientos. Por ejemplo, la reacción de **52** con $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ da como producto una sola especie organometálica (**53**) cuyo modo de coordinación es plano cuadrado, la cual fue confirmado por estudios de RMN y difracción de rayos-X (DRX). Adicionalmente, se exploró la reacción de **53**, sustituyendo el ligando COD con una alquil-difosfina para formar el complejo **54**, en donde se observa la descoordinación del COD por RMN ^1H .



En contraste, al usar un precursor de triazenuro con impedimento estérico en el *N*-heterociclo se tiene como producto la formación de complejos dinucleares. Por ejemplo, la reacción de **51** con $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ o $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ da como producto en su estado sólido, dos complejos dinucleares (**56b** y **57**). Esto se confirmó con los estudios de DRX.



I. INTRODUCCIÓN

El nitrógeno forma parte de los elementos imprescindibles para la vida ya que está presente en todas las proteínas y en los ácidos nucleicos (ADN y ARN). En los ácidos nucleicos están presentes las bases nitrogenadas que se encuentran formando parte de los componentes del ADN y del ARN. En esta estructura las hebras de la hélice de ADN están interconectadas por pares de bases nitrogenadas. Las cinco bases nitrogenadas principales que se encuentran en el ADN y ARN son la adenina, citosina, guanina, timina y uracilo (sólo presente en el ARN).¹

Otra clase de compuestos nitrogenados de interés son las amidinas, guanidinas y triazenos debido a que son precursores de los ligandos amidinuro, guanidinuro y triazenuro. Los ligandos *N*-donadores son de importancia en la química de coordinación ya que ayudan a modificar la reactividad de los centros metálicos, reactividad que es de suma importancia para su aplicación en la síntesis orgánica, sobre todo en el área de catálisis (Figura 1).²

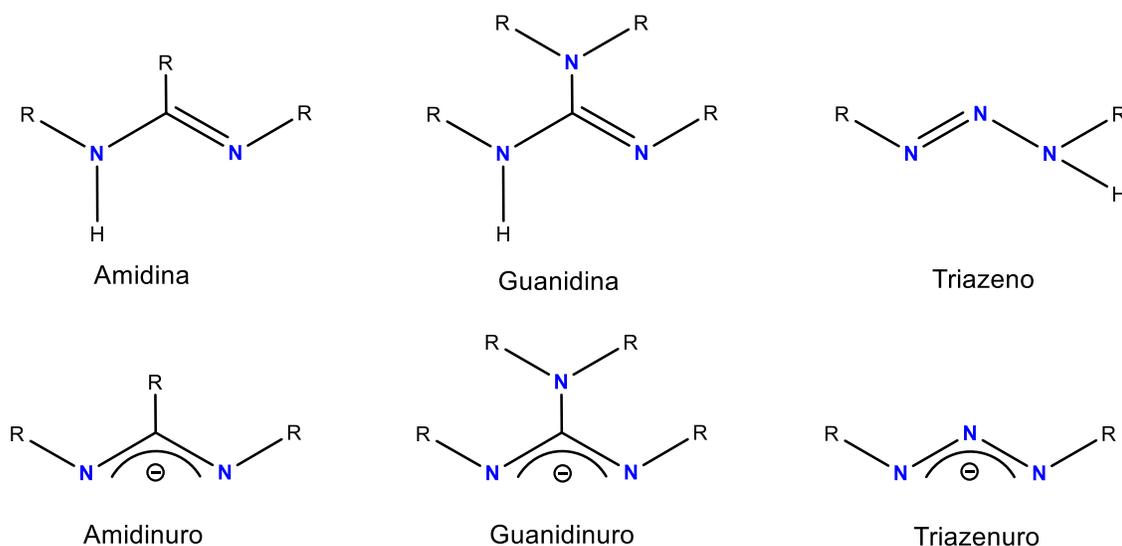
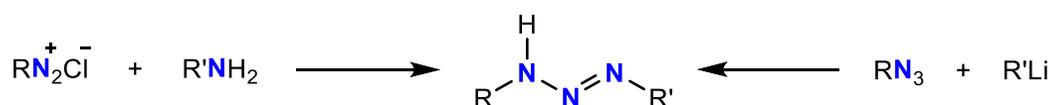


Figura 1. Precursores de ligandos nitrogenados.

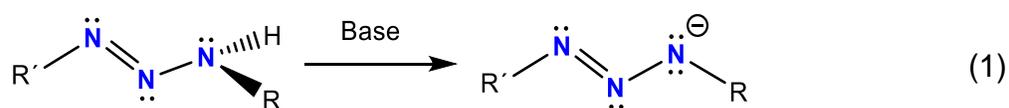
En este sentido, los triazenos son una variedad especial de compuestos que contienen tres átomos de nitrógeno en una disposición lineal con un enlace doble entre el primer y el segundo átomo de nitrógeno (RN=N-NR'R").³ El primer compuesto de triazeno se sintetizó por Martius y Griess, quienes reportaron la síntesis de 1,3-difeniltriazeno en 1866.⁴

Los triazenos pueden ser sintetizados fácilmente a partir de anilinas o alquil azidas. En la metodología tradicional las anilinas son tratadas con el ion nitrito bajo condiciones ácidas para formar sales de diazonio, las cuales son tratadas con aminas primarias o secundarias para formar los triazenos deseados con rendimientos altos.⁵ Los triazenos con sustituyentes voluminosos se pueden obtener por medio de la metodología de las azidas, donde ocurre una reacción de una azida con el reactivo organolitado apropiado (Esquema 1).⁶



Esquema 1. Síntesis de triazenos.

Los triazenos destacan por sus aplicaciones diversas en áreas como el tratamiento contra el cáncer, como grupos protectores en la síntesis de productos naturales y en la química combinatoria.⁷ Otra aplicación que han recibido los triazenos se ha enfocado al estudio de la química de coordinación del sistema triazenuro y sus modos de coordinación. Los triazenos al ser desprotonados por una base, forman los ligandos triazenuro, los cuales cuentan con cuatro pares de electrones (Ecuación 1) mediante los cuales puede coordinarse al metal de modo monodentado, bidentado quelato, monodentado puente y bidentado puente (Figura 2).



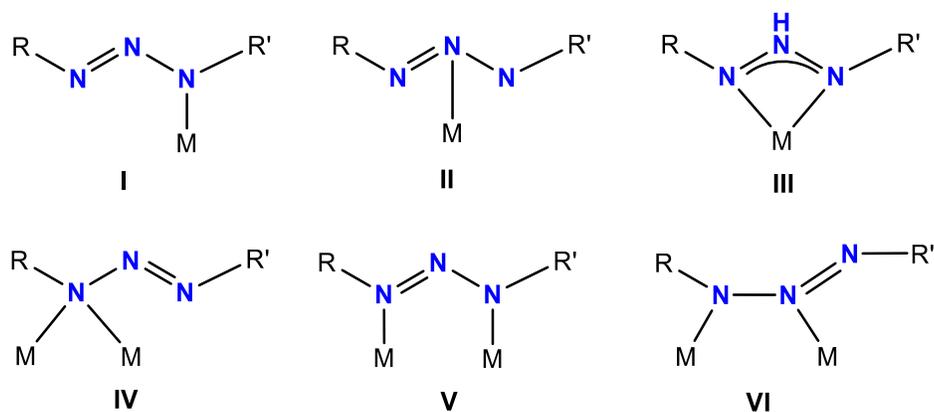
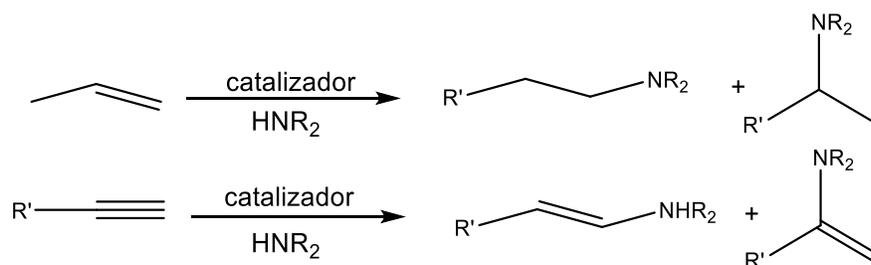


Figura 2. Modos de coordinación del sistema triazenuro.

Estos modos de coordinación pueden ser controlados o modificados mediante cambios estructurales en el ligando. En el grupo investigación de Parra-Hake y Miranda-Soto se han obtenido bis-ariltriazenos orto sustituidos con los cuales se han obtenido complejos de Pd y Ru, en los cuales se pueden observar dos de los modos de coordinación. Walsh y colaboradores sintetizaron el complejo dinuclear de Pd que posee un número de coordinación de cuatro y una estructura plano-cuadrada, en donde el ligando triazenuro se coordina de un modo bidentado puente. Además, el sustituyente éster en la posición orto del arilo también se coordina al centro metálico.⁸ En el complejo de coordinación con Ru, obtenido por Parra y colaboradores se observa al Ru coordinado con un número virtual de seis en una estructura octaédrica distorsionada conocida como banco de piano. En la estructura, el ligando triazenuro se coordina al centro metálico de un modo bidentado quelato.⁹

En general, gran parte de la atención en la química de coordinación de estos ligandos se ha dirigido al uso de triazenos 1,3-disustituidos con grupos arilo y arilo *orto*-heterocíclicas funcionalizados con ésteres, éteres y tioéteres.⁸ En contraste, la química de coordinación de triazenos 1,3-disustituidos con bases *N*-heterocíclicas ha sido poco estudiada y de lo poco reportado, son complejos con ligandos triazenuro sustituidos con piridina⁹ y pirazol,⁷ lo cual indica que la síntesis de triazenos funcionalizados con bases *N*-heterocíclicas es factible.

La hidroaminación catalítica de alquenos y alquinos es de interés particular, ya que se cuenta con una gran variedad de moléculas orgánicas que contienen nitrógeno; éstas pueden encontrarse en el área industrial, farmacéutica y de la agricultura. Entre los numerosos métodos desarrollados para la síntesis de moléculas nitrogenadas como aminas, iminas y enaminas, el método más eficiente y economía atómica excelente es la adición directa de aminas a enlaces carbono-carbono de alquenos y alquinos, este proceso es conocido como hidroaminación (Esquema 2).¹⁰



Esquema 2. Proceso de hidroaminación.

Se ha avanzado mucho en las reacciones de hidroaminación, en particular en sistemas intramoleculares, los cuales han sido desarrollados más fácilmente. Sin embargo, la hidroaminación intermolecular de olefinas es aún más desafiante, en especial las adiciones anti-Markovnikov. A pesar del gran progreso que se ha tenido en este tipo de transformaciones, no existe aún un catalizador eficiente que pueda ser utilizado de manera general en las reacciones de hidroaminación de alquenos, alquinos, etc.¹⁰ Por lo tanto, esta investigación propone conjuntar la habilidad de las bases *N*-heterocíclicas para activar sustratos y la capacidad de los metales de transición para actuar como ácidos de Lewis.

En el proyecto se plantea el desarrollo de catalizadores novedosos en donde la cooperación entre un metal de transición [Ir(I) y Rh(I)] y una base heterocíclica favorezcan la transformación selectiva de sustratos a productos.

II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

2.1. Justificación.

Es necesario desarrollar estructuras nuevas en donde la cooperación de un metal de transición y una base *N*-heterocíclica favorezcan la transformación catalítica de un sustrato a un producto aplicándolo a reacciones que representen un problema actual.

Dada la versatilidad de los triazenos para coordinar metales de naturaleza distinta, este proyecto se ubica dentro de la química de coordinación, con la aplicación en el área de la catálisis homogénea de las transformaciones orgánicas.

2.2. Objetivo general.

El objetivo general de este proyecto es explorar la reactividad y aplicaciones catalíticas de complejos organometálicos con ligandos auxiliares de tipo triazenuro monofuncionalizados con heterociclos.

2.3. Objetivos específicos.

a) Sintetizar dos tipos de precursores de ligandos triazenuro funcionalizados con imidazol y piridina (Figura 3).

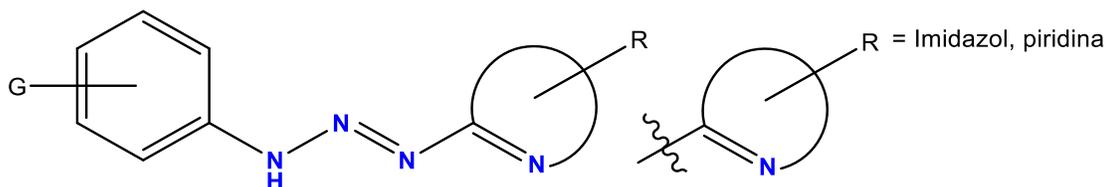


Figura 3. Síntesis de precursores de ligandos triazenuro funcionalizado con bases *N*-heterocíclicas.

b) Establecer los modos de coordinación de los ligandos triazenuro con fragmentos organometálicos de Rh(I) e Ir(I) (Figura 4).

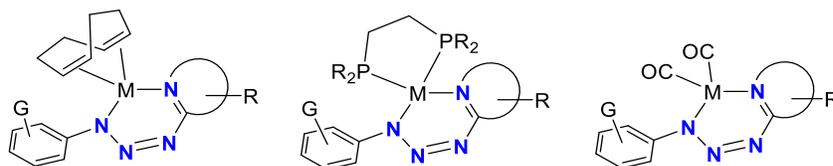


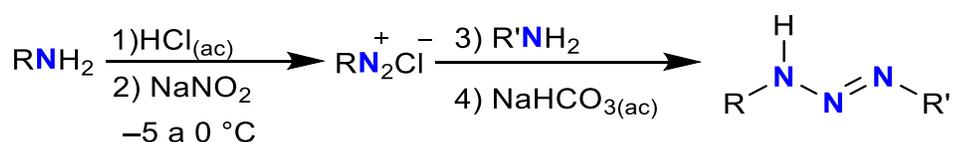
Figura 4. Propuesta de complejos organometálicos funcionalizados con ligandos triazenuro sustituidos con base *N*-heterocíclica.

c) Evaluar las propiedades catalíticas de los complejos en reacciones de hidroaminación de alquinos e hidrotiolación de alquinos.

III. ANTECEDENTES

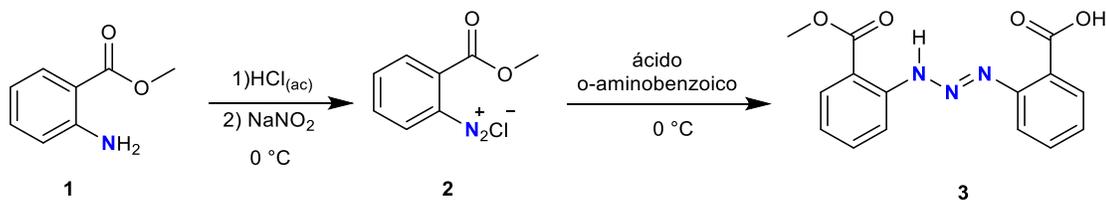
3.1. Metodologías para la síntesis de triazenos.

Existen diversas metodologías para la síntesis de triazenos. El *N*-acoplamiento de sales de diazonio con aminas primarias o secundarias, comúnmente se conoce como la metodología tradicional. Las etapas principales de este procedimiento son tres: en la primera, se lleva a cabo la protonación de la amina. Posteriormente, la reacción con nitrito de sodio forma la sal de diazonio y en la última etapa se lleva a cabo el acoplamiento con una segunda amina. De acuerdo con esta metodología,⁸ se puede sintetizar triazenos en la que ambos sustituyentes sean diferentes (Esquema 3).



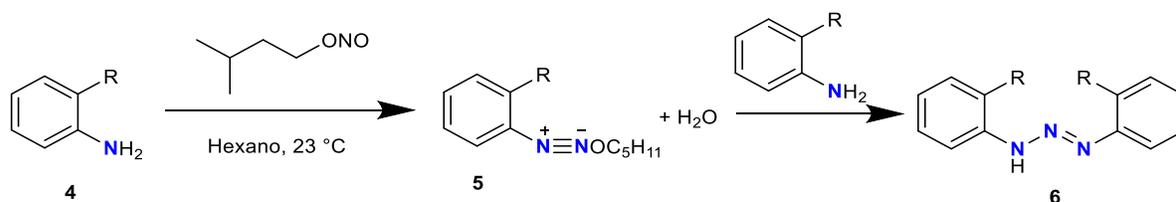
Esquema 3. Metodología tradicional para la síntesis de triazenos

Zhan y colaboradores¹¹ hicieron uso de esta metodología para sintetizar un triazeno con sustituyentes arilo. Se hizo reaccionar antranilato de metilo **1** con nitrito de sodio en medio ácido para formar la sal de diazonio **2**, que posteriormente reaccionó con ácido *o*-aminobenzoico para obtener el triazeno **3** con un rendimiento del 52% (Esquema 4).



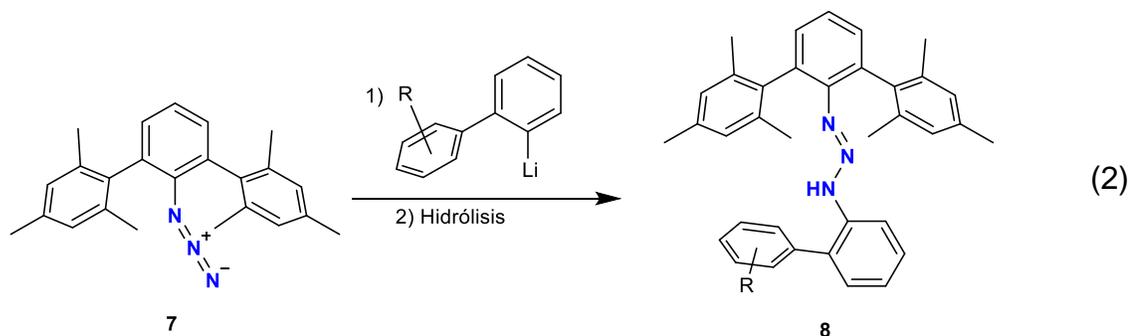
Esquema 4. Síntesis de triazeno funcionalizado con grupos arilo.

Otra metodología reportada por Vernin y colaboradores,¹² es eficaz para la síntesis de triazenos simétricos. Consiste en la reacción de arilaminas **4** con nitrito de isoamilo en disolventes no polares. Mediante este procedimiento es posible la obtención de ligandos del tipo 1,3-bis(aril)triazeno **6**, en los que ambos sustituyentes del grupo triazeno son iguales (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de triazenos simétricos.

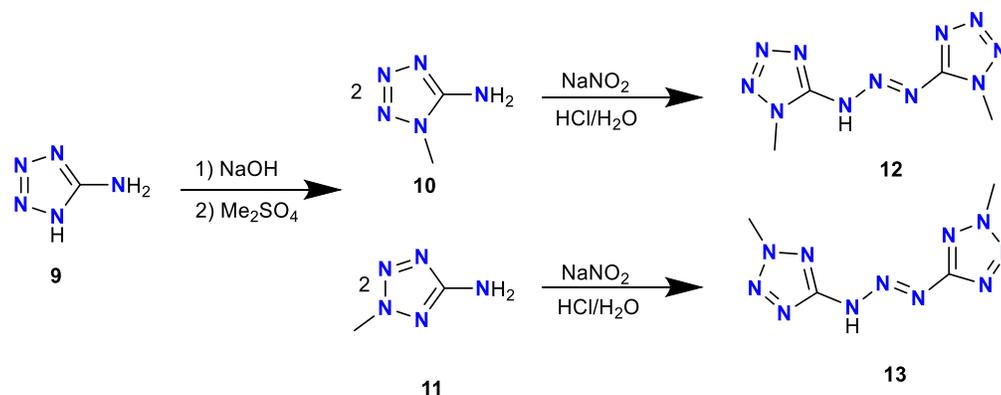
El grupo de trabajo de Niemeyer⁶ reportaron una metodología distinta para la síntesis de triazenos con sustituyentes voluminosos que consiste en la reacción de azidas con compuestos aril-litiados, seguida por una hidrólisis (Ecuación 2).



3.2. Triazenos funcionalizados con heterociclos.

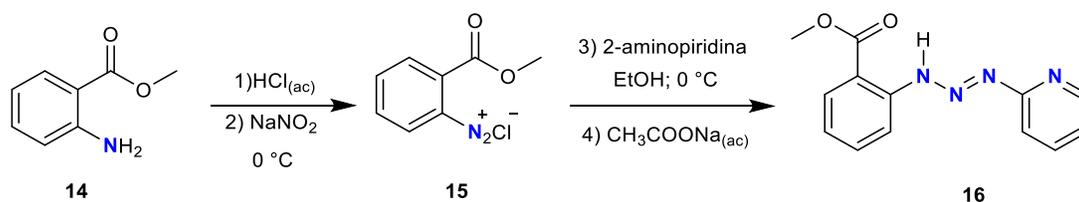
Respecto a la síntesis de triazenos funcionalizados con heterociclos, Klapötke y colaboradores¹³ describieron la preparación de triazenos funcionalizados con tetrazol a partir de la metilación de aminotetrazol **9** utilizando sulfato de dimetilo para obtener **10** y **11**. Posteriormente, la diazotización de estas especies condujo a la formación de

los triazenos **12** y **13**. De acuerdo con la síntesis, se puede observar que se sigue la síntesis tradicional de triazenos (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de triazenos 1,3-disustituidos con tetrazol.

En el grupo de trabajo de Zhan¹⁴ reportaron la síntesis del triazeno funcionalizado con piridina, mediante el uso de la metodología clásica previamente reportada por otros grupos de investigación. Esta metodología consiste en utilizar una solución de antranilato de metilo **14** en solución ácida, obteniendo una sal de amonio que se hace reaccionar con NaNO_2 para obtener la sal de diazonio **15** que se hace reaccionar con una solución de 2-aminopiridina en etanol a $0\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción es detenida con acetato de sodio acuoso y el ligando funcionalizado con piridina **16** es aislado por cristalización en un 70% de rendimiento (Esquema 7). Para desprotonar el triazeno se utilizó como base la trietilamina, posteriormente hicieron reaccionar el triazenuro obtenido con cloruro de cobre dihidratado obteniendo después de cristalizar un complejo de cobre en un rendimiento del 56%.



Esquema 7. Síntesis de triazeno funcionalizado con piridina reportado por Zhan y col.¹⁰

En la Figura 5 se muestra la estructura cristalina de **16**, en donde la distancia N1-N2 es de 1.333 Å y de N3-N2 es de 1.268 Å, indicando que el enlace doble se encuentra entre N2 y N3.

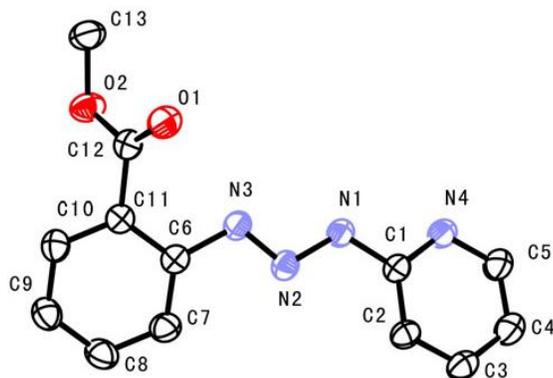
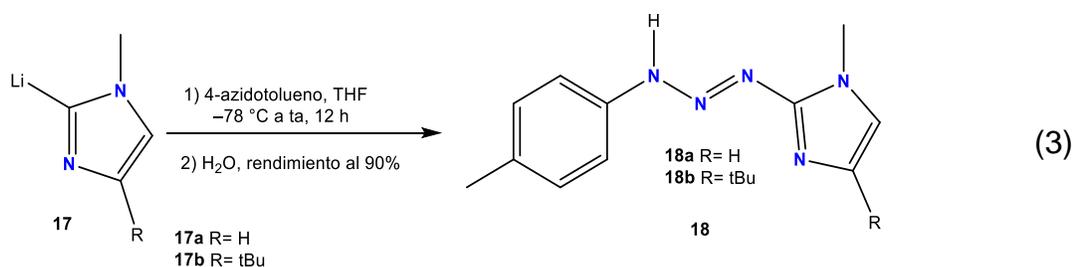


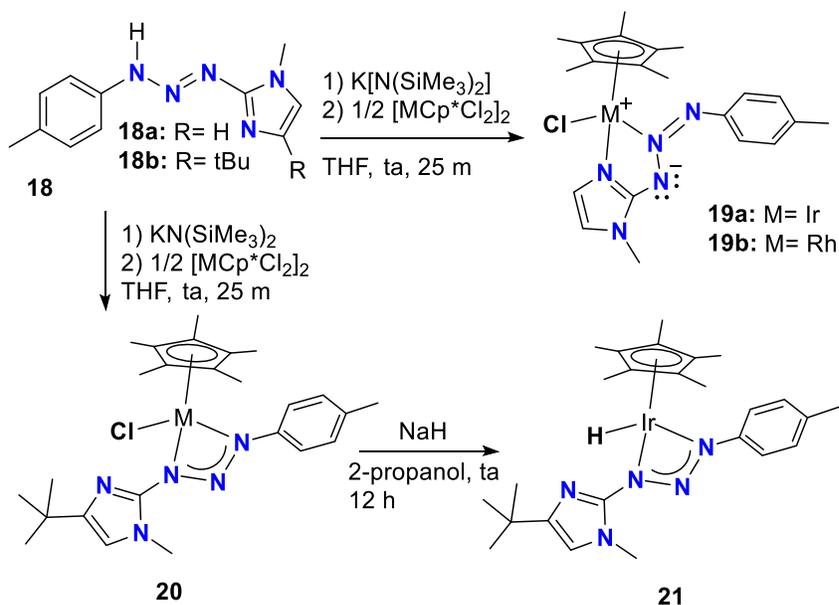
Figura 5. Estructura cristalina de un triazeno funcionalizado con piridina.¹⁴

Miranda y colaboradores¹⁵ reportaron la preparación de los triazenos **18a** y **18b** mediante la metodología de las azidas, la cual consiste en utilizar un reactivo organolitado *N*-heterocíclico de imidazol **17**, que se hace reaccionar con 4-azidotolueno en una solución de THF seco a baja temperatura en agitación durante 12 h, seguido después de una hidrólisis (Ecuación 3).



En lo que respecta a la síntesis complejos con ligandos triazenuro, Miranda y col.¹⁵ desprotonaron el triazeno obtenido (**18**) en una solución de THF seco con una base fuerte de tipo amiduro $\{K[N(SiMe_3)_2]\}$ que conduce a la formación de un triazenuro de potasio, que puede convertirse directamente en los complejos mediante una reacción de transmetalación con un dímero de Ir(III) o Rh(III) $[MCp^*Cl_2]_2$, (**19** y **20**). En la síntesis

de **21** se hizo reaccionar el complejo **20** con hidruro de sodio en una solución de 2-propanol durante 12 h (Esquema 8).



Esquema 8. Ruta de síntesis para complejos de Rh(III) e Ir(III).

En la estructura cristalina se observa al complejo de Rh(III) con un número de coordinación virtual de seis, conocido como banco de piano (Figura 6). El modo de coordinación del ligando triazenuro es bidentado quelato, donde se observa que la base *N*-heterocíclica de imidazol funciona como un sitio de coordinación adicional.

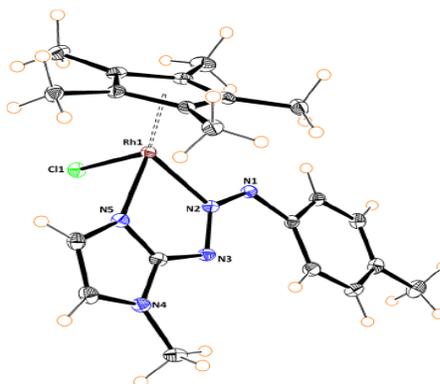
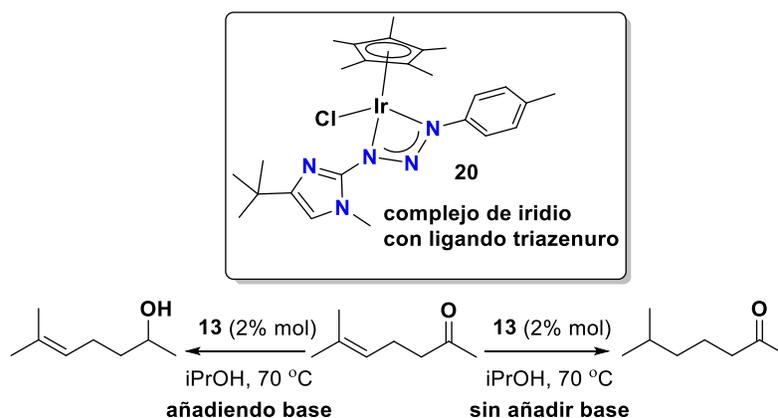


Figura 6. Estructura cristalina de **19b**.¹⁵

Los complejos obtenidos fueron empleados como precatalizadores en la hidrogenación de alquen-cetonas por transferencia de hidruro. Los mejores resultados fueron obtenidos con el complejo de iridio **20**; además, el complejo resultó ser quimioselectivo al realizar la hidrogenación del grupo carbonilo en presencia de una base, y en ausencia de la base la hidrogenación del doble enlace (Esquema 9). En este trabajo también se utilizó un complejo con ligando triazenuro funcionalizado con grupos arilo y al comparar su reactividad con el complejo de iridio, se observó que la presencia de la base *N*-heterocíclica en el ligando triazenuro aumentó la velocidad de reacción.

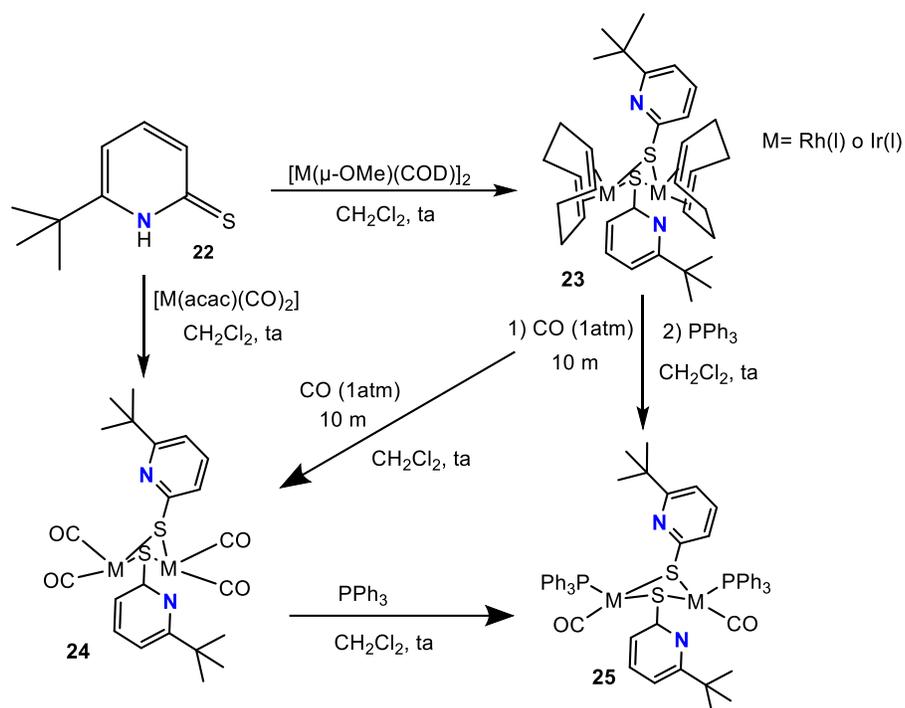


Esquema 9. Representación catalítica del complejo de Iridio en hidrogenación alquen-cetonas.

3.3. Complejos con el fragmento M(COD) y ligando triazenuro.

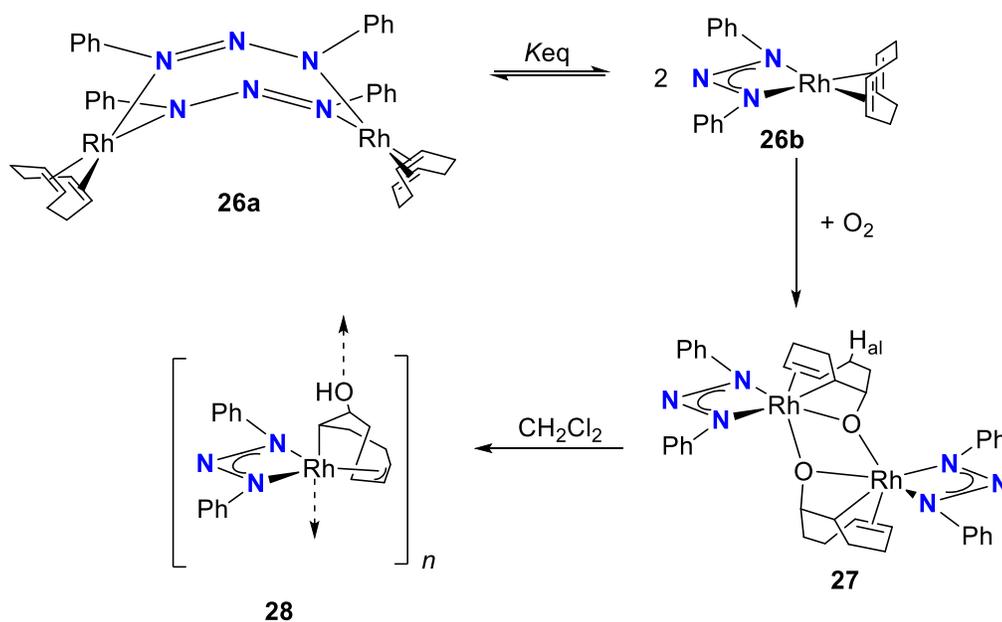
Otra metodología útil para sintetizar complejos en estados de oxidación bajos que incluyan el ligando COD fue reportada por Grotjahn y colaboradores.¹⁶ La síntesis implica el uso del reactivo 6-*ter*-butilpiridina-2-tiol **22**, el cual tiene un hidrógeno ácido que puede ser desprotonado directamente con los ligandos puente metóxido presentes en el dímero de Rh(I) o Ir(I), $[\text{M}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$. La reacción permite la formación de complejos dinucleares **23** con rendimientos buenos. Estos pueden ser carbonilados

directamente en disolución para obtener los complejos **24** o **25** añadiendo PPh_3 después de la carbonilación. Los complejos **24** también se pueden obtener en una sola etapa haciendo reaccionar **22**, con dicarbonil acetilacetonato de Rh(I) o Ir(I) $[\text{M}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (Esquema 10).



Esquema 10. Ruta de síntesis para complejos de Rh e Ir (I).

En la síntesis de complejos con ligandos triazenuro y COD, Tejel y colaboradores¹⁷ reportaron la síntesis del complejo $[\{\text{Rh}(\text{PhN}_3\text{Ph})(\text{COD})\}]_2$ **26a** a partir del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ y bis-(fenil)triazenuro en tolueno, el cual de acuerdo a un análisis previo de DRX, se tiene como producto un complejo dinuclear con puentes ligando triazenuro. Sin embargo, los resultados de RMN muestran que las especies mononuclear y dinuclear se encuentran en equilibrio. La exposición del complejo $[\{\text{Rh}(\text{PhN}_3\text{Ph})(\text{COD})\}]_2$ **26b** a oxígeno en tolueno a temperatura ambiente a 1 atm, oxida el ligando COD, el cual se coordina por medio del oxígeno a los centros metálicos formando el complejo **27** (Esquema 11).



Esquema 11. Equilibrio entre las especies mono y dinucleares y su reacción con oxígeno molecular.

El complejo $[\{RhPhN_3Ph\}(OC_8H_{12})\}]_2$ **27** resultó ser inestable en solución, evolucionando lentamente a $[\{Rh(PhN_3Ph)(HOC_8H_{11})\}]_n$ **28**, proceso que se completó al término de tres días. La estructura cristalina de **28** se muestra como un polímero, en donde las unidades mononucleares se unen por enlaces de oxígeno (Figura 7).

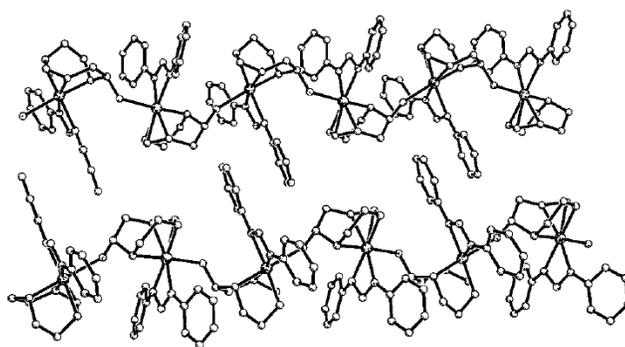


Figura 7. Estructura cristalina del polímero **28**.¹⁷

La estructura cristalina de la unidad dimérica del polímero **28** muestra los cationes rodio(I) heptacoordinados con un estructura bipirámide pentagonal distorsionada (Figura 8).

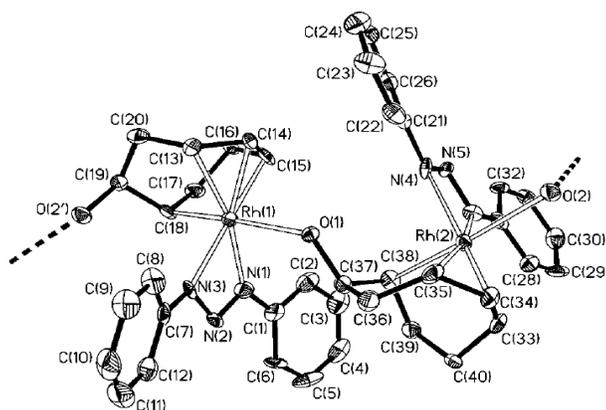


Figura 8. Estructura cristalina del dímero en el polímero **28**.¹⁷

Hörner y colaboradores¹⁸ reportaron la síntesis de un complejo de platino con ligandos COD y bis(triazenuro). El complejo $[(\eta^4\text{-COD})\text{Pt}(\text{NNN-Ph})_2\text{C}_6\text{H}_4]$ **29** fue preparado a partir del material de partida $[\text{CODPtCl}_2]$ y es el primer complejo de platino(II) reportado que es estabilizado por un ligando bis(triazenuro). La estructura muestra al platino tetracoordinado con una estructura plana cuadrada formando un metalaciclo de cinco miembros (Figura 9).

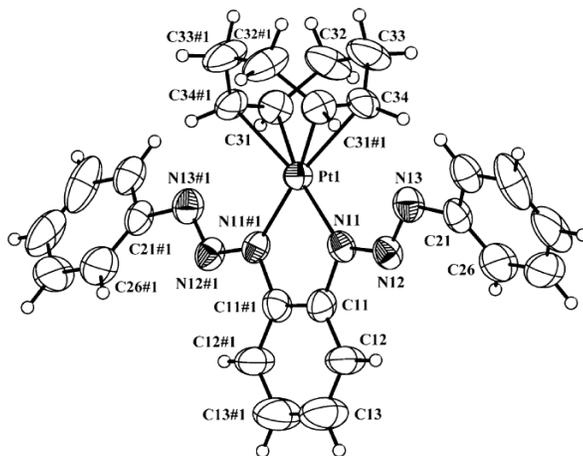
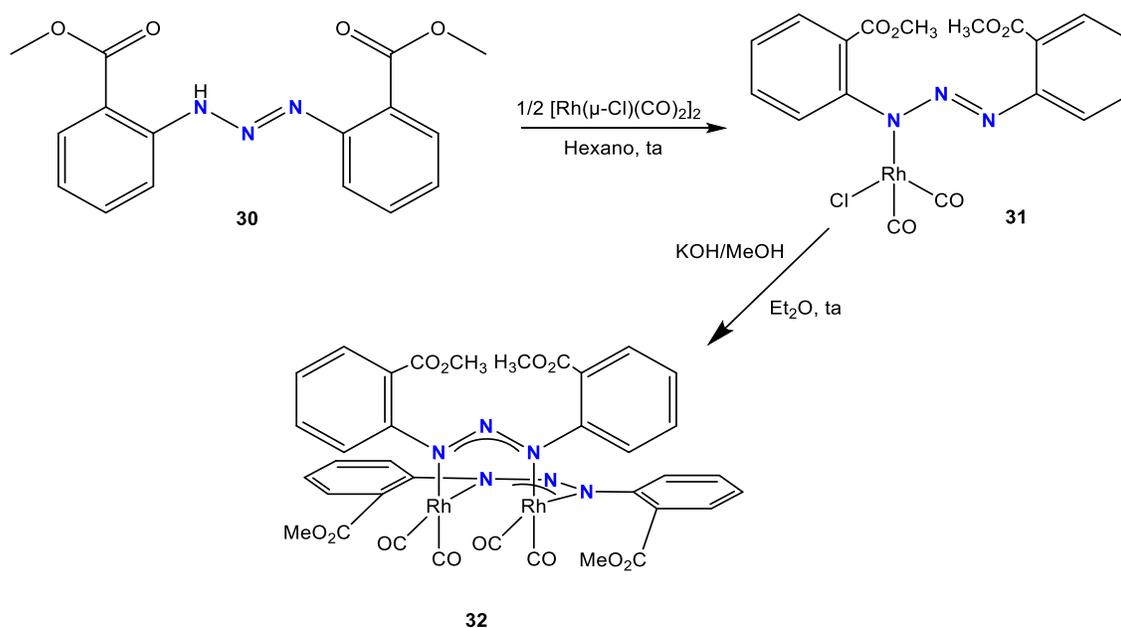


Figura 9. Estructura cristalina del complejo **29**.¹⁷

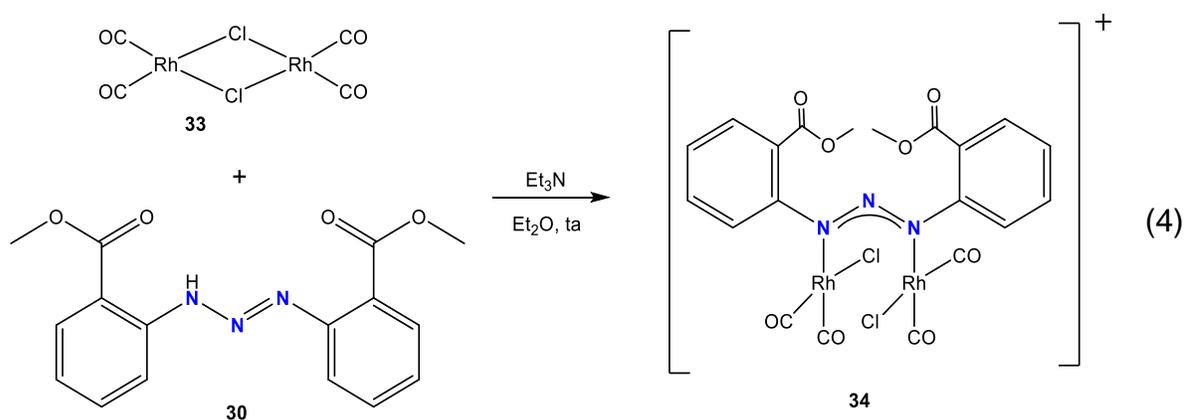
3.4. Complejos con el fragmento M(CO) y ligando triazenuro.

Tejel y colaboradores¹⁹ reportaron la síntesis de complejos mono, di y trinucleares de rodio(I) con el triazeno **30** empleando el complejo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})_2\}_2]$ **33** como material de partida. El complejo mononuclear **31** se obtuvo a partir de la reacción entre el triazeno **30** y el complejo **33**. El complejo **32** se obtuvo después de un tratamiento básico a **31** (Esquema 12).



Esquema 12. Síntesis de complejos **31** y **32**.

La síntesis del complejo **34** se efectuó por medio de la reacción entre **30** y **33** en presencia de Et₃N en éter etílico (Ecuación 4).



Los estudios de DRX del complejo **34**, muestran que se trata de una estructura dinuclear donde los cationes de rodio(I) se encuentran tetracoordinados con una geometría plana cuadrada, donde el ligando triazenuro se coordina de modo bidentado puente (Figura 10).

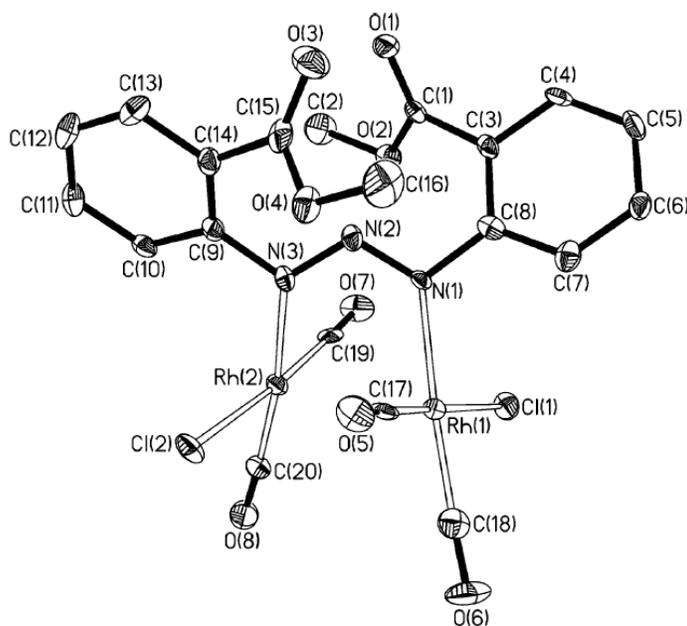
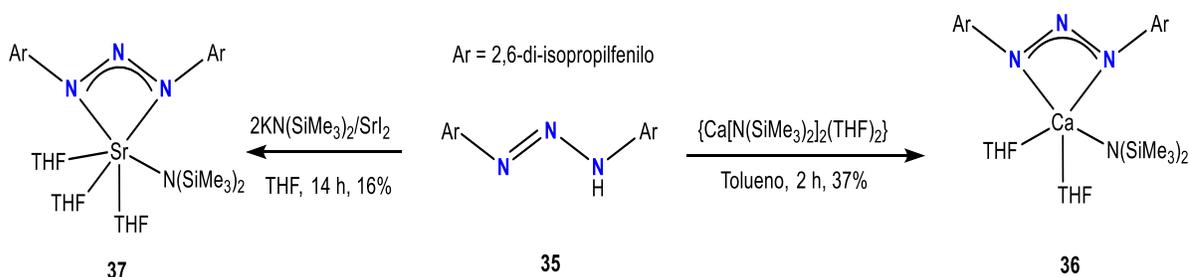


Figura 10. Estructura cristalina del complejo de rodio(I) **34**.¹⁹

3.5. Catálisis homogénea con complejos triazenuro.

Barret y colaboradores²⁰ reportaron la síntesis de complejos diversos con metales alcalinotérreos con ligandos aril-triazenuro, de los cuales los complejos de calcio **36** y de estroncio **37** resultaron ser catalíticamente activos para la reacción de hidroaminación intramolecular. La síntesis del complejo de calcio se efectuó mediante la reacción del triazeno **35** con un equivalente del complejo de calcio $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{THF})_2]$, el cual posee una base interna que desprotona al triazeno para obtener directamente el complejo **36** con un rendimiento del 37%. En contraste, la síntesis del complejo de estroncio **37** se llevó a cabo mediante la reacción de dos equivalentes de un $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y una sal de estroncio, SrI_2 con el triazeno **35**, obteniendo un rendimiento del 16% (Esquema 13).



Esquema 13. Ruta de síntesis para complejos de calcio y estroncio.

La estructura cristalina de un complejo de calcio que se utilizó como catalizador, muestra que el ligando se coordina al metal a través del sistema triazenuro, formando un metalaciclo de cuatro miembros (Figura 11).

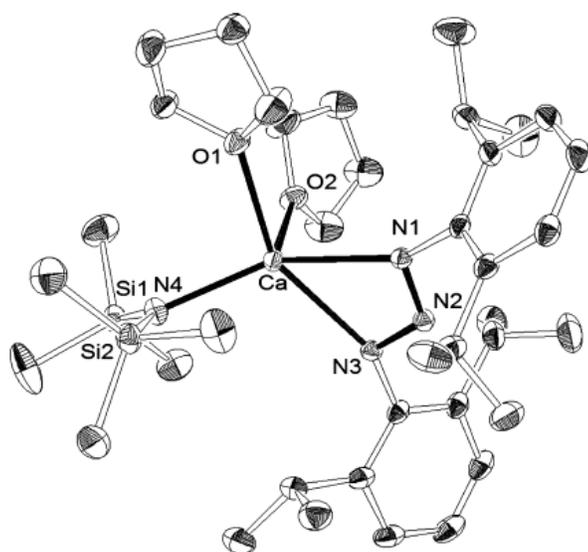
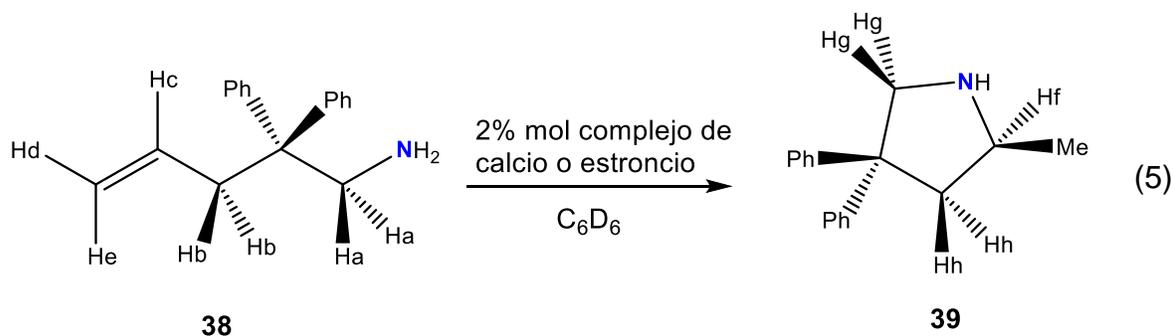


Figura 11. Complejo de calcio **36** utilizado como catalizador en reacciones de hidroaminación.²⁰

La reacción de hidroaminación se llevó a cabo en C_6D_6 requiriendo de un 2% mol del complejo de calcio o estroncio con relación al sustrato 1-amino-2,2-difenilpent-4-eno **38**. La reacción catalítica conduce a la ciclación del sustrato amino obteniéndose el producto 2-metil-4,4-difenilpirrolidina **39** con un rendimiento del 99% (Ecuación 5).



El seguimiento de la reacción fue mediante RMN 1H , cuyos espectros muestran la transformación gradual del sustrato amino **38** al producto **39** en solo 24 min (Figura 12).

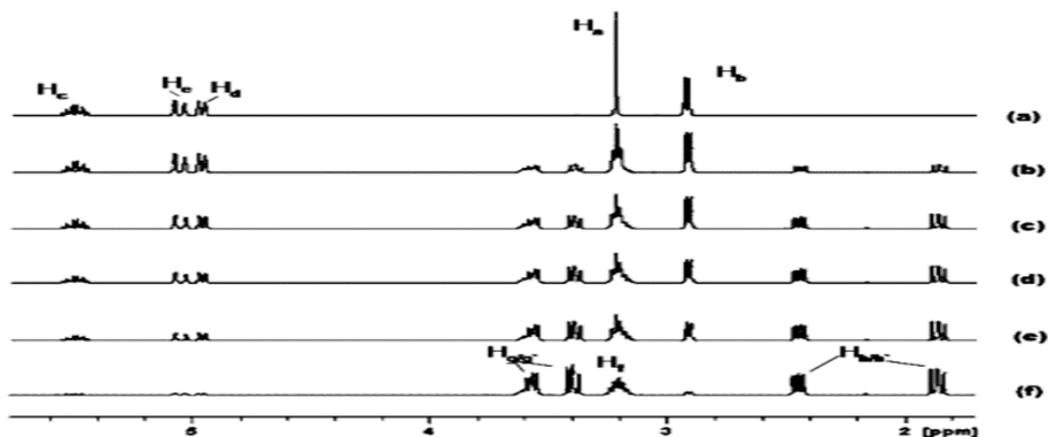


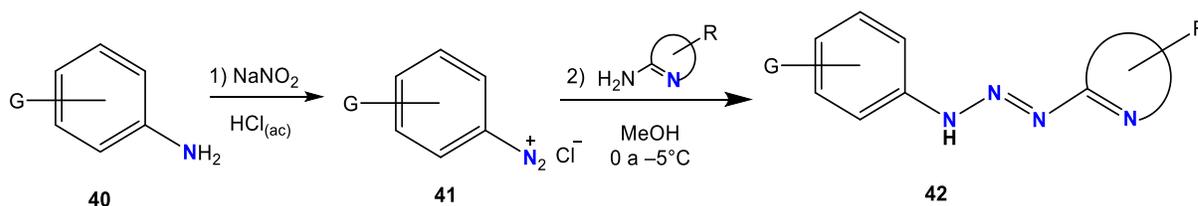
Figura 12. Espectro de ^1H RMN en la evaluación catalítica de hidroaminación.
a) 0 min, b) 2 min, c) 5 min, d) 7 min, e) 9 min y f) 24 min.

3.6. Hipótesis.

La versatilidad de los triazenos para coordinarse a metales de transición, así como el uso de bases *N*-heterocíclicas en las estructuras de los triazenos, permitirán su aplicación como precursores de ligandos triazenuro en complejos organometálicos nuevos con posible actividad catalítica en reacciones de hidroaminación e hidrotiolación.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los triazenos precursores de ligando triazenuro fueron sintetizados por los métodos reportados.^{11, 13, 14} En la preparación de los triazenos 1,3-monosustituido con bases *N*-heterocíclicas se utilizó la metodología tradicional, la cual consiste en el *N*-acoplamiento de una sal de diazonio con una segunda amina (Esquema 14). A continuación, se describen los resultados obtenidos en la síntesis de dos triazenos, el triazeno **45** funcionalizado con metilpiridina y el triazeno **46** funcionalizado con tiazol. También se presentan resultados de la síntesis de complejos de Ir(I) y Rh(I) con ligando triazenuro funcionalizado con imidazol y el ligando 1,2-bis(dietilfosfina)etano.



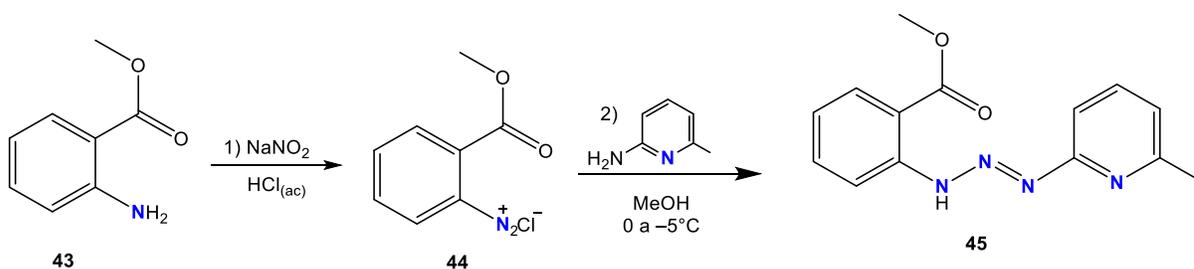
Esquema 14. Síntesis general de triazeno funcionalizado con una base *N*-heterocíclica.

4.1. Síntesis de triazenos.

4.1.1. 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(2'carboximetilfenil)triazeno (**45**).

El triazeno **45** se sintetizó siguiendo la metodología tradicional, la cual consiste en el *N*-acoplamiento de una sal de diazonio con una amina. De acuerdo con las aplicaciones planteadas, se requiere de un precursor del ligando triazenuro con una base heterocíclica, por lo que se diseñó el triazeno **45** en el que la piridina funciona como la base heterocíclica. La síntesis se llevó a cabo mediante la reacción de antranilato de metilo **43** con nitrito de sodio en medio ácido para obtener *in situ* la sal de diazonio **44**, que posteriormente se hizo reaccionar con 2-amino-6-metilpiridina (Esquema 15). El triazeno **45** precipitó en la mezcla de reacción, por lo que se aisló

por cristalización, obteniendo varios cristales de tono rojizo con un rendimiento del 80%.



Esquema 15. Síntesis del triazeno **45**.

La caracterización de **45** se llevó a cabo por las técnicas de RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN ^1H no se observa la señal característica del N-H del triazeno, debido a que en solución se encuentra en un equilibrio tautomérico. En la zona aromática se observan las señales para los siete hidrógenos aromáticos; los cuatro hidrógenos del arilo aparecen como dos dobletes en 7.98 y 7.90 ppm con $J = 8.0$ y $J = 8.4$ Hz, respectivamente y dos tripletes en 7.50 ppm ($J = 7.8$ Hz) y 7.05 ppm; los tres hidrógenos restantes son de la metilpiridina, donde se observa un triplete a 7.61 ppm ($J = 7.8$ Hz) y dos dobletes a 7.37 ppm ($J = 8.0$ Hz) y 7.05 ppm. Cabe mencionar que se observan dos señales que se solapan dando como resultado un multiplete que integra para dos hidrógenos en la zona aromática, uno es un triplete del arilo y el otro es un doblete de la metilpiridina. Por último, se observa la señal del metoxilo a 3.90 ppm y del metilo de la piridina 2.58 ppm (Figura 13).

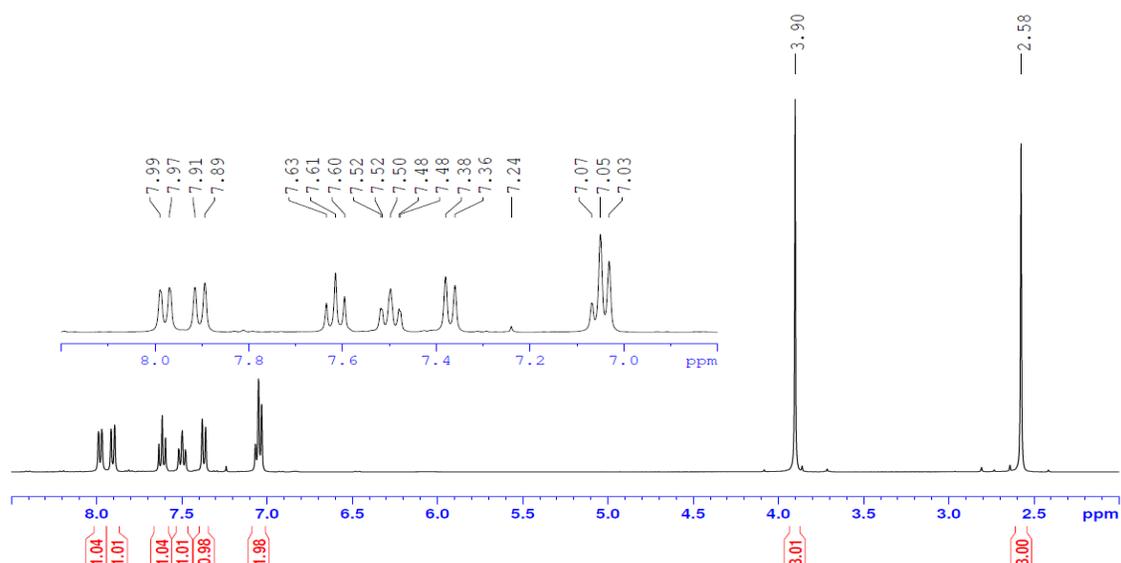


Figura 13. Espectro de RMN ^1H del triazeno **45** en CDCl_3 .

Las correlaciones que se observan en el experimento gCOSY corresponden a la estructura propuesta. Un cuadro de correlación en el espectro gCOSY indica que los hidrógenos involucrados se encuentran en carbonos vecinos, es decir, carbonos separados por un enlace. En el espectro gCOSY de **45** se observa tres cuadros de correlación para los hidrógenos del arilo, así como dos cuadros de correlación entre los hidrógenos de la metilpiridina (Figura 14).

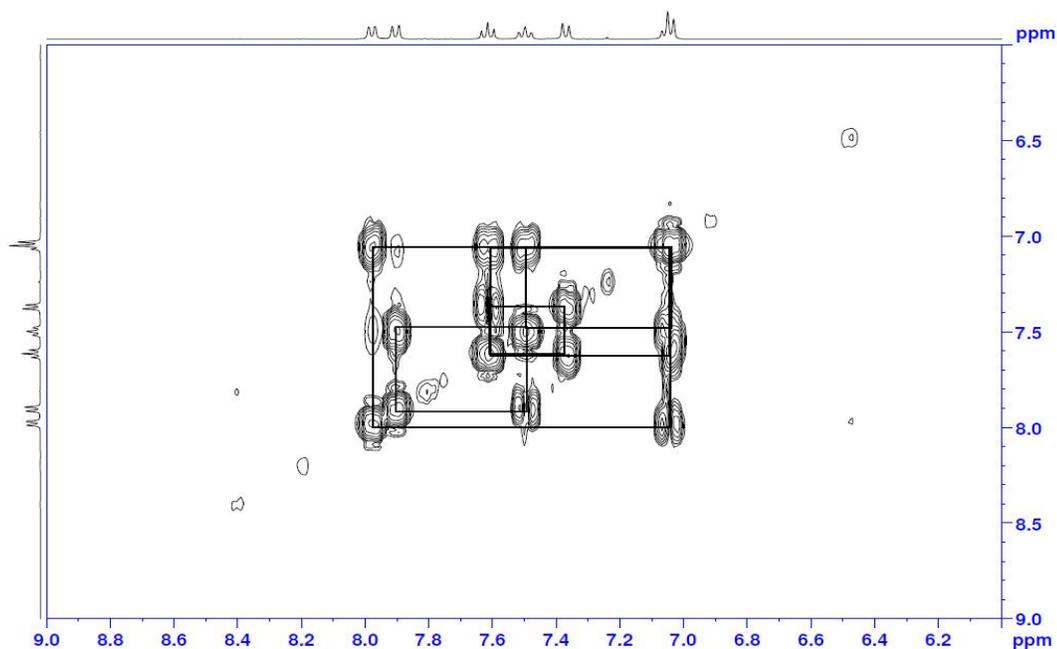


Figura 14. Espectro de RMN ^1H -gCOSY del triazeno **45** en CDCl_3 .

Los datos obtenidos en la caracterización por RMN ^{13}C de **45**, muestran las señales características del carbonilo en 167.6 ppm, el metoxilo del éster a 52.5 ppm y metilo de la piridina a 24.5 ppm, Además se observan las señales del arilo y de la piridina (Figura 15).

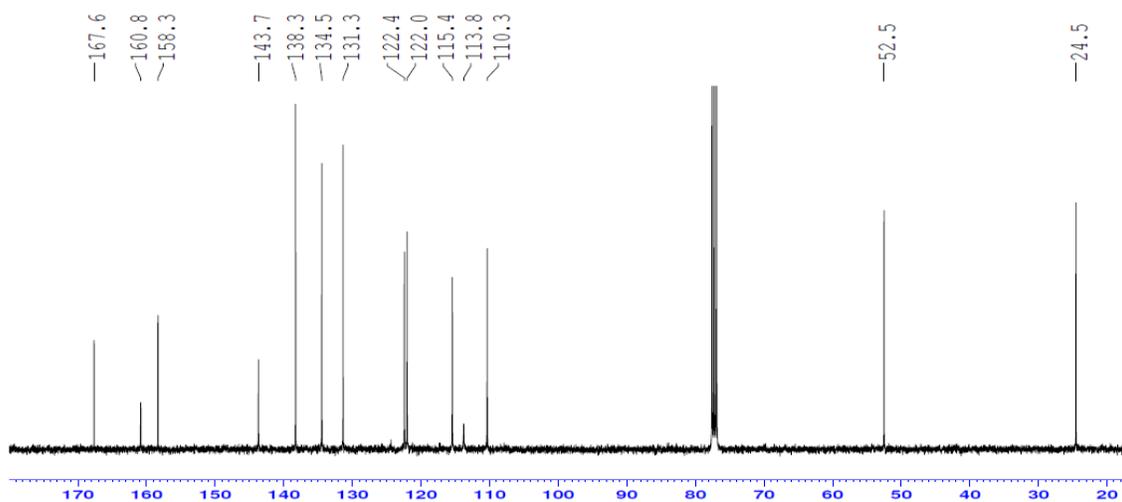


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C del triazeno **45** en CDCl_3 .

Los datos obtenidos en la caracterización por RMN ^{13}C -DEPT135 de **45** muestran la ausencia de cinco señales de carbonos *ipso*; 167.6, 160.8, 158.3, 143.7 y 113.8 ppm, recordando que este tipo de estudio no detecta carbonos cuaternarios. (Figura 16).

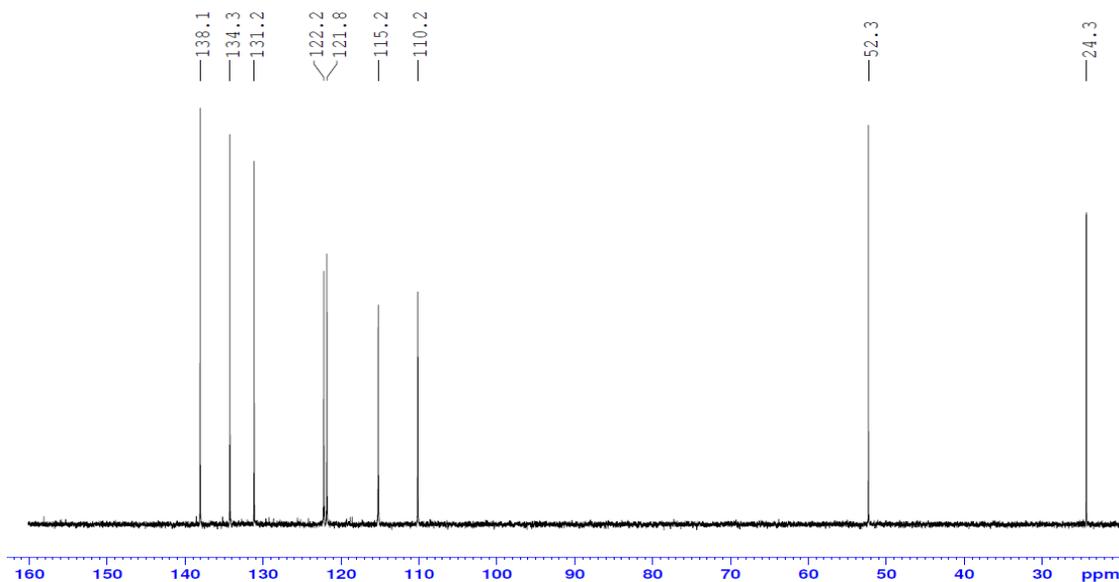


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C -DEPT-135 del triazeno **45** en CDCl_3 .

Los resultados obtenidos a partir de estos estudios ayudaron a elucidar la mayor parte de la estructura del triazeno. Gracias a estos datos se asignaron las señales correspondientes para cada hidrógeno y carbono del triazeno **45**, exceptuando el hidrógeno del NH (Figura 17).

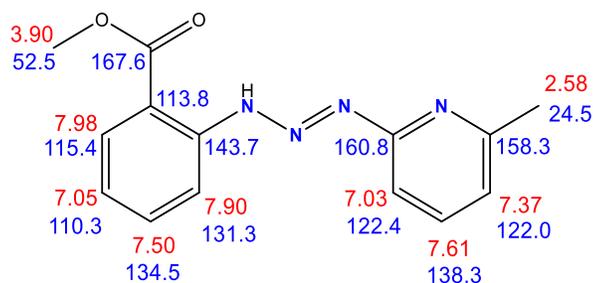


Figura 17. Asignación de las señales de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) para el triazeno **45**.

Los análisis anteriores dan evidencia suficiente que confirma la obtención del triazeno. Sin embargo, no permitió conocer la ubicación exacta del hidrógeno del sistema triazeno ya que en disolución existe en equilibrio tautomérico. No obstante, la obtención del cristal de **45** permitió efectuar un análisis por DRX, obteniendo su estructura cristalina (Figura 18).

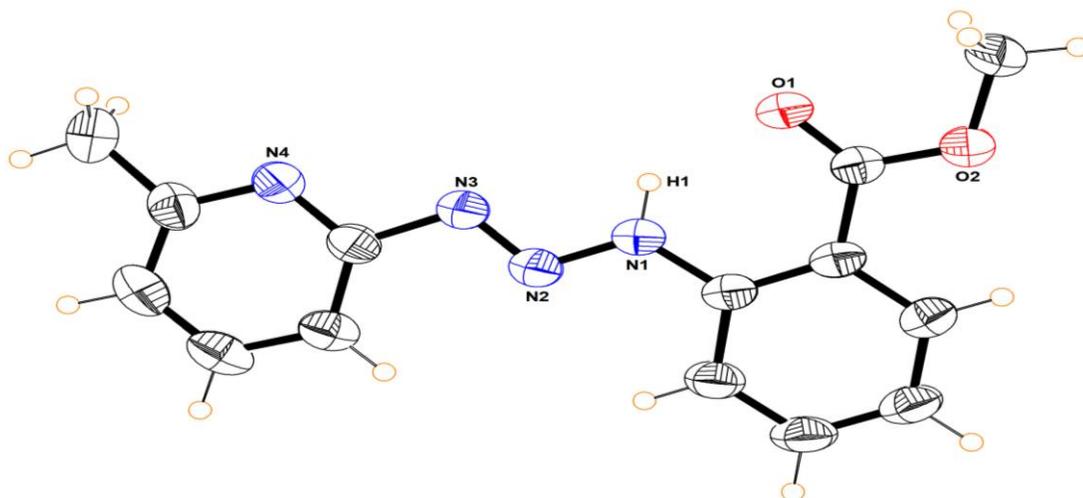


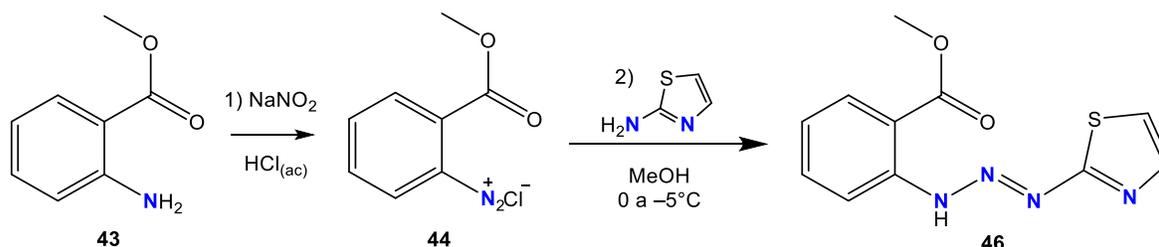
Figura 18. Estructura cristalina del triazeno **45**.

En el triazeno, el NH se encuentra ubicado cerca del arilo *o*-sustituido con grupo éster, el carboximetilo del arilo, podría estar formando un enlace de hidrógeno intramolecular. Adicionalmente, el enlace N2-N3 es más corto que el N1-N2 lo que sugiere que hay mayor carácter de enlace doble entre N2 y N3 (Tabla 1).

Tabla 1. Longitudes de enlaces seleccionados de 45 (Å).	
C7-N3	1.425(2)
N3-N2	1.258(2)
N2-N1	1.329(2)
N1-C2	1.388(2)
N1····H1	0.860
O1····H1	1.996

4.1.2 1-(2'-tiazol)-3-(2'-carboximetilfenil)triazeno (ruta tradicional) (**46**).

El triazeno **46** se sintetizó haciendo reaccionar antranilato de metilo **43** con nitrito de sodio en medio ácido para obtener *in situ* la sal de diazonio **44**, que posteriormente se hizo reaccionar con 2-aminotiazol (Esquema 16). El triazeno **46** precipitó en la mezcla de reacción, por lo que se purificó por filtración, obteniendo un sólido color violeta oscuro en un rendimiento de 69%.



Esquema 16. Síntesis del triazeno **46**.

La caracterización de **46** se llevó a cabo por la técnica de RMN ^1H . En el espectro de RMN ^1H se observa un singulete ancho del hidrógeno del triazeno a 12.77 ppm. En la zona aromática se observan las señales para los seis hidrógenos aromáticos; los cuatro hidrógenos del arilo aparecen como dos dobletes en 8.02 y 7.87 ppm con $J = 8.0$ y $J = 8.0$ Hz, respectivamente, dos tripletes, el primero en 7.56 ppm ($J = 8.0$ Hz) y el segundo a 7.12 ppm; los dos hidrógenos restantes corresponden a los metinos del tiazol, donde se observan dos dobletes a 7.74 ppm ($J = 4.0$ Hz) y 7.12 ppm. Cabe mencionar que se observan dos señales que se solapan dando como resultado un multiplete que integra para dos hidrógenos en la zona aromática, uno es un triplete del arilo y el otro es un doblete del tiazol. Por último, se observa la señal del metoxilo a 3.94 ppm (Figura. 19).

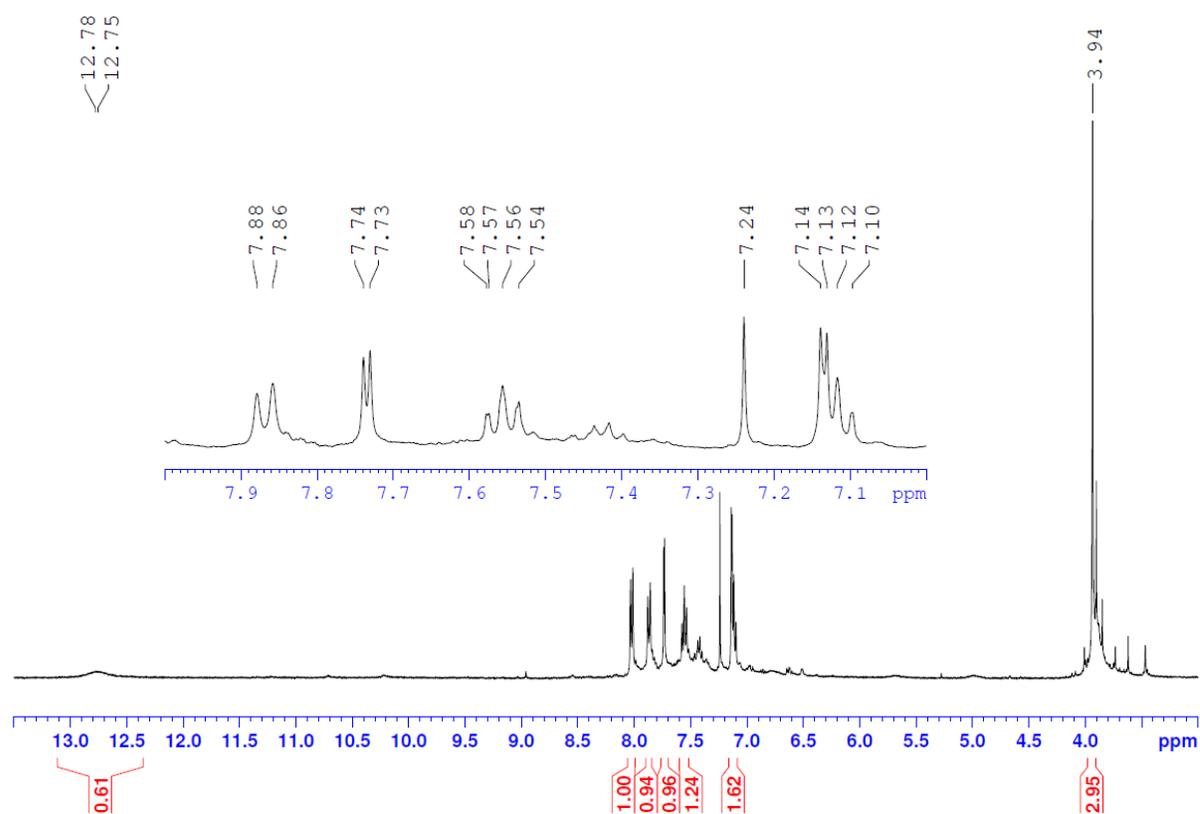


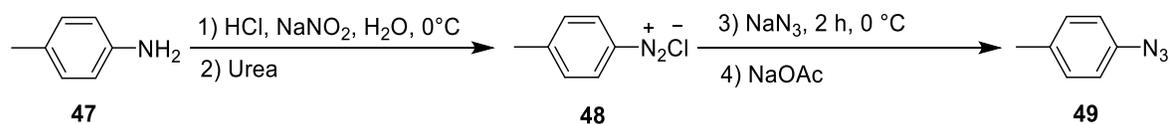
Figura 19. Espectro de RMN ^1H del triazeno **46** en CDCl_3 .

Debido a que **46** es poco soluble en distintos disolventes (THF, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_6H_6 , acetona, metanol, etanol), no se ha podido lograr cristalizar por las técnicas conocidas.

4.1.3. Síntesis de 1-azida-4-metilbenceno (**49**).

La síntesis del grupo azida se llevó a cabo siguiendo la metodología reportada por Bou-Hamdan y colaboradores,²¹ la cual consiste en dos etapas. En la primera etapa se llevó a cabo la diazotización de la amina **47**, disolviendo esta última en ácido clorhídrico seguido de la adición de nitrito de sodio, se añadió la urea para eliminar el exceso de ácido. En esta primera etapa se siguió la ruta tradicional para la síntesis de triazenos, que consiste en la formación de la sal de diazonio **48**. En la segunda etapa,

la adición de azida de sodio condujo a la sustitución nucleofílica del grupo diazonio por el grupo azida, para obtener así la azida **49** (Esquema 17).



Esquema 17. Síntesis de la azida **49**.

En la síntesis de la azida se utilizó *p*-toluidina. La azida obtenida fue caracterizada por RMN. El espectro de RMN ^1H de **49** presentó las señales correspondientes al sistema A_2B_2 del anillo aromático, además de un singulete correspondiente a los hidrógenos del metilo unido al anillo aromático (Figura. 20).

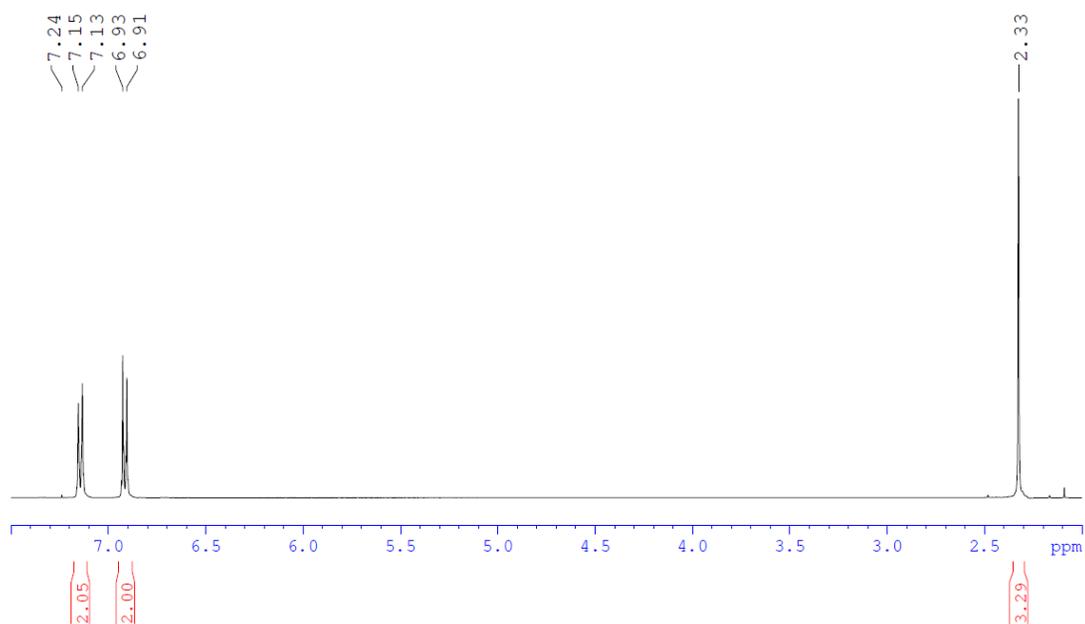


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H del producto **49** en CDCl_3 .

El espectro de RMN de ^{13}C de **49** muestra cuatro señales entre 137.4 y 119.1 ppm que corresponden a los carbonos del anillo aromático, así como una señal a 21.0 ppm correspondiente al carbono del metilo (Figura 21).

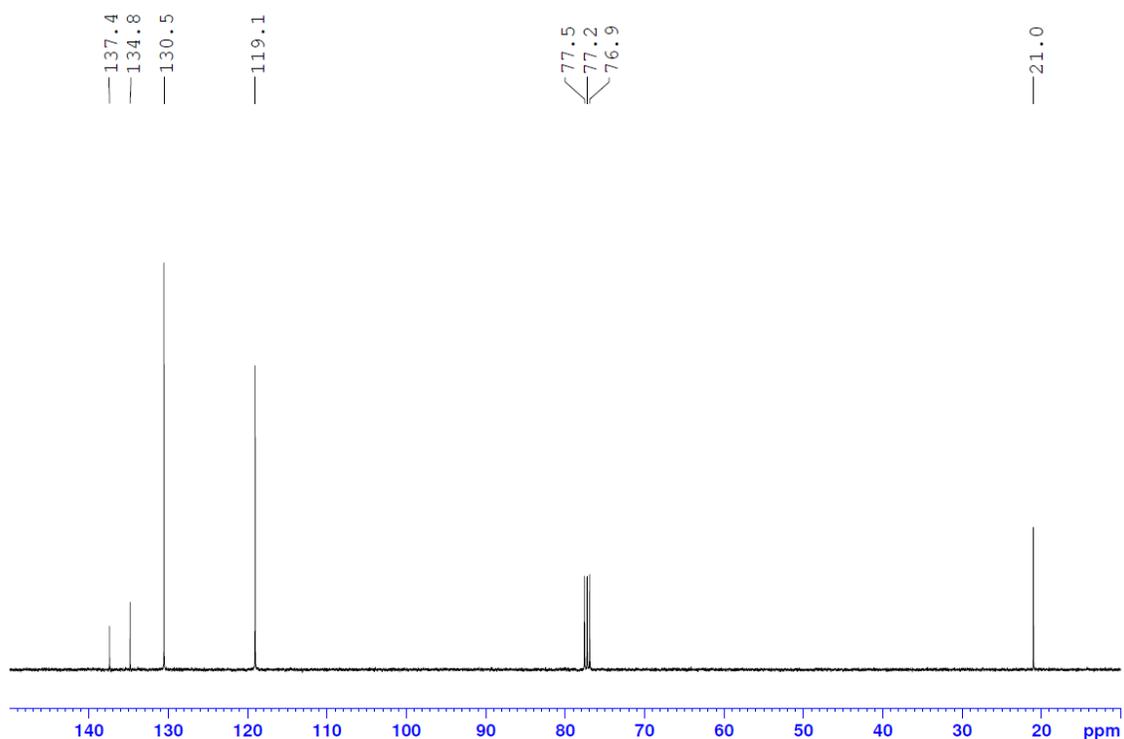
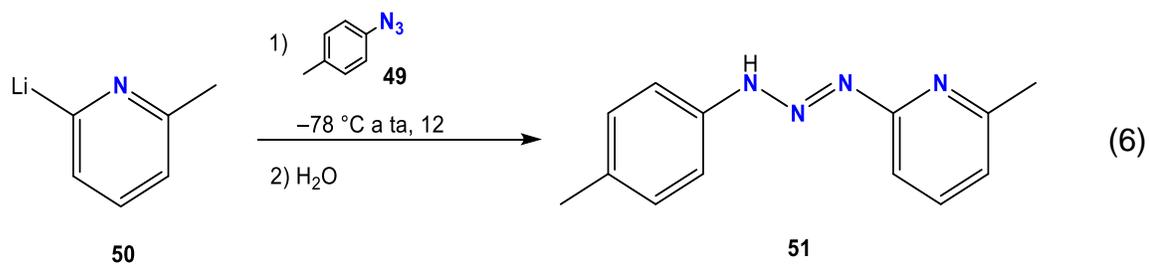


Figura 21. Espectro de RMN de ^{13}C de **49** en CDCl_3 .

4.1.4. Síntesis de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(4'-metilbenceno)triazeno (**51**).

La síntesis de este triazeno se realizó siguiendo la metodología empleada por Parra y colaboradores,¹⁵ mediante el uso de la metodología de las azidas. Se adicionó **49** al compuesto litiado **50**, para formar el triazenuro de litio, el cual fue hidrolizado para obtener el triazeno **51** (Ecuación 6).



La caracterización de **51** se llevó a cabo por las técnicas de RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN ^1H es muy importante el singulete ancho que aparece a 9.96 ppm, que corresponde a la señal característica del N-H del triazeno. En la zona aromática se observan las señales para los siete hidrógenos aromáticos; los cuatro hidrógenos del sistema A_2B_2 aparecen como dos dobletes en 7.48 y 7.19 ppm con $J = 8.4$ Hz. Los tres hidrógenos restantes son de la metilpiridina, donde se observa un triplete a 7.54 ppm ($J = 8.0$ Hz) y dos dobletes a 7.31 ppm y 6.79 ppm ($J = 8.0$ Hz). Por último, se observa la señal del metilo de la metilpiridina a 2.47 ppm y el metilo del arilo a 2.36 ppm (Figura. 22).

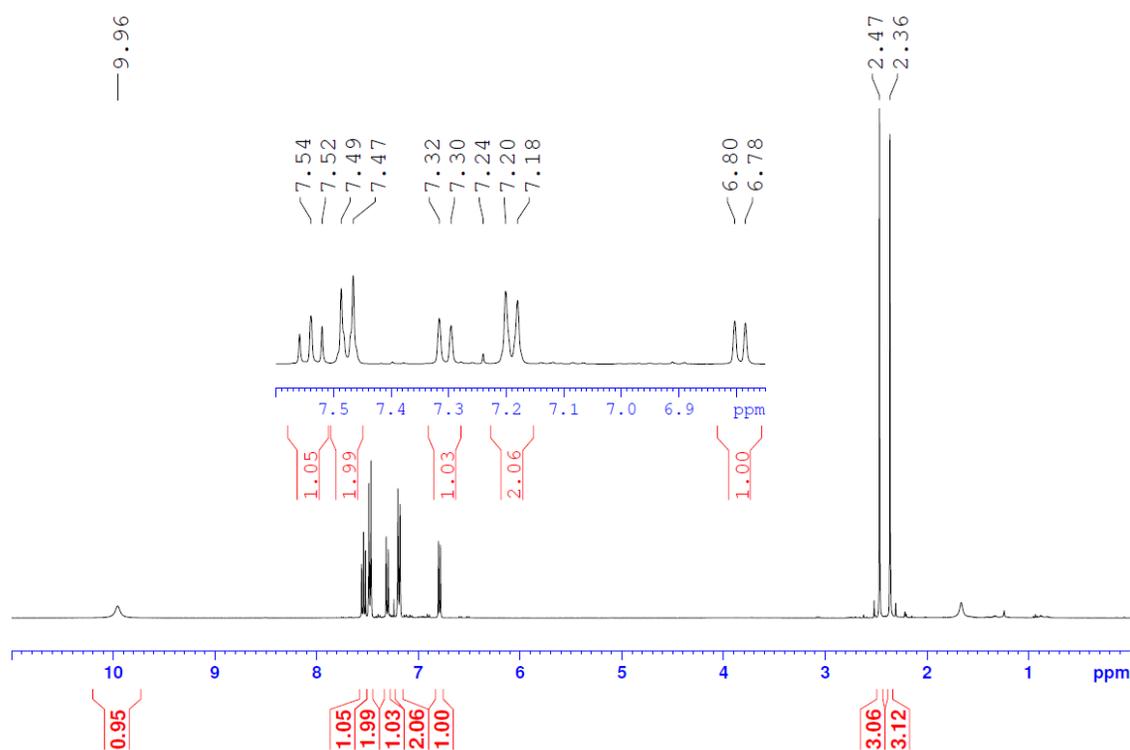


Figura 22. Espectro de RMN ^1H del triazeno **51** en CDCl_3 .

Los resultados obtenidos a partir de estos estudios, junto con RMN ^{13}C , gCOSY, RMN ^{13}C -APT, gHSQC y gHMBC, permitieron a elucidar la estructura del triazeno. A partir de estos datos se asignaron las señales correspondientes para cada hidrógeno y carbono del triazeno **51** (Figura 23).

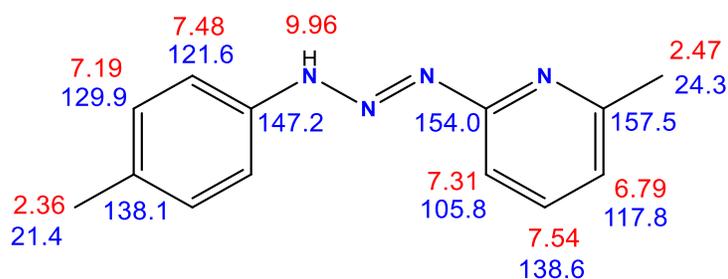
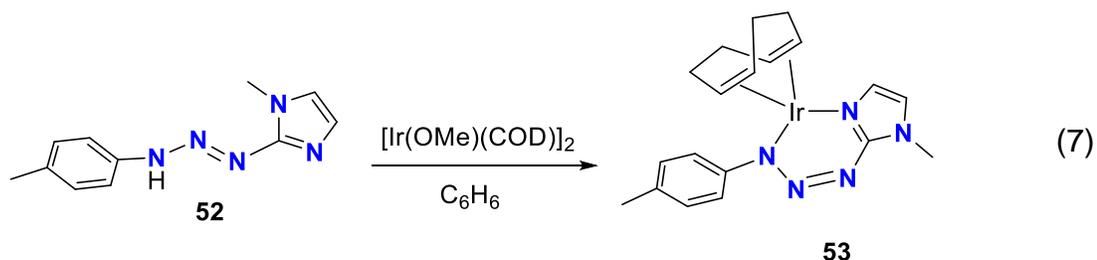


Figura 23. Asignación de las señales de RMN de ^1H y ^{13}C (ppm) para el triazeno **51**.

4.2. Complejos con ligandos triazenuro funcionalizados con imidazol.

4.2.1. Síntesis de $\{\text{Ir}(\text{COD})[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**53**)²²

La síntesis y caracterización del complejo **53** ya fue descrita por Camarena-Díaz y colaboradores.²² Sin embargo, el interés para sintetizarlo de nuevo es para transformarlo en el complejo **54**, el cual tiene un ligando etildifosfina. La preparación del complejo **53** se llevó a cabo por medio de la reacción de **52** (el cual es un triazeno funcionalizado con Imidazol, que ya se tiene preparado en el grupo de trabajo) con $[\text{Ir}(\mu\text{-MeO})(\text{COD})]_2$ en C_6D_6 a temperatura ambiente en un tiempo de reacción de 2 h, condujo a la formación del complejo **53** (Ecuación 7).



En el espectro de RMN ^1H de **53**. Se observan seis señales diferentes para el ligando ciclooctadieno, debido a que el complejo es asimétrico. Por ejemplo, los hidrógenos olefínicos aparecen como un conjunto de multipletes alrededor de 4.0 ppm que integran para dos hidrógenos cada uno, además los metilenos se observan como

un conjunto de dos multipletes alrededor de 2.20 y 1.70 ppm. También se observan las señales del ligando triazenuro, en las que destacan el sistema A_2B_2 y los hidrógenos en las posiciones 4 y 5 del imidazol, la cuales se ven afectadas a campo alto a comparación del ligando libre **52**²² (Figura 24).

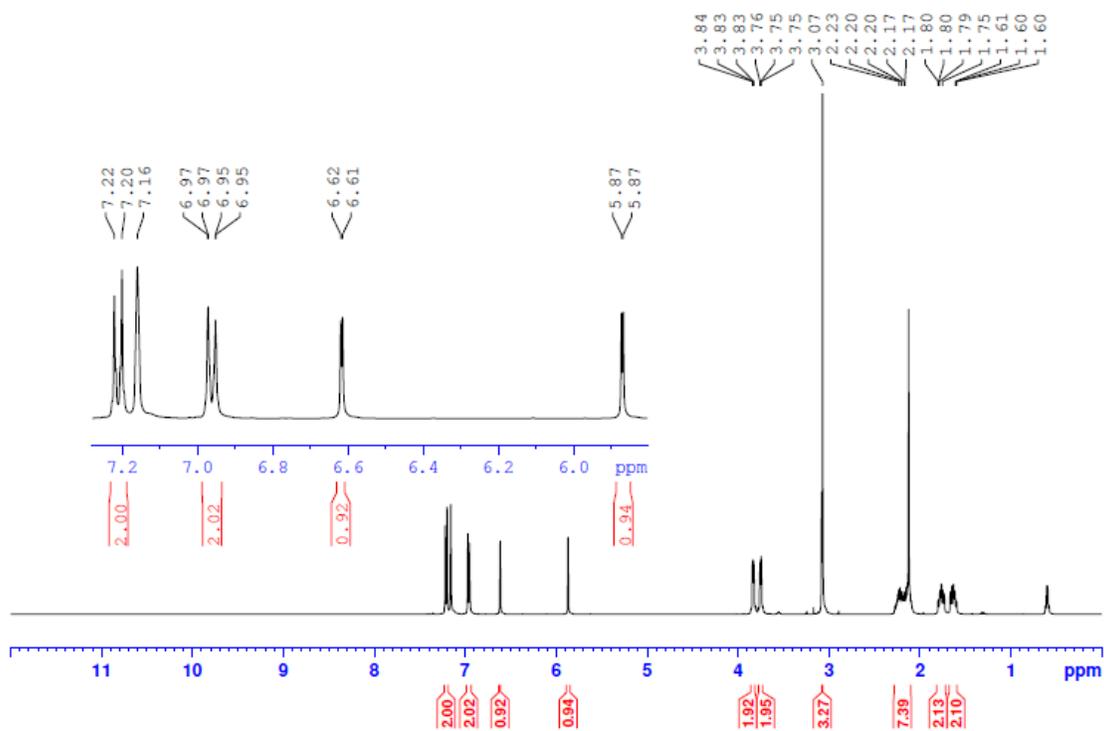


Figura 24. Espectro de RMN ¹H del complejo **53** en C₆D₆.

Estos hidrógenos se acoplan entre sí y se observan como un par de dobletes, cada uno muestra cuadros de correlación en el experimento gCOSY. Adicionalmente, el sistema A_2B_2 y los hidrógenos olefínicos también presentan cuadros de correlación en el gCOSY (Figura 25).

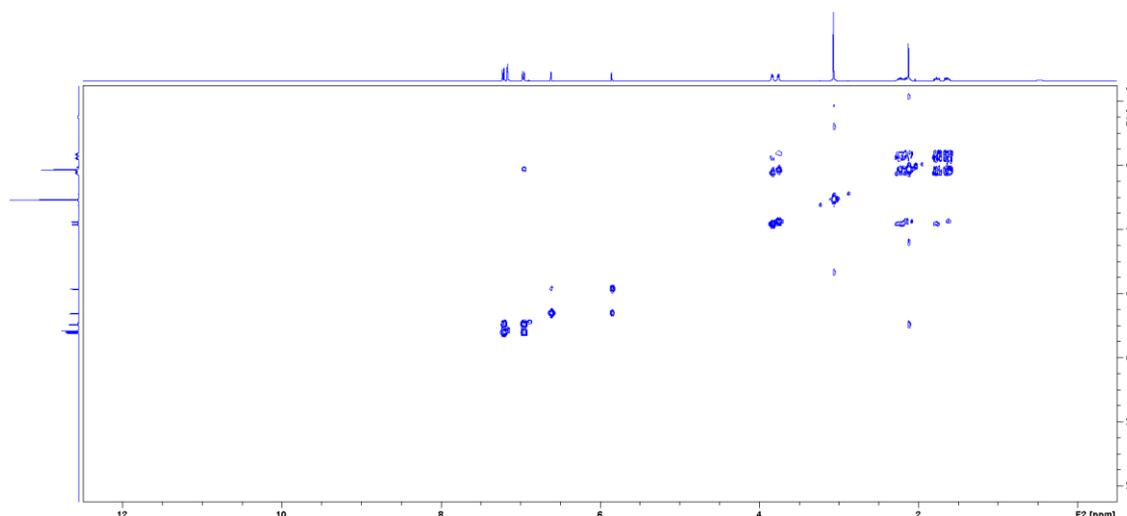


Figura 25. Espectro gCOSY de **53**.

En el espectro de RMN ^{13}C APT se observan 12 señales, lo que se esperaría para este complejo, donde se pueden observar los metilenos del ciclooctadieno en 32.0 y 31.6 ppm y los carbonos *ipso* del anillo a 151.3 y 135.7 ppm como señales en fase negativa (Figura. 26).

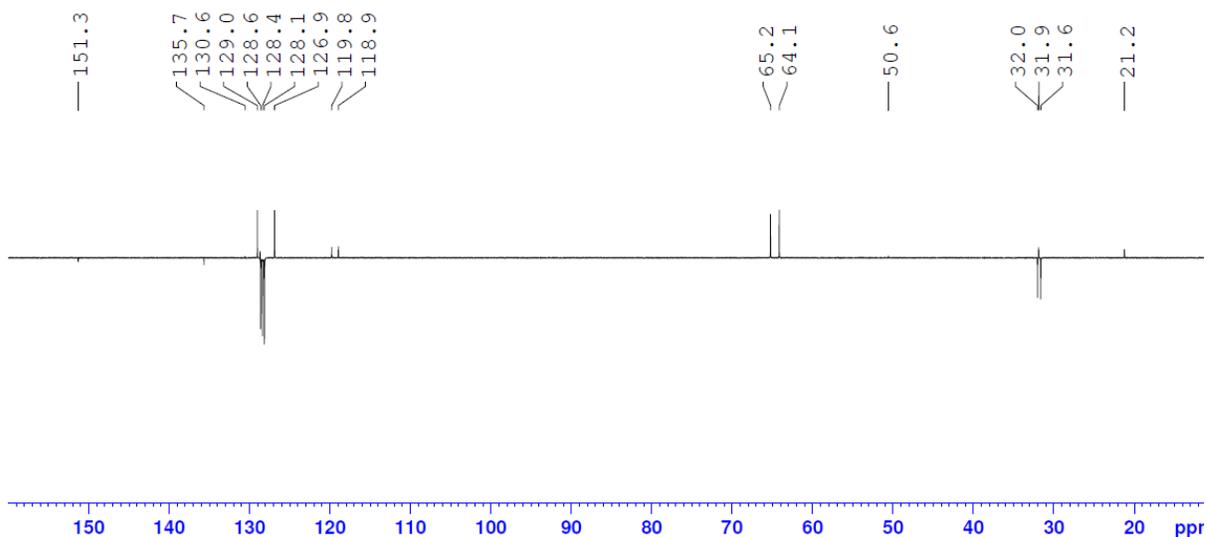


Figura 26. Espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ APT de **53** en C_6D_6 .

En el análisis por DRX de **53** se obtuvo una estructura cristalina, que corresponde a un complejo mononuclear de Ir(I) con un número de coordinación de cuatro, y una geometría plana cuadrada. El modo de coordinación del ligando triazenuro es bidentado quelato, donde la base *N*-heterocíclica funciona como un sitio de coordinación adicional. Lo interesante de la estructura, es la formación del quelato de seis miembros, en el que el centro metálico se enlaza por medio de uno de los nitrógenos terminales del sistema triazenuro (Figura 27).

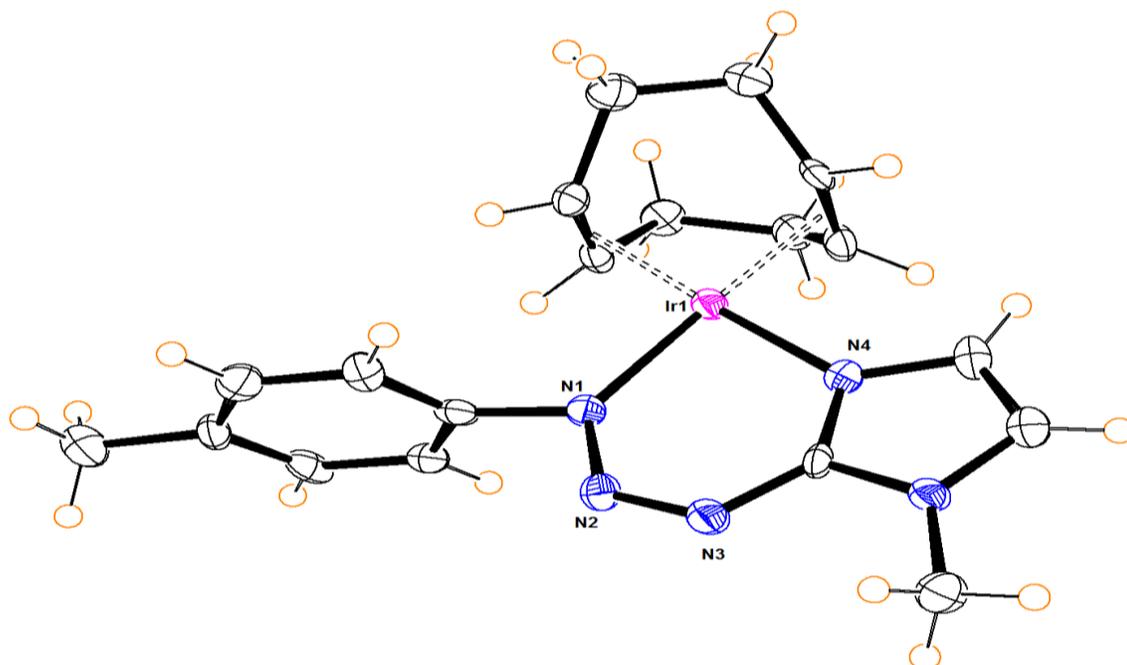
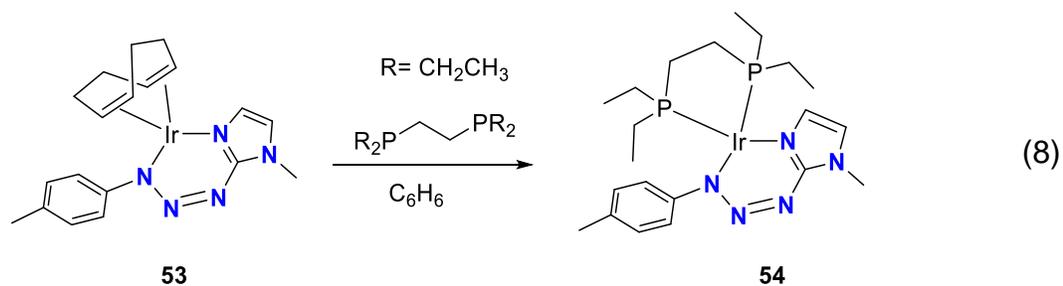


Figura 27. Estructura cristalina de **53**.

4.2.2. Exploración de la síntesis de $\{\text{Ir}(1,2\text{-bis}(\text{dietilfosfina})\text{etano})[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**54**).

La exploración de la síntesis del complejo $\{\text{Ir}(1,2\text{-bis}(\text{dietilfosfina})\text{etano})[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**54**) se llevó a cabo a partir del complejo **53**, mediante la sustitución del ligando COD por un ligando bidentado de fosfina ($\text{Et}_2\text{-P-CH}_2\text{CH}_2\text{-P-Et}_2$) (Ecuación 8).



El espectro de RMN de ^1H de **54** muestra señales del COD en su forma libre. Existe un cambio de desplazamiento en las señales correspondientes al ligando triazenuro. No obstante, hay señales en campo alto que complican su lectura e interpretación, lo que dificulta determinar si efectivamente la fosfina bidentada se coordinó formando un quelato o si solo una de las fosfinas se enlazó al centro metálico. No obstante, cuando se comparan los desplazamientos químicos de las señales del ligando triazenuro de **53** con las de **54**, se observa que éstas se desplazan a campo bajo, debido a la coordinación de la fosfina (Figura. 28).

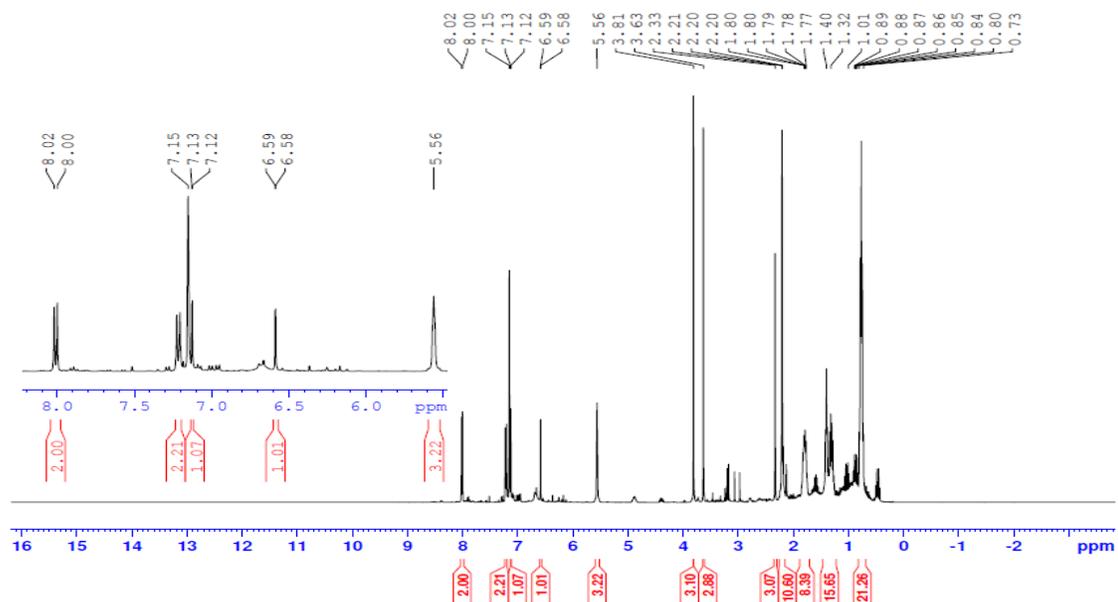
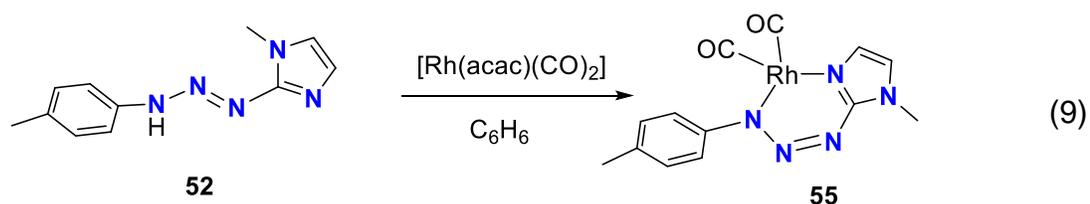


Figura 28. Espectro de RMN ^1H del complejo **54** en C_6D_6 .

4.2.3. Síntesis de $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**55**)²².

La síntesis del complejo $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**55**) se llevó a cabo en una sola etapa por medio de la reacción de **52** con $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ en una solución de benceno a temperatura ambiente por 2 h, lo cual condujo a la obtención del complejo **55** (Ecuación 9).



El espectro de RMN de ^1H del complejo **55** muestra las señales correspondientes al ligando triazenuro. En la zona aromática se observa el sistema A_2B_2 en 7.51 y 6.98 ppm, los metinos del imidazol aparecen como dobletes en 6.61, 5.79 ppm, y el singulete del metilo del imidazol se observa a 3.02 ppm y el metilo del arilo a 2.10 ppm (Figura 29).

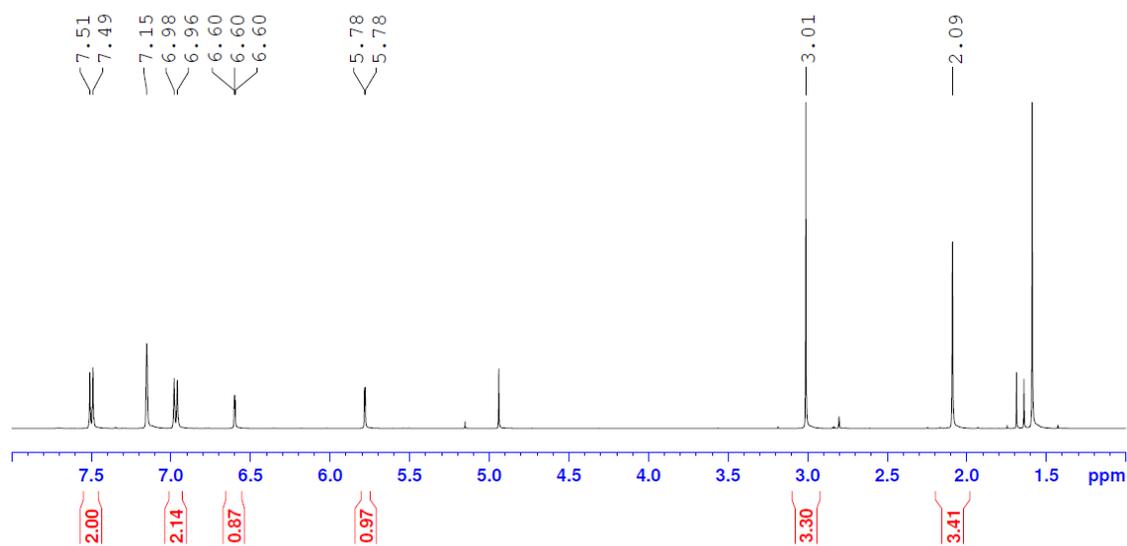
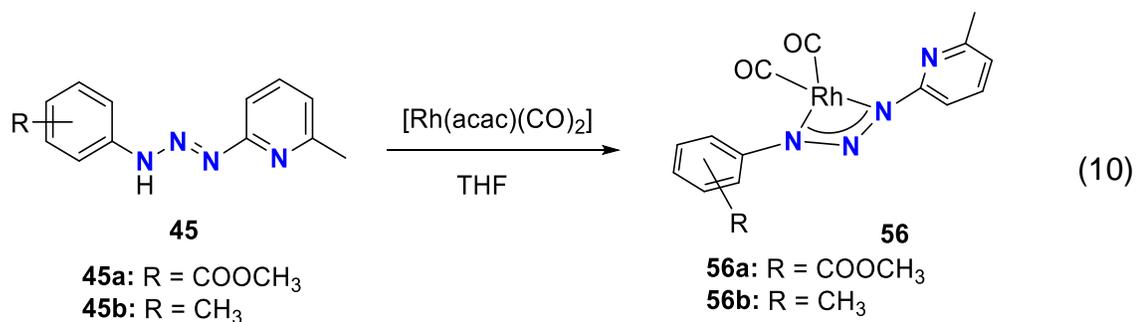


Figura 29. Espectro de RMN ^1H del complejo **55** en C_6D_6 .

4.3. Complejos con ligandos triazenuro funcionalizados con piridina.

4.3.1. Exploración de la síntesis de $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[2'\text{-carboximetilfenil-NNN}(6\text{-metilpiridina})]\}$, **56a** y de $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[\text{MePhNNN}(6\text{-metilpiridina})]\}$ (**56b**).

La reacción de **45a** con $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ en THF a temperatura ambiente condujo a la formación de dos especies en una proporción 3:1. Se propone que la especie mayoritaria **56a** es un complejo mononuclear análogo de **53**; la especie minoritaria podría ser un isómero de coordinación (Ecuación 10).



En el espectro de RMN de ^1H del complejo **56a** se observan las señales correspondientes al ligando triazenuro. En la zona aromática se observan las señales para los siete hidrógenos aromáticos entre 9.00 y 6.35 ppm; cuatro hidrógenos correspondientes al arilo y tres hidrógenos correspondientes a la metilpiridina. Se observa también la señal del metoxilo a 3.24 ppm y la señal del metilo del arilo a 2.42 ppm (Figura 30).

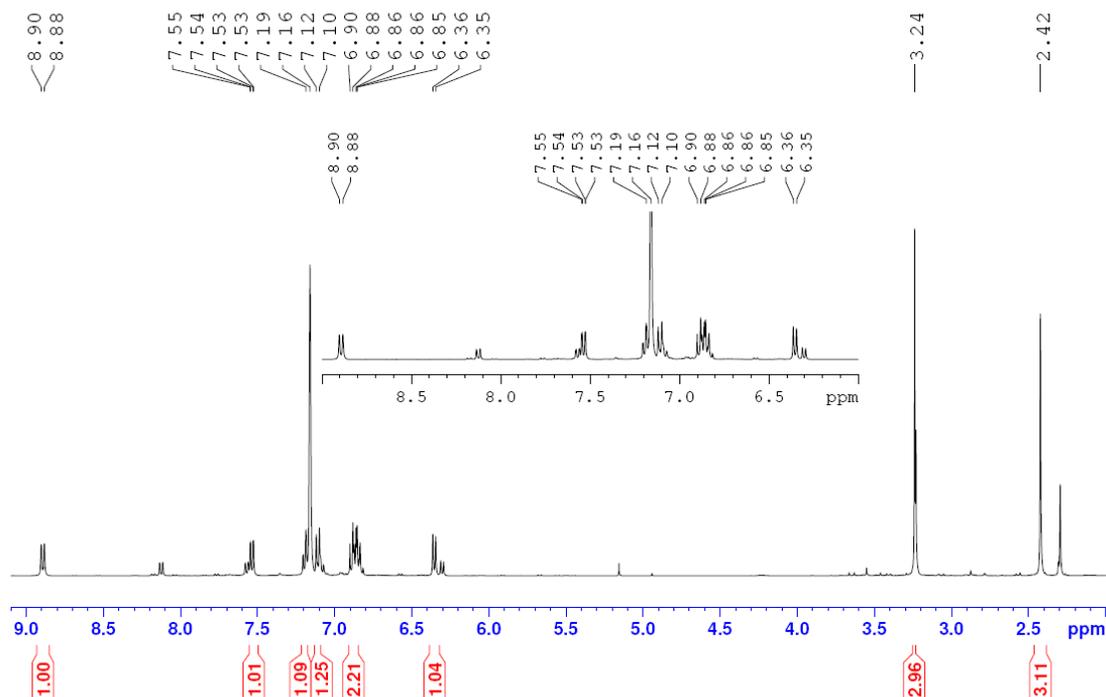


Figura 30. Espectro de RMN ^1H del complejo **56a** en C_6D_6 .

La reacción de **45b** con $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ en THF a temperatura ambiente condujo a la formación de dos especies en una proporción 3:1. Se propone que la especie mayoritaria **56b** es un complejo mononuclear análogo al complejo **53**, la especie minoritaria podría ser un isómero de coordinación.

En el espectro de RMN de ^1H para el complejo **56b** se observan las señales correspondientes al ligando triazenuro. En la zona aromática se observan las señales para los siete hidrógenos aromáticos; el sistema A_2B_2 a 8.20 y 6.95 ppm y tres hidrógenos correspondientes a la metilpiridina; el triplete a 6.87 ppm y dos dobletes en 7.08 y 6.41 ppm, la señal del metilo de la piridina a 2.55 ppm y la señal del metilo del arilo a 2.04 ppm (Figura 31).

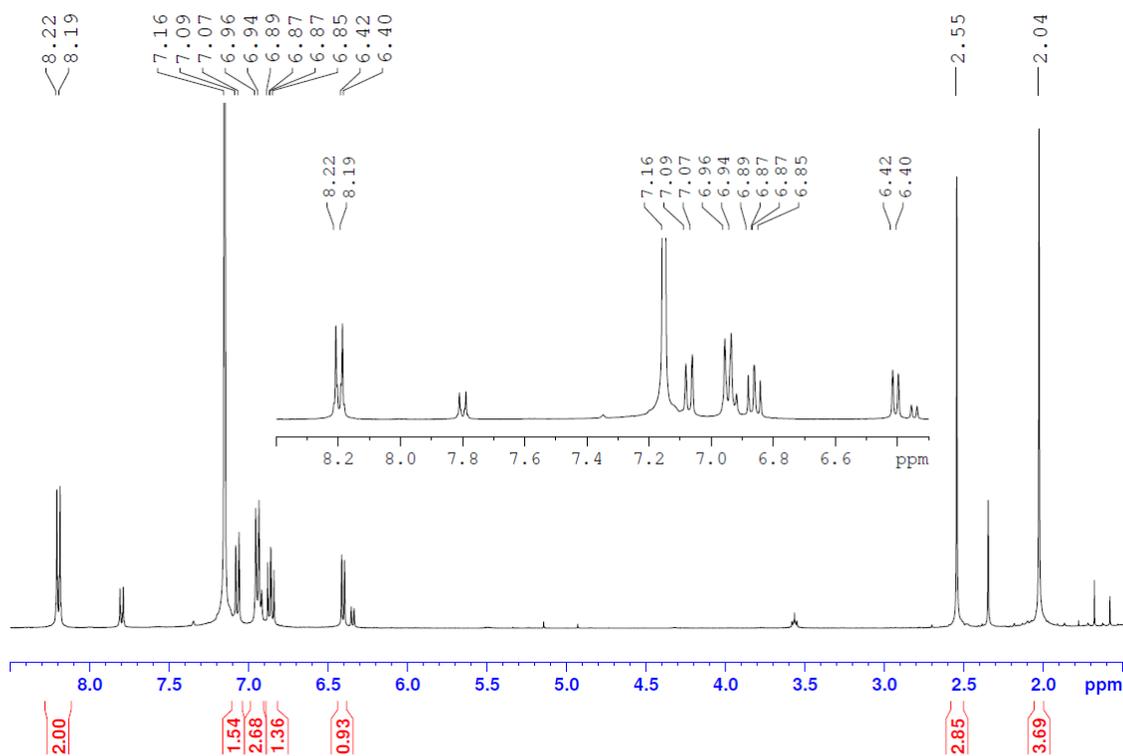


Figura 31. Espectro de RMN ^1H del complejo **56b** en C_6D_6 .

Los cristales de **56b** fueron obtenidos por difusión gaseosa de hexano a una disolución concentrada del producto crudo de la reacción en THF (Ecuación 10). En la estructura cristalina obtenida por DRX se observa un complejo dinuclear de Rh(I) contrario a lo que se había propuesto con la información obtenida por RMN. En la estructura cada ion metálico tiene un número de coordinación de cuatro y presenta una geometría plana cuadrada, el modo de coordinación del ligando triazenuro es bidentado puente, donde se observa que la base *N*-heterocíclica no funciona como un sitio de coordinación adicional, debido al impedimento estérico del metilo unido a la piridina (Figura 32).

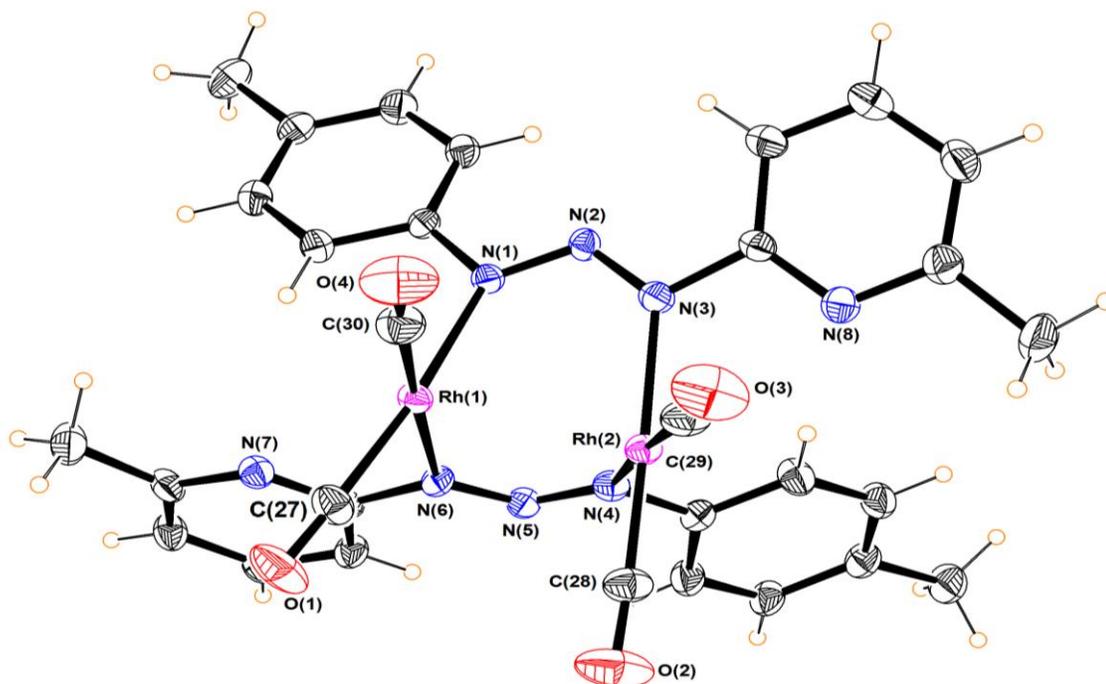
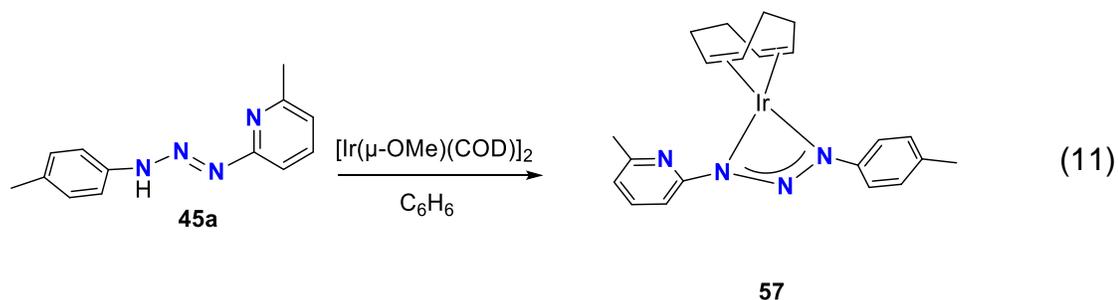


Figura 32. Estructura cristalina de **56b**.

4.3.2. Síntesis de $\{\text{Ir}(\text{COD})[\text{MePhNNN}(6\text{-metilpiridina})]\}$ (**57**).

La reacción de **45a** con $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ en THF a temperatura ambiente condujo a la formación de dos especies en una proporción 3:1. Se propone que la especie mayoritaria **57** es un complejo mononuclear análogo al complejo **53**. La especie minoritaria podría ser un isómero de coordinación.



En el espectro de RMN de ^1H del complejo **57** se observan las señales correspondientes al ligando triazenuro. En la zona aromática se observan las señales de los siete hidrógenos aromáticos; el sistema A_2B_2 a 7.69 y 7.08 ppm y tres hidrógenos correspondientes a la metilpiridina; el triplete a 6.77 ppm y dos dobletes en 7.99 y 6.49 ppm, la señal del metilo de la piridina a 2.15 ppm y la señal del metilo del arilo a 1.60 ppm. Los hidrógenos olefínicos aparecen como un conjunto de multipletes alrededor de 4.0 ppm, además de los metilenos que se observan como un conjunto de dos multipletes alrededor de 2.50 y 1.50 ppm (Figura 33).

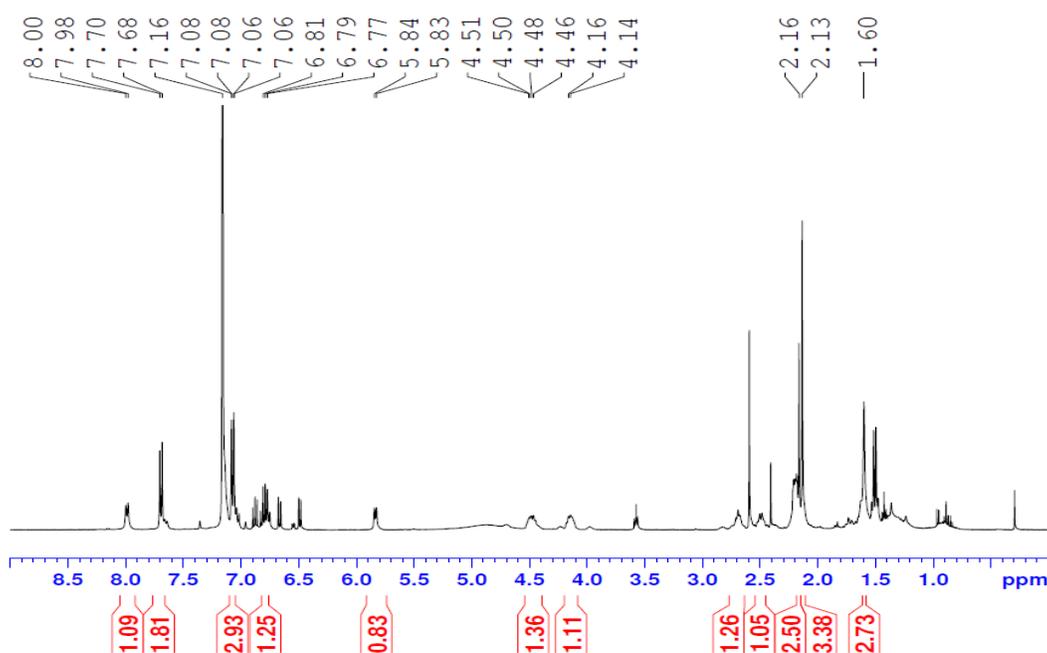


Figura 33. Espectro de RMN ^1H del complejo **57** en C_6D_6 .

Los cristales de **57** fueron obtenidos por difusión gaseosa de hexano a una disolución concentrada del producto crudo de la reacción en THF (Ecuación 11). En la estructura cristalina obtenida por DRX se observa un complejo dinuclear de Ir(I), contrario a lo que se había propuesto con la información obtenida por RMN. En la estructura cada ion metálico tiene un número de coordinación de cuatro y presenta

una geometría plana cuadrada, el modo de coordinación del ligando triazenuro es bidentado puente, donde se observa que la base *N*-heterocíclica no funciona como un sitio de coordinación adicional, debido al impedimento estérico del metilo unido a la piridina (Figura 34).

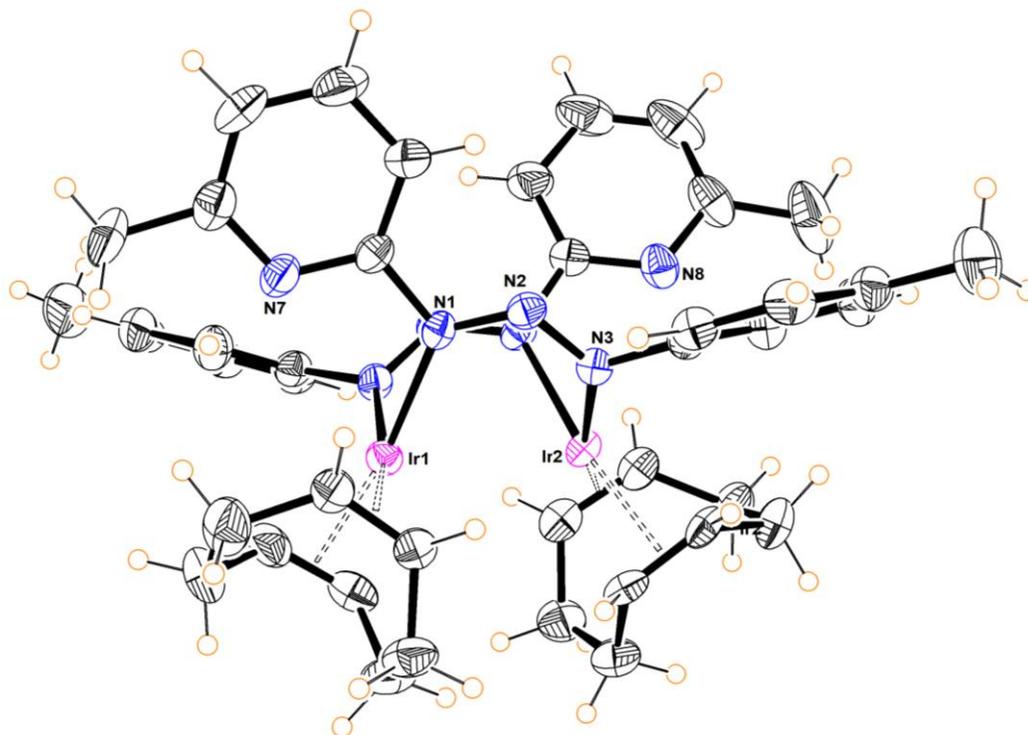


Figura 34. Estructura cristalina de **57**.

Con respecto a la estructura cristalina de **57**, en resultados sin publicar²² se obtuvo la estructura cristalina de un complejo análogo (**58**) sintetizado por la misma ruta. En **58**, el triazenuro está funcionalizado con 1-metil-4-*t*Bu-imidazol y en la estructura cristalina se observa que se trata de un complejo dinuclear de Ir(I), donde cada ion metálico tiene un número de coordinación de cuatro y presenta una geometría plana cuadrada. El modo de coordinación del ligando triazenuro es bidentado puente, donde se observa que la base *N*-heterocíclica (imidazol) no funciona como un sitio de coordinación adicional, debido al impedimento estérico del *ter*-butilo unido al imidazol (Figura 35).

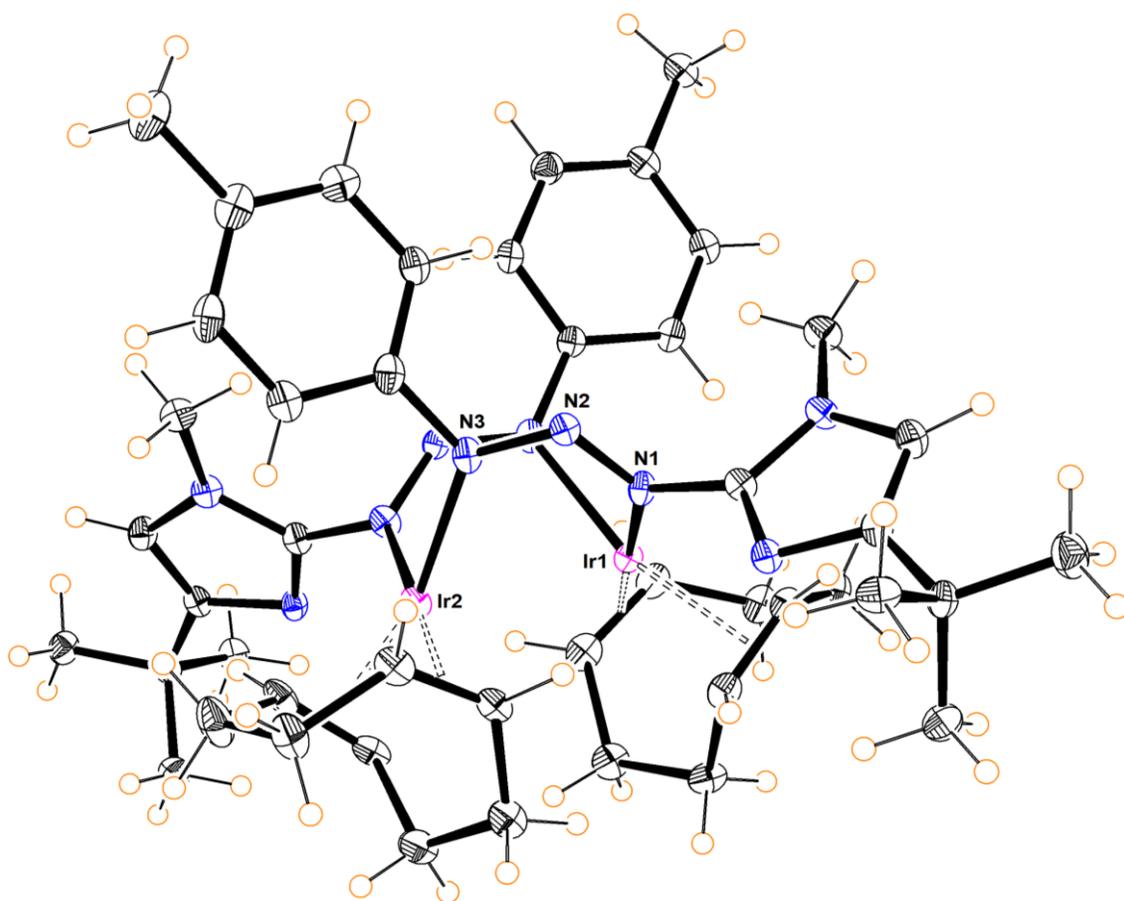


Figura 35. Estructura cristalina de **58**.²²

La reacción del triazeno que cuenta con impedimento estérico en el imidazol con el $[M(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ ($M = \text{Rh(I)}, \text{Ir(I)}$), conduce a la formación de cuatro especies, de las cuales se obtuvo la estructura de una de ellas (**58**). Lo interesante de esta síntesis es que después de carbonilar (cuatro especies) se obtiene una solo complejo en una reacción de dos etapas o en una sola etapa al hacer reaccionar el triazeno con el $[M(\text{acac})(\text{CO})_2]$ [$M = \text{Rh(I)}, \text{Ir(I)}$].

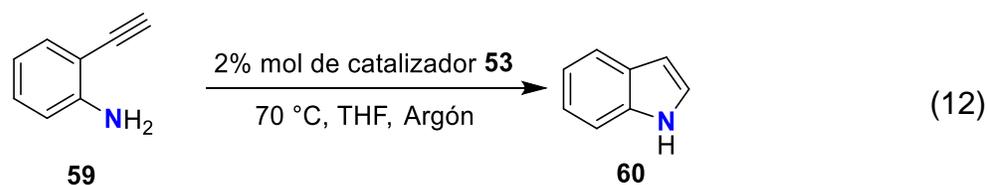
Tabla 2. Recolección de datos para las estructuras cristalinas de **45**, **53**, **56b**, **57** y **58**.

Datos	45	53	56b	57	58
Fórmula	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ O ₂	C ₁₉ H ₂₄ N ₅ Ir	C ₃₀ H ₂₆ N ₈ O ₄ Rh ₂	C ₄₅ H ₅₃ N ₈ Ir ₂	C ₄₆ H ₆₄ N ₁₀ Ir ₂
Peso Molecular	270.29	514.63	768.41	1090.35	1141.47
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P 121/c 1	P1 21-n 1	P-1	P 21/n	P-1
a (Å)	11.9033(10)	10.2706(9)	10.5156(4)	19.2960(2)	9.0568(2)
b (Å)	7.2809(6)	30.643(2)	11.4063(4)	9.52990(10)	12.5971(3)
c (Å)	16.0243(11)	12.3705(10)	14.7884(5)	22.6696(2)	20.5008(4)
α (grados)	90	90	75.358(3)	90	94.461(2)
β (grados)	94.726(6)	111.528(3)	86.645(3)	93.9550(10)	99.000(2)
γ (grados)	90	90	65.840(3)	90	108.376(2)
V (Å ³)	1384.05	3621.6 (5)	1563.82(10)	4158.76(7)	2172.08(9)
Z	4	8	2	4	2
T (K)	296.6(2)	100	294.0(6)	293(2)	100.01(10)
No. de parámetros	184	455	401	497	533

4.4. Estudios catalíticos.

4.4.1. Prueba catalítica de hidroaminación intramolecular.

El uso del complejo **53** como precatalizador se exploró en la reacción de hidroaminación intramolecular de 2-etinilanilina **59** (Ecuación 12). La reacción se evaluó por CG-EM.



La mezcla de reacción se preparó en un vial disolviendo el precatalizador en THF, posteriormente se adicionó 2-etinilanilina. La mezcla de reacción se calentó en un baño de aceite a 70 °C durante 96 h. Después se analizó por CG-EM observando en el cromatograma el pico correspondiente al sustrato con tiempo de retención de 7.551 min (51%) y el producto a 8.945 min (49%) **60**. Se calculó el porcentaje de conversión con el área bajo la curva de cada pico cromatográfico (Figura 36).

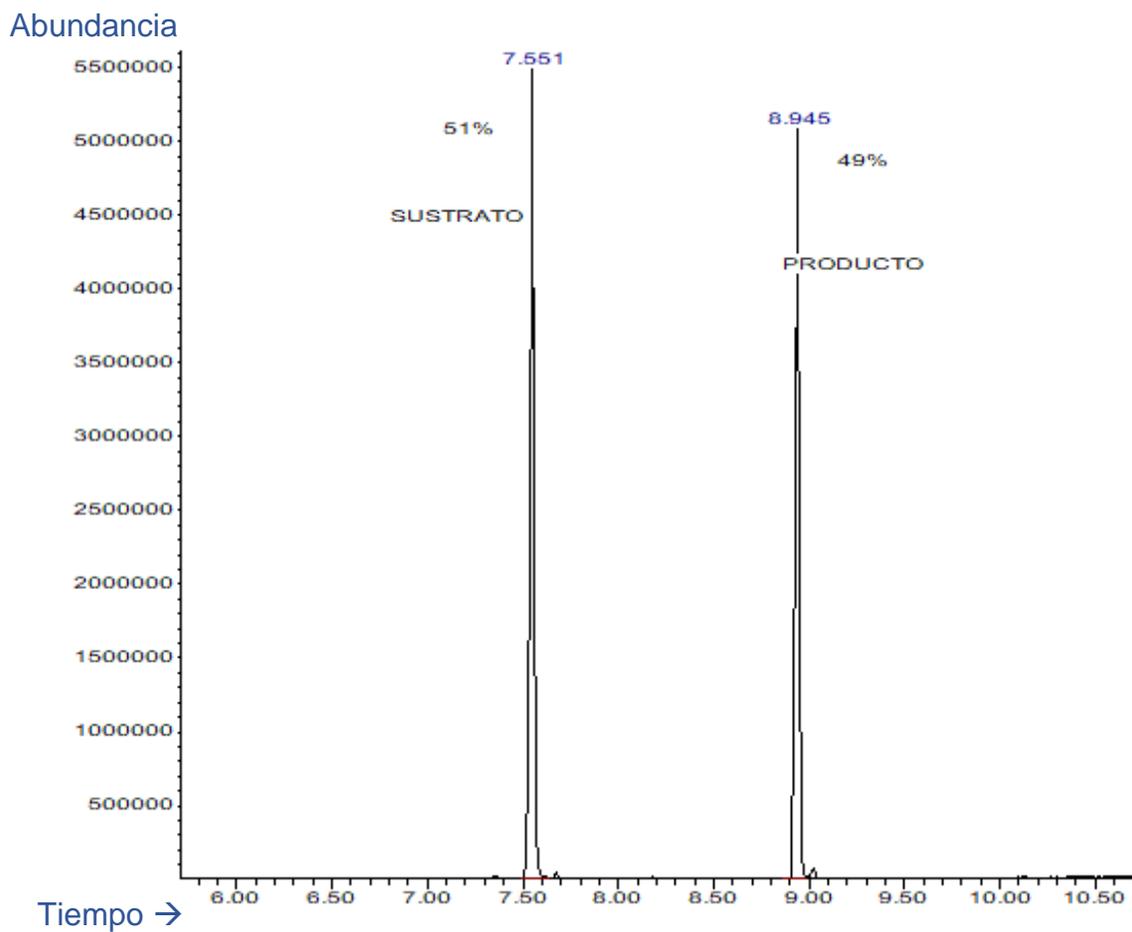


Figura 36. Cromatograma de la mezcla de reacción de hidroaminación de **59** catalizada por **53**, a 70 °C por 96 h.

Previo al análisis, se realizó un estándar de **59** para conocer el tiempo de retención y así diferenciar tanto la señal del sustrato como la del producto (Figura 37).

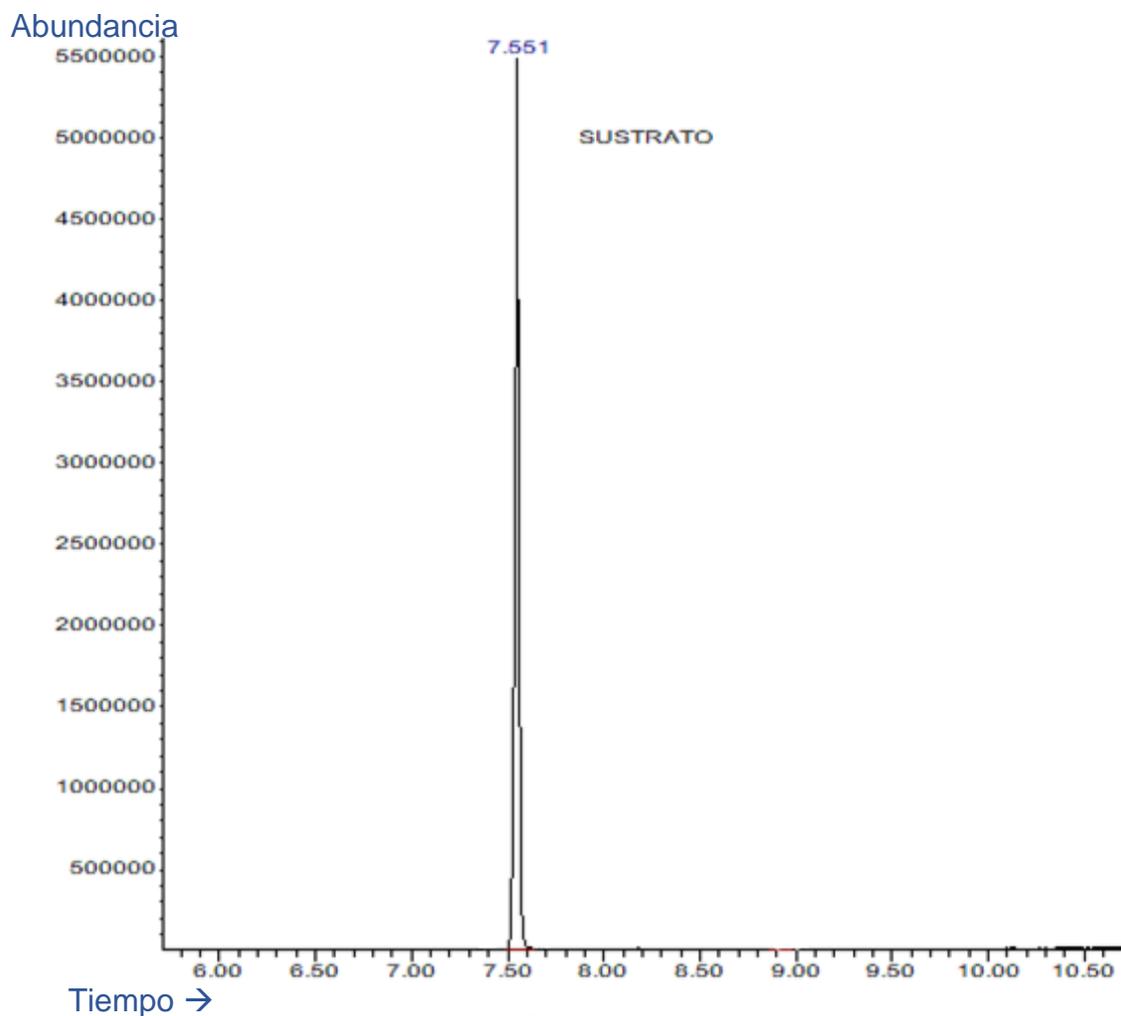


Figura 37. Cromatograma de **59**.

En los espectros de masas de **59** y **60**, al ser ambos isómeros de constitución, presentan fragmentos de masas muy similares, se observa el ion molecular en 117 m/e , además de los fragmentos a 90 m/e y 89 m/e que corresponden a la pérdida de HCN ($[M-HCN]^+$) y de H_2CN ($[M-H_2CN]^+$), respectivamente²³ (Figura 38 y 39).

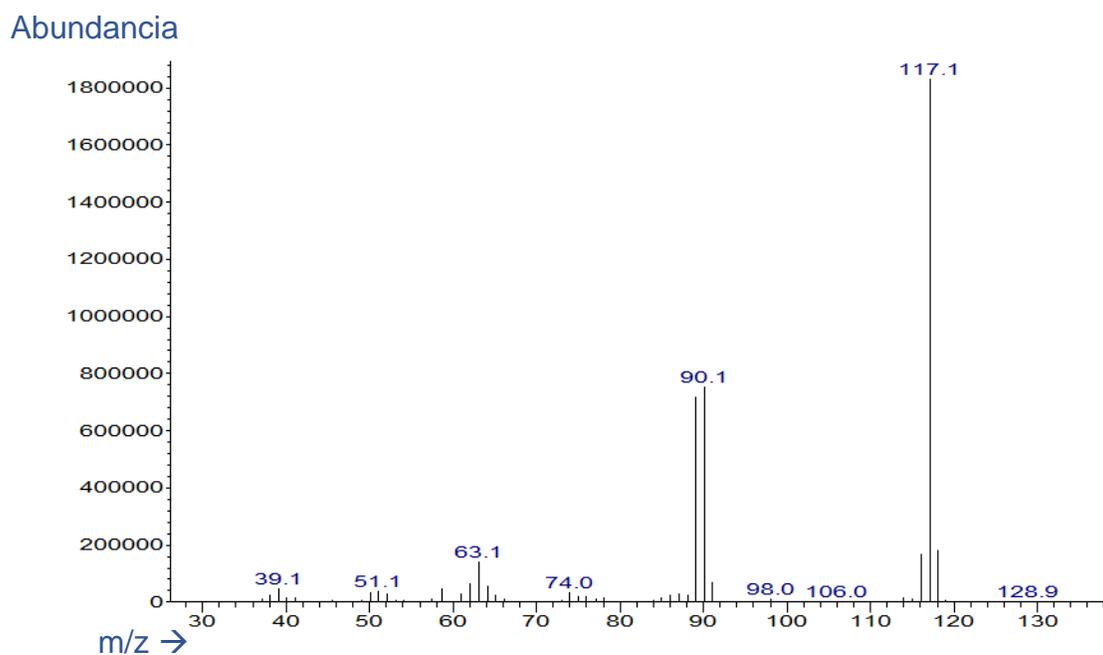


Figura 38. Espectro de masas de 59.

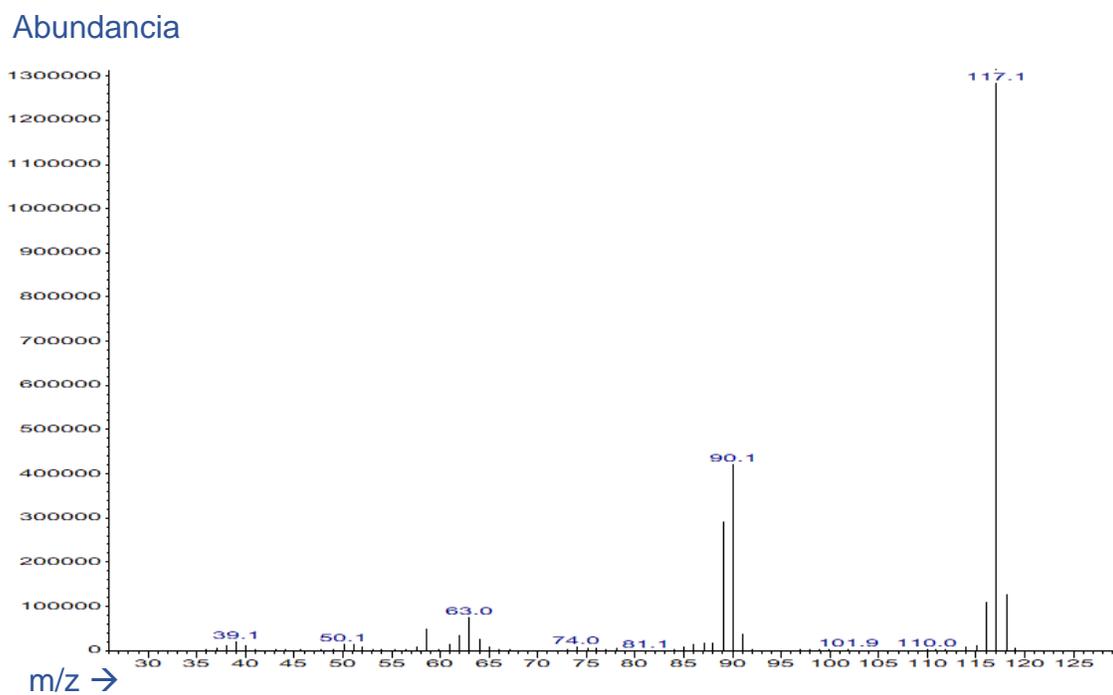
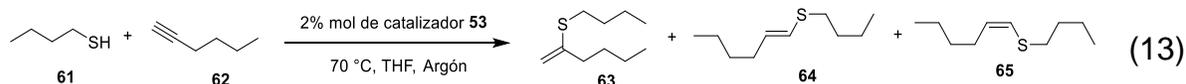


Figura 39. Espectro de masas de 60.

4.4.2. Prueba catalítica de hidrotiolación de alquinos.

El uso del complejo **53** como precatalizador se exploró en la reacción de hidrotiolación de 1-butanotiol **61** con 1-hexino **62**. La catálisis se realizó en una relación 1:1 de los sustratos y 2% mol de complejo (Ecuación 13), la reacción se evaluó por CG-EM.



La mezcla de reacción se preparó en un vial disolviendo el precatalizador en THF, posteriormente, se adicionó 1-butanotiol y después 1-hexino. La mezcla de reacción se calentó en un baño de aceite a 70 °C durante 120 h. Después, se analizó por CG-EM obteniendo un cromatograma con picos cromatográficos a 1.954 min para **62** y 2.476 min para **61**, y de los productos a 10.135 min, 10.623 min, 10.871 min; con rendimientos relativos de 52%, 37% y 11%, respectivamente (**63**, **64**, **65**) (Figura 40). El complejo **53** es catalíticamente activo debido a que se observa la formación de tres especies principales que corresponden a los isómeros α , β -E y β -Z, los cuales no se han podido asignar a los productos correspondientes debido a la similitud en los espectros de masas y que en la literatura la reacción no ha sido estudiada por CG-EM.

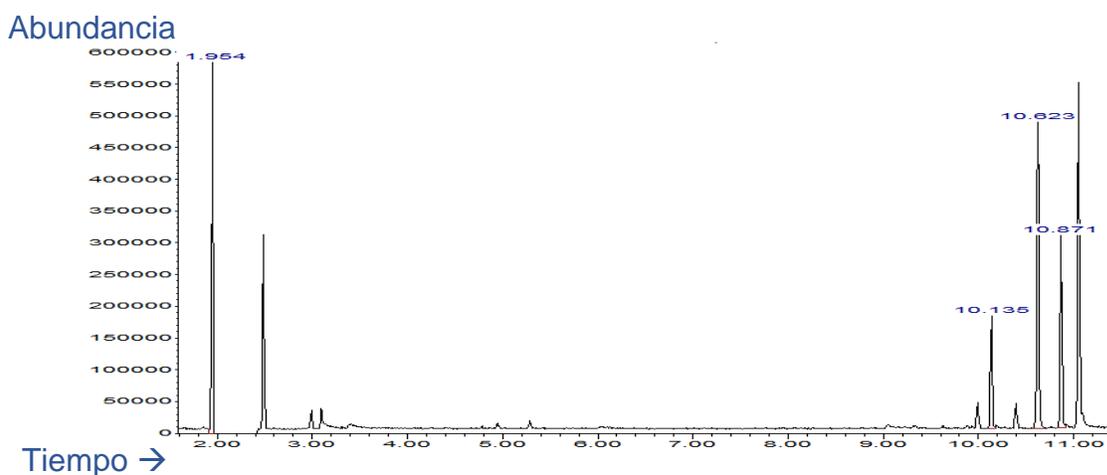


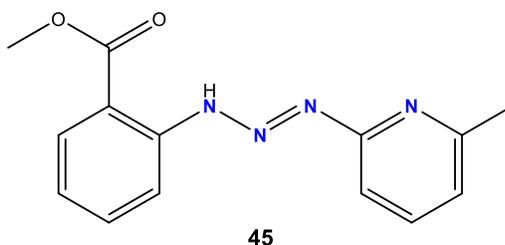
Figura 40. Cromatograma de la hidrotiolación de 1-butanotiol y 1-Hexino con 2% de catalizador de **53** a 70 °C durante 120 h.

V. EXPERIMENTAL

5.1. Generalidades.

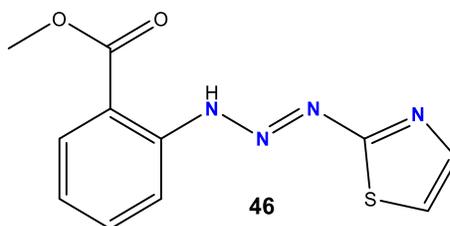
La síntesis de triazenos y los complejos organometálicos se llevó a cabo en condiciones estándar, a menos que se indique de otra forma. Las pruebas catalíticas se realizaron en atmósfera inerte, utilizando la caja seca MBraun LABmaster sp. La espectrometría de masas se llevó a cabo en un equipo Agilent Technologies 5975C con aditamentos de inserción directa y cromatografía de gases. Los espectros de RMN se midieron en un equipo Bruker Avance III de 400 MHz a 30 °C; 400.1 MHz para ^1H , 100.6 MHz para ^{13}C . Los desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C están reportados en ppm usando como referencia las resonancias del disolvente residual (RMN ^1H : 7.16 para C_6H_5 en C_6D_6 ; 7.26 para CHCl_3 en CDCl_3 ; 2.05 para acetona- d_5 en acetona- d_6 ; 5.32 para CH_2Cl_2 en CD_2Cl_2 y 2.50 para DMSO- d_5 en DMSO- d_6), (RMN ^{13}C , 128.06, 77.16, 29.84, 53.84 y 39.52 para C_6D_6 , CDCl_3 , acetona- d_6 , CD_2Cl_2 y DMSO- d_6 , respectivamente). Las constantes de acoplamiento J se reportan en Hertz (Hz).

5.2. Síntesis de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(2'-carboximetilfenil)triazeno (45).



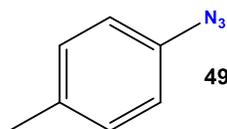
A temperatura ambiente se disolvió antranilato de metilo (1094.6 mg, 7.240 mmol, 1 eq) en HCl 10% (15.5 mL, 18.755 mmol, 2.59 eq) y se dejó en agitación por 10 min en un matraz de fondo redondo de 250 mL. Una vez que se obtuvo una disolución homogénea, el matraz se colocó en un baño de hielo con sal a -4°C y se adicionó gota a gota una solución fría (5°C) de NaNO_2 al 15% (4.8 mL, 10.423 mmol, 1.43 eq) y se agitó por 1 h. Una suspensión fría (5°C) de 2-amino-6-metilpiridina (disuelta en 40 mL de agua destilada y 10 mL de MeOH, 744.1 mg, 6.864 mmol, 0.95 eq) se agregó lentamente y se mantuvo en agitación a -4°C durante la noche. La mezcla de reacción se neutralizó con NaHCO_3 9% (19 mL, 20.359 mmol, 2.8 eq) agitando durante 1 h. El producto es un precipitado rojo (1.6968 g, 80%). RMN ^1H (CDCl_3 , 400.1 MHz): δ 7.98 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz) 7.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 1H), 7.61 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H), 7.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H), 7.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.05 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 2.58 (s, 3H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ 167.6, 160.8, 158.3, 143.7, 138.3, 134.5, 131.3, 122.4, 122.0, 115.4, 113.8, 110.3, 52.5, 24.5.

5.3. Síntesis de 1-(2'-tiazol)-3-(2'-carboximetilfenil)triazeno (46).



A temperatura ambiente se disolvió antranilato de metilo (1023.9 mg, 6.773 mmol, 1 eq) en HCl 10% (17 mL, 20.571 mmol, 3 eq) y se dejó en agitación por 10 min en un matraz de fondo redondo de 250 mL. Una vez que se obtuvo una disolución homogénea, el matraz se colocó en un baño de hielo con sal a -4°C se adicionó gota a gota una solución fría (5°C) de NaNO_2 al 15% (4 mL, 8.708 mmol, 1.3 eq) y se agitó por 1 h. Una suspensión fría (5°C) de 2-aminotiazol (disuelta en 40 mL de agua destilada y 10 mL de MeOH, 662.4 mg, 6.618 mmol, 0.98 eq) se agregó lentamente y se mantuvo en agitación a -4°C durante la noche. La mezcla de reacción se neutralizó con NaHCO_3 9% (20 mL, 21.430 mmol, 2.95 eq) agitando durante 1 h. El producto es un precipitado violeta oscuro (1.3020 g, 69%). RMN ^1H (CDCl_3 , 400.1 MHz): δ 12.77 (sa, 1H, NH), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 7.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 7.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 3.94 (s, 3H).

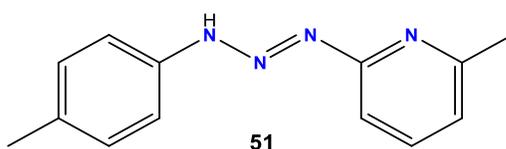
5.4. Síntesis de 1-azida-4-metilbenceno (49).



En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 mL provisto con agitador, se adicionó *p*-toluidina (4.0339 g, 32.644 mmol, 1eq) y se disolvió en 50 mL (121 mmol, 3.7 eq) de HCl al 2.42 M. La mezcla de reacción se colocó en un baño de hielo con sal a -5°C . A la mezcla anterior se le adicionó gota a gota una disolución fría (5°C) de nitrito de sodio (3.2629 g, 47.287 mmol, 1.4 eq) disuelto en 6 mL de agua. Después de 15 min se adicionó urea (0.2776 g, 4.622 mmol, 0.14 eq). Por separado, en un matraz de fondo redondo de 100 mL se disolvió azida de sodio (3.0083 g, 46.270 mmol, 1.42 eq) y acetato de sodio (9.2391 g, 112.626 mmol, 3.5 eq) en 50 mL de agua. La mezcla de reacción del primer matraz se adicionó gota a gota a la mezcla del segundo matraz

y se dejó reaccionar durante 2 h, manteniendo una temperatura por debajo de los 0°C. Finalizado el tiempo de reacción se realizaron extracciones a la fase acuosa con éter etílico (2×50 mL); posteriormente la fase orgánica se lavó con agua (2×50 mL) y se secó sobre sulfato de magnesio. Posteriormente, se concentró en un evaporador rotatorio y después en alto vacío durante 2 h, para dar el producto como líquido ámbar (4.2289 g, 84%). RMN ^1H (CDCl_3 , 400.1 MHz): δ 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 6.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ 137.4, 134.8, 130.5 119.1, 21.0.

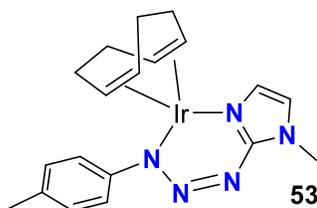
5.5. Síntesis de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(4'-metilbenceno)triazeno (51).



En un matraz Schlenk provisto con agitador magnético se colocó 2-bromo-6-metilpiridina (507.3 mg, 2.949 mmol, 1eq), se disolvió en tetrahidrofurano seco (THF 8 mL) y se colocó en un baño de hielo seco y acetona a -78°C . Posteriormente, se adicionó n-butilitio 1.4 M (2 mL, 1.1 eq) gota a gota y se dejó en agitación 2 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se adicionó 1-azida-4-metilbenceno (0.3916 g, 2.941 mmol, 1eq) y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 12 h. Después se adicionó 10 mL de agua y se continuó la agitación durante 2 h. Finalizado el tiempo de reacción, se realizaron extracciones a la fase acuosa con acetato de etilo (2×50 mL), seguido de lavados de la fase orgánica con agua (2×50 mL). Finalmente, la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, se concentró en evaporador rotatorio y posteriormente en alto vacío durante 1 h para dar el producto **51** como un sólido naranja (435.3 mg, 65%), RMN ^1H (CDCl_3 , 400.1 MHz): δ 9.96 (s, 1H, NH), 7.54 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 2.47 (s, 3H), 2.36 (s, 3H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

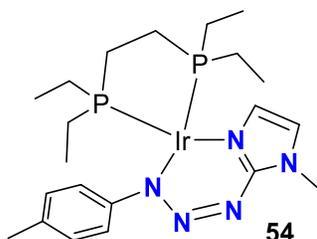
(CDCl₃, 100.6 MHz): δ 157.5, 154.0, 147.2, 138.6, 138.1, 129.9, 121.6, 117.8, 105.8, 24.3, 21.4.

5.6. Exploración de la síntesis de {Ir(COD)[MePhNNN(Me-Im)]} (53).



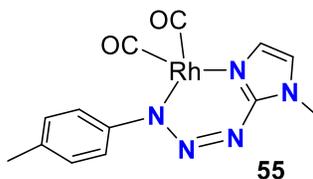
En un tubo de RMN resellable se colocó 1-(4-metilbenceno)-3-(1-metilimidazol)triazeno (**52**) (8.4 mg, 0.039 mmol, 2 eq) y [Ir(μ -OMe)(COD)]₂ (11.8 mg, 0.018 mmol, 0.92 eq), se disolvió en C₆D₆ (0.7 mL) y se dejó reaccionar por 1 h. Posteriormente se concentró empleando vacío para dar el producto **53** como sólido rojo-naranja. RMN ¹H (C₆D₆, 400.1 MHz): δ 7.22 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 6.96(d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 6.62 (d, ³J_{HH} = 2 Hz, 1H), 5.85(d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H), 3.84 (t, 2H), 3.76 (t, 2H), 3.06 (s, 3H), 2.24-2.22 (m, 2H), 2.17-2.13 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.78-1.74 (m, 2H), 1.66-1.62 (m, 2H). RMN ¹³C {¹H} (C₆D₆, 100.1 MHz): δ 151.3, 135.7, 129.0, 126.9, 119.8, 118.9, 65.2, 64.1, 32.0, 31.9, 31.6, 21.2.

5.7. Exploración de la síntesis de {Ir(1,2-bis(dietilfosfina)etano)[MePhNNN(Me-Im)]} (54).



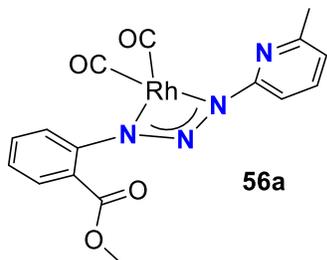
En un tubo de RMN resellable se colocó 1-(4-metilbenceno)-3-(1-metilimidazol)triazeno (**52**) (8.7 mg, 0.040 mmol, 2 eq) y $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2]$ (13.7 mg, 0.021 mmol, 1.05 eq), se disolvió en C_6D_6 (0.7 mL) y se dejó reaccionar por 1 h. Posteriormente, se añadió 1,2-bis(dietilfosfina)etano (8.64 μL , 0.037 mmol, 1.9 eq) y se concentró empleando vacío para dar el producto **54** como sólido naranja. RMN ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz) δ 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H), 6.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.64 (s, 3H), 2.33 (s, 3H) 2.21, RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.1 MHz): δ 159.2, 155.9, 129.6, 129.2, 126.3, 120.4, 115.6, 50.0, 32.4, 28.7, 26.2, 23.4, 21.6, 10.1.

5.8. Exploración de la síntesis de $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**55**).



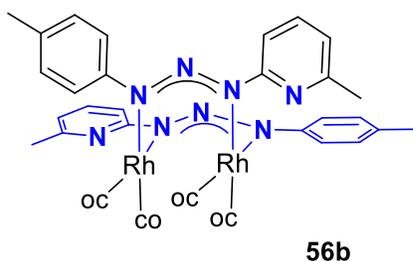
En un tubo de RMN resellable, se colocó 1-(4-metilbenceno)-3-(1-metilimidazol)triazeno (**52**) (9.8 mg, 0.045 mmol, 1 eq) y $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (11.8 mg, 0.045 mmol, 1 eq), se disolvió en C_6D_6 (0.7 mL) y se dejó reaccionar por 1 h. Posteriormente, se concentró empleando vacío para dar el producto **55** como sólido café. RMN ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ 7.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 6.61 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1H), 5.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H), 3.02 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 3.06 (s, 3H). RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 100.1 MHz): δ 189.4, 188.7, 186.6, 185.9, 159.6, 137.7, 135.8, 131.1, 129.4, 127.6, 125.5, 119.7, 31.8, 21.2.

5.9. Exploración de la síntesis de $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[2'\text{-carboximetilfenil-NNN}(6\text{-metilpiridina})]\}$ (**56a**).



En un vial provisto con agitador, se colocó el compuesto 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(2'carboximetilfenil)triazeno (**45**) (14.5 mg, 0.056 mmol, 1eq) y $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (15.2 mg, 0.056 mmol, 1 eq), se disolvió en THF seco (5 mL) y se dejó en agitación por 12 h. Después se realizaron lavados con hexano para remover el acetil acetona, removiéndolo al vacío, para posteriormente cristalizarlo en THF/Hexano, se tiene la formación de un cristal rojizo (11 mg, 60%). RMN ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ 8.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.12$ Hz, 1H), 6.86 (m, 2H), 6.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H), 3.24 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).

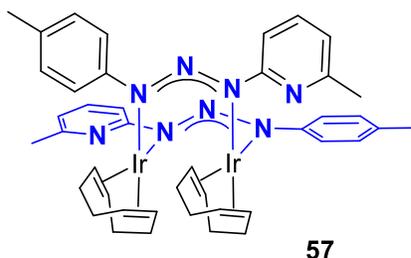
5.10. Exploración de la síntesis de $\{\text{Rh}(\text{CO})_2[\text{MePhNNN}(6\text{-metilpiridina})]\}$ (**56b**).



En un vial provisto con agitador, se colocó el compuesto 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(4-metilbenceno)triazeno (**51**) (12.6 mg, 0.048 mmol, 1eq) y $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (10.6mg, 0.047 mmol, 0.98 eq), se disolvió en THF seco (5 mL) y se dejó en agitación por 12 h. Después se realizaron lavados con hexano para remover el acetilacetona,

removiéndolo al vacío, para posteriormente cristalizarlo en THF/Hexano, se tiene la formación de un cristal verde oscuro (12 mg, 55%). RMN ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ 8.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 7.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 6.95 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 6.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 6.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 2.55 (s, 3H), 2.04 (s, 3H).

5.11. Exploración de la síntesis de $\{\text{Ir}(\text{COD})[\text{MePhNNN}(6\text{-metilpiridina})]\}$ (**57**).



En un vial provisto con agitador se colocó el compuesto 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(4-metilbenceno)triazeno (**51**) (11.7 mg, 0.050 mmol, 1 eq) y $[\text{Ir}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2]$ (16.7 mg, 0.025 mmol, 2 eq) y se disolvió en THF seco (2 mL) y se dejó en agitación por 12 h. Después se realizaron lavados con hexano para remover el metanol, removiéndolo al vacío, para posteriormente cristalizarlo en THF/Hexano, se tiene la formación de un cristal rojizo (10 mg, 58%). RMN ^1H (C_6D_6 , 400.1 MHz): δ 7.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H), 7.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2H), 6.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 4.49 (m, 2H), 4.15 (m, 2H), 2.5-2.7 (m, 2H), 2.2 (m, 2H), 2.16 (s, 3H), 2.13 (s, 3H).

5.12. Exploración catalítica de hidroaminación intramolecular de 2-etinilanilina con el complejo de $\{\text{Ir}(\text{COD})[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**53**).

En un vial se preparó una disolución del complejo, disolviendo 4.4 mg de $\{\text{Ir}(\text{COD})[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (**53**), en 400 μL de THF. De esta solución se tomó 100 μL (1.1 mg, 1.94×10^{-3} mmol). Posteriormente, se adicionó 11.4 μL de 2-etinilanilina (0.097 mmol) y finalmente se añadió 840 μL de THF. La mezcla de reacción se colocó en un baño de aceite a 70 $^\circ\text{C}$ y se dejó reaccionar por 96 h. Terminando el tiempo de

reacción, se analizó por espectroscopia de masas en un equipo Agilent Technologies 5975C con aditamentos de inserción directa y cromatografía de gases.

5.13. Exploración catalítica de hidrotiolación intermolecular de 1-butanotiol con 1-hexino con el complejo de {Ir(COD)[MePhNNN(Me-Im)]} (53).

En un vial se preparó una disolución del complejo con 4.4 mg de {Ir(COD)[MePhNNN(Me-Im)]}, disuelto en 400 μL de THF. De esta solución se tomó 100 μL (1.1 mg, 1.94×10^{-3} mmol). Posteriormente, se adicionó 10.8 μL de 1-butanotiol (0.099 mmol) con 11.4 μL de 1-hexino (0.099 mmol) y finalmente se añadió 820 μL de THF. La mezcla de reacción se colocó en un baño de aceite a 70 °C y se dejó reaccionar por 120 h. Terminando el tiempo de reacción, se analizó por espectroscopia de masas en un equipo Agilent Technologies 5975C con aditamentos de inserción directa y cromatografía de gases.

VI. CONCLUSIONES

La síntesis de dos nuevos triazenos funcionalizados con metilpiridina **45** y tiazol **46** como bases *N*-heterocíclicas, se llevó a cabo siguiendo la metodología tradicional reportada previamente demostrando ser efectiva con rendimientos del 60% al 80% para los triazenos distintos con pocas impurezas, que algunos fueron removidos por cristalización.

Una característica de los triazenos sintetizados es que el N-H no se logra apreciar como una señal definida en el espectro de RMN ^1H si no como una señal ancha que se oculta en la línea base, debido a que el hidrógeno del sistema triazeno se encuentra en equilibrio tautomérico.

Los datos espectroscópicos de RMN obtenido del triazeno **45** confirman su obtención. Además, el análisis por DRX permitió obtener información estructural, ya que se pudo ubicar el hidrógeno en el sistema triazeno, así como su cercanía al arilo *o*-sustituido con grupo éster. Adicionalmente, el enlace N2-N3 (1.258 Å) es más corto que el N1-N2 (1.329 Å), lo que sugiere que hay mayor carácter de enlace doble entre N2 y N3.

El número de átomos coordinantes en el triazenuro tradicional permite la formación de quelatos de cuatro miembros. En contraste al estar funcionalizado con una base *N*-heterocíclica se forman quelatos de cinco y seis miembros. No obstante, el impedimento estérico en el *N*-heterociclo conduce a la formación de quelatos de cuatro miembros.

El emplear materiales de partida que incluyan al ligando CO en su estructura permite la obtención de complejos carbonilados en una sola etapa. De este modo se sintetizaron los complejos **56b** y **57**. Ambos son complejos funcionalizados con metilpiridina, que forman especies dinucleares donde el *N* del heterociclo no se enlaza directamente al metal debido al impedimento estérico que presenta en su estructura (6-metilpiridina).

El complejo **53** es catalíticamente activo, debido a que se observa la hidroaminación cíclica de la 2-etinilanilina a indol con un rendimiento del 49% en 96 h. Este es un resultado preliminar, es necesario explorar las condiciones ideales para optimizar el rendimiento, el cual podría mejorar al variar la temperatura o cambiar a otro tipo de disolvente. En el proceso de hidrotiolación se observa la formación de tres especies principales que corresponden a los isómeros α , β -E y β -Z, los cuales ya han sido reportados en la literatura por medio de RMN.²⁴ Adicionalmente, también se observa en el cromatograma el producto de la dimerización del 1-butanotiol en 11.052 min.

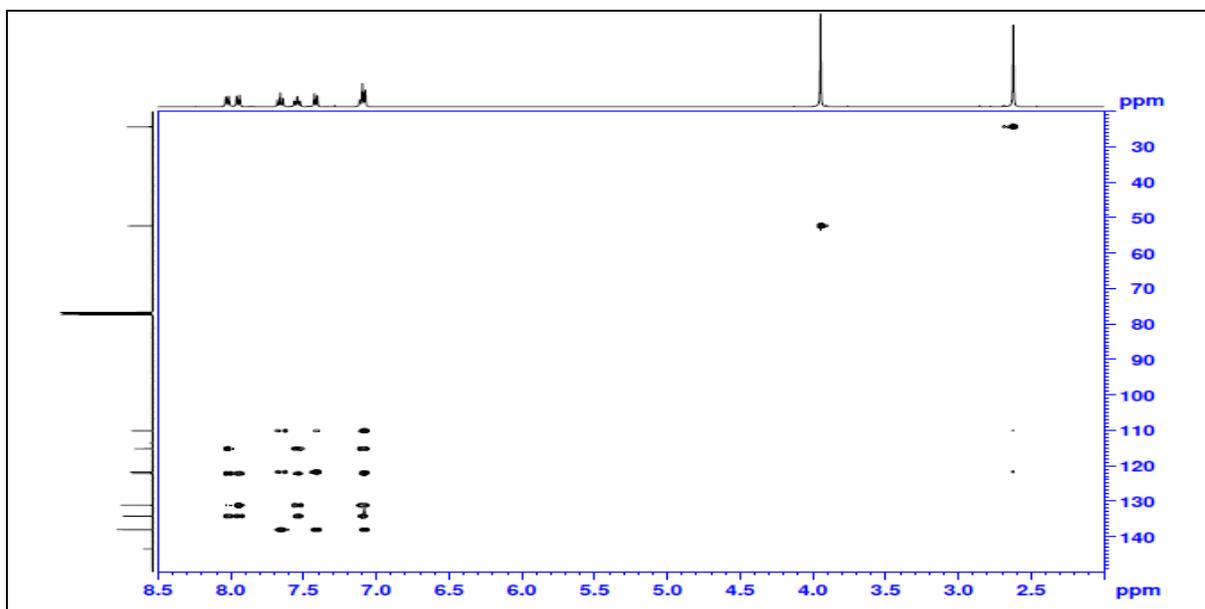
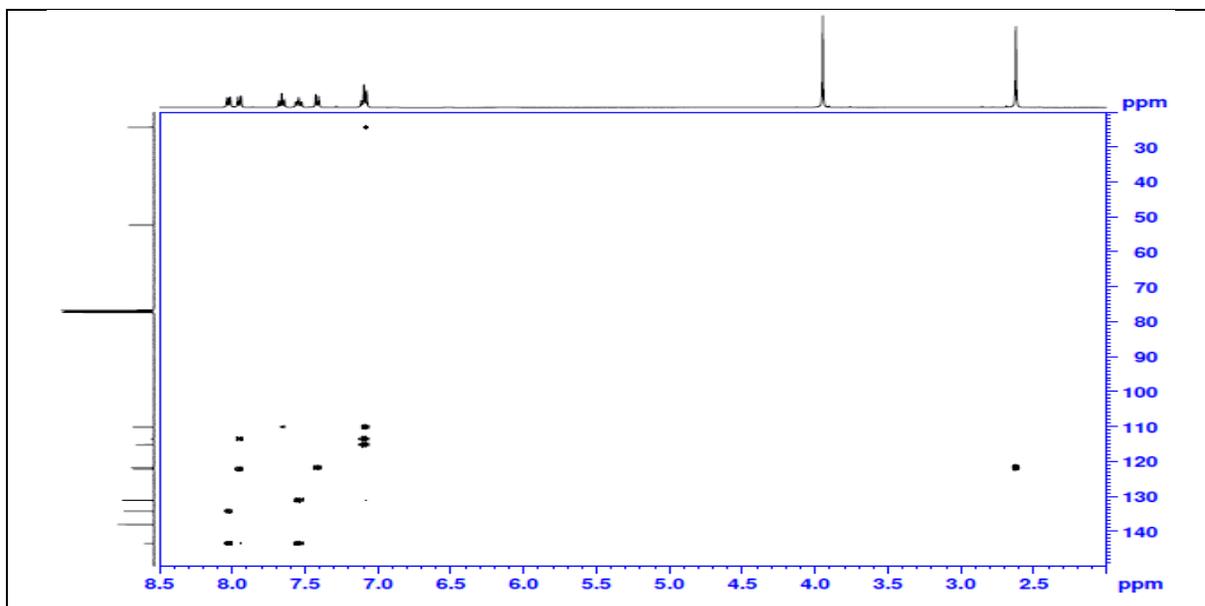
VII. REFERENCIAS

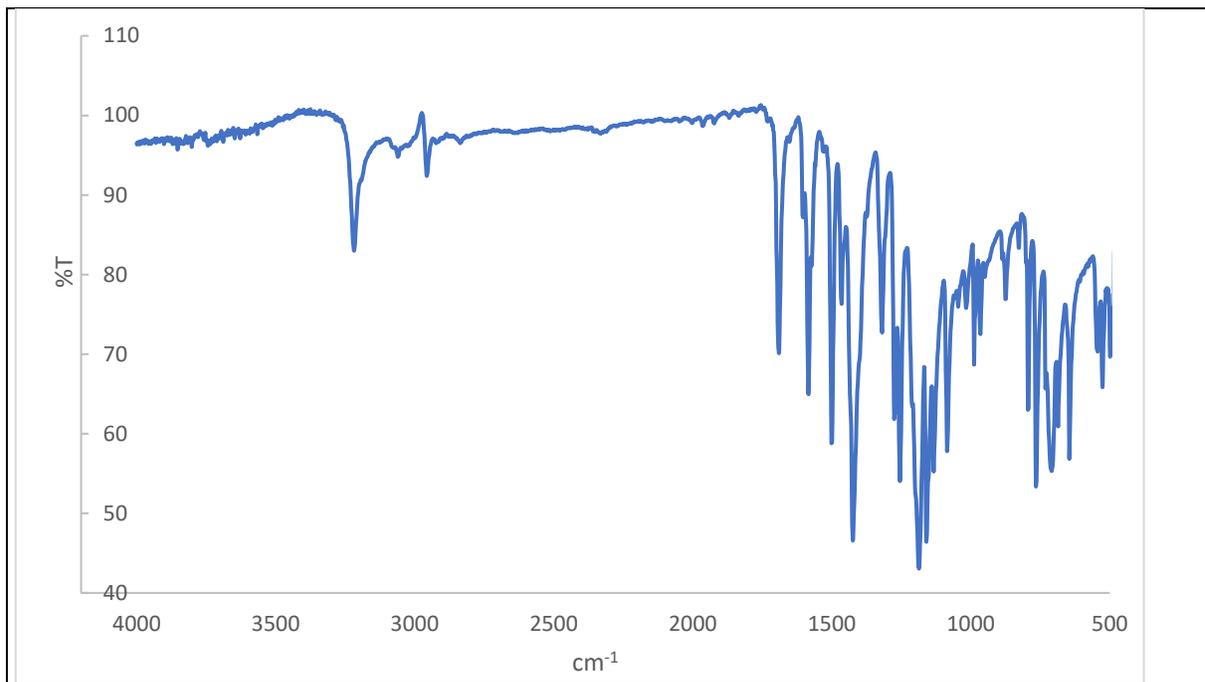
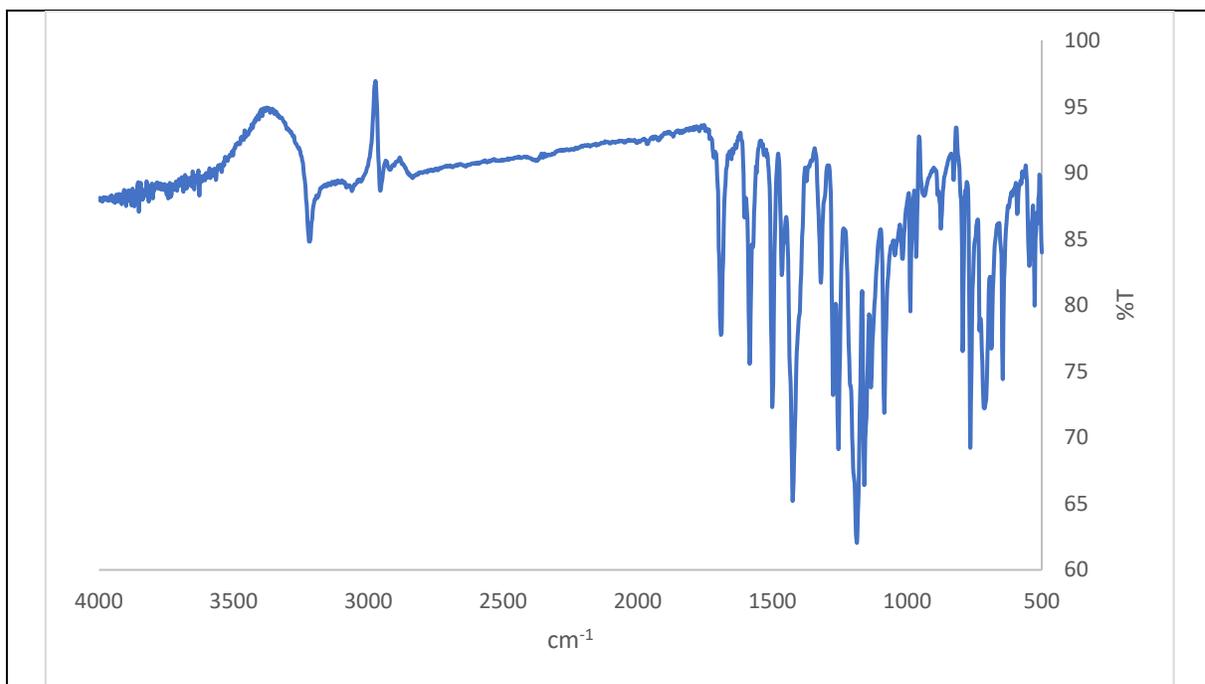
1. Galloway, J. N.; Aber, J. D.; Erisman, J. W.; Seitzinger, S. P.; Howarth, R. W.; Cowling, E. B.; Cosby, B. J. The Nitrogen Cascade. *BioScience* **2003**, *53*, 341–356.
2. Johnson, A. L.; Willcocks, A. M.; Richards, S. P. Synthesis and Structures of Group 11 Metal Triazenide Complexes: Ligand Supported Metallophilic Interactions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8613–8622.
3. Patil, S.; Bugarin, A. Fifty Years of π -Conjugated Triazenes. *Eu. J. Org. Chem.* **2016**, 860–870.
4. Martius C. A.; Griess P. Amidodiphenylimide, a New Organic Base. *Z. Chem.* **1866**, 132–137.
5. Chichibabin, A. E.; Persitz, R. L. Benzolenediazo- α -aminopyridine. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1925**, *57*, 301–304.
6. Niemeyer, M.; Hauber, S.; Lissner, F.; Deacon, G. Stabilization of Aryl–Calcium, -Strontium, and -Barium Compounds by Designed Steric and π -Bonding Encapsulation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5871–5875.
7. Kimball, D. B.; Haley, M. M. Triazenes: A Versatile Tool in Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3338–3351.
8. Nuricumbo-Escobar, J. J.; Campos-Alvarado, C.; Ríos-Moreno, G.; Morales-Morales, D.; Walsh, P. J.; Parra-Hake, M. Binuclear Palladium(I) and Palladium(II) Complexes of ortho-Functionalized 1,3-Bis(aryl)triazenido Ligands. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6182–6189.
9. Correa-Ayala, E.; Valle-Delgado, A.; Ríos-Moreno, G.; Chávez, D.; Morales-Morales, D.; Hernández-Ortega, S.; García, J. J.; Flores-Álamo, M.; Miranda-Soto, V.; Parra-Hake, M. Synthesis, Structures and Catalytic Activity of 1,3-Bis(aryl)triazenido(p-cymene) Ruthenium(II) Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *446*, 161–168.
10. a) Ricci, A. *Modern Amination Methods*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000; pp 37-59.
b) Müller, T., Beller, M. Metal-Initiated Amination of Alkenes and Alkynes. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675–704.

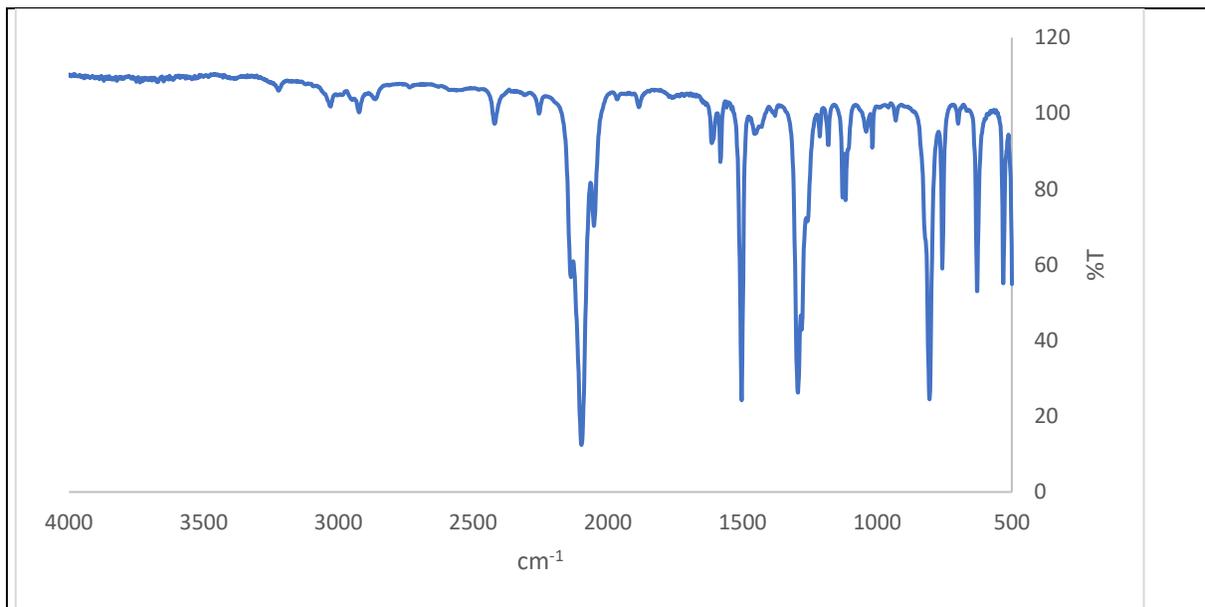
11. Zhan, S.; Xie, X.; Chen, J.; Xu, W.; He, E. Design, Synthesis and Reactivity with Dichloro-bis(triphenylphosphine) Platinum(II) of Two Triazenide Compounds. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *373*, 276–281.
12. Vernin, G.; Siv, C.; Metzger, J. Párkanyi, C. Synthesis of 1,3-Diaryltriazenes and Their Derivatives by Aprotic Descomposition of Arylamines. *Synthesis* **1977**, *10*, 691–693.
13. Kaplötke, T. M.; Minar, N. K.; Stierstorfer, J. Investigations of Bis(methyltetrazolyl)triazenes as Nitrogen-rich Ingredients In Solid Rocket Propellants – Synthesis, Characterization and Properties. *Polyhedron* **2009**, *28*, 13–26
14. Li, W.; Tan, X-W.; Lei, W-J.; Zhan, S-Z.; Cao, D-R. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Tetranuclear Copper (II) Complex With a Triazenido Ligand. *Transition Met. Chem.* **2010**, *35*, 835–839.
15. Camarena-Díaz J. P.; Iglesias A. L.; Chávez D.; Aguirre G.; Grotjahn B.D.; Rheingold A. L.; Parra-Hake M.; Miranda-Soto V. Rh(III)Cp* and Ir(III)Cp* Complexes of 1-[(4-Methyl)phenyl]-3-[(2-methyl-4'-R)imidazol-1-yl]triazenide (R = t-Bu or H): Synthesis, Structure, and Catalytic Activity. *Organometallics* **2019**, *38*, 844–851.
16. Miranda-Soto, V.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Martin, M. L.; Parra-Hake, M.; Grotjahn, Douglas B. Effects of the Heterocycle and Its Substituents on Structure and Fluxionality in Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes with the Hindered Thiolates 6-tert-Butylpyridine-2-thiolate and 1-Alkyl-4-tert-butylimidazole-2-thiolate (alkyl methyl and tert-butyl). *Organometallics* **2006**, *25*, 4374–4390.
17. Tejel, C.; Ciriano M. A.; Sola, E.; Pilar del Rio, M.; Rios-Moreno, G.; Oro, L. A. Dimetallic Dioxygen Activation Leading to a Doubly Oxygen-Bridged Dirhodium Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3267–3271.
18. Hörner, M.; Manzoni, G.; Saldanha, J.; Magno, W.; Lombardi, C.; Beck, J. Stabilization of the (η^4 -COD)Pt-fragment (COD = η^2, η^2 -cycloocta-1,5-diene) by a bistriazenide: Synthesis and X-ray Structural Characterization of [$(\eta^4$ -COD)Pt(NNN-Ph)₂C₆H₄], a Neutral 1,2-bis(phenyltriazenido)benzene Complex of Platinum(II). *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 251–254.
19. Tejel, C.; Ciriano M. A.; Rios-Moreno, G.; Dobrinovitch, I. T.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Parra-Hake, M. Crescent-Shaped Rhodium(I) Complexes with Bis(o-carboxymethylphenyl)triazenide. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4719–4726.

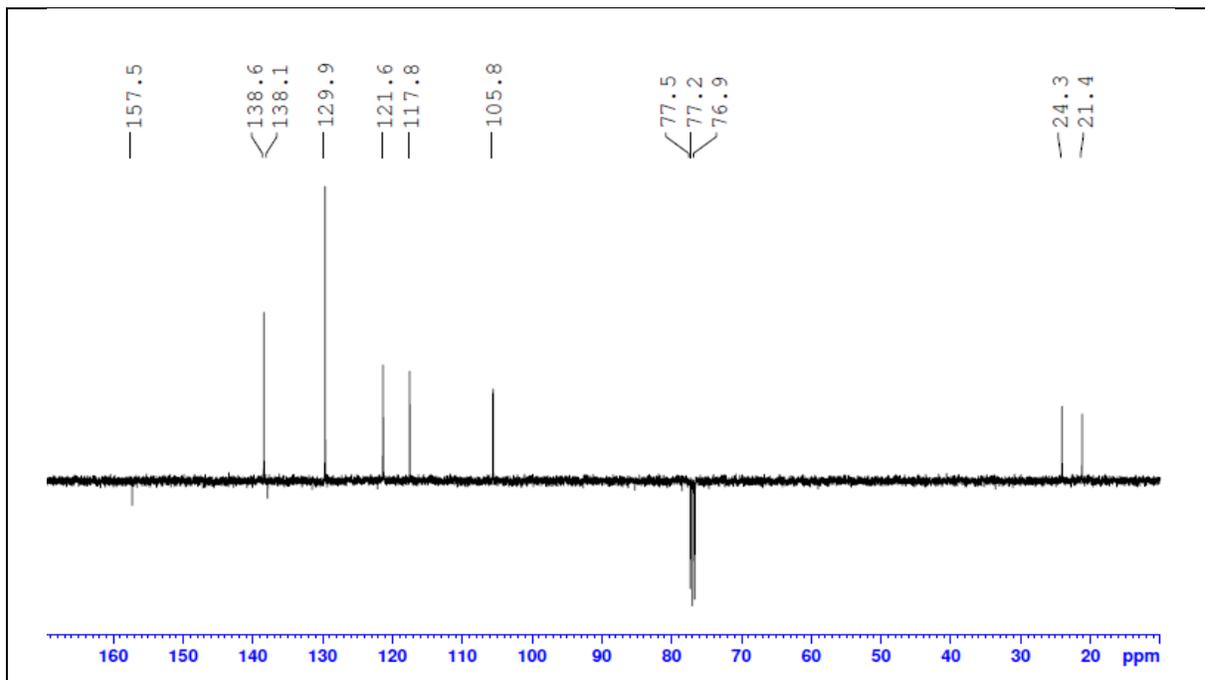
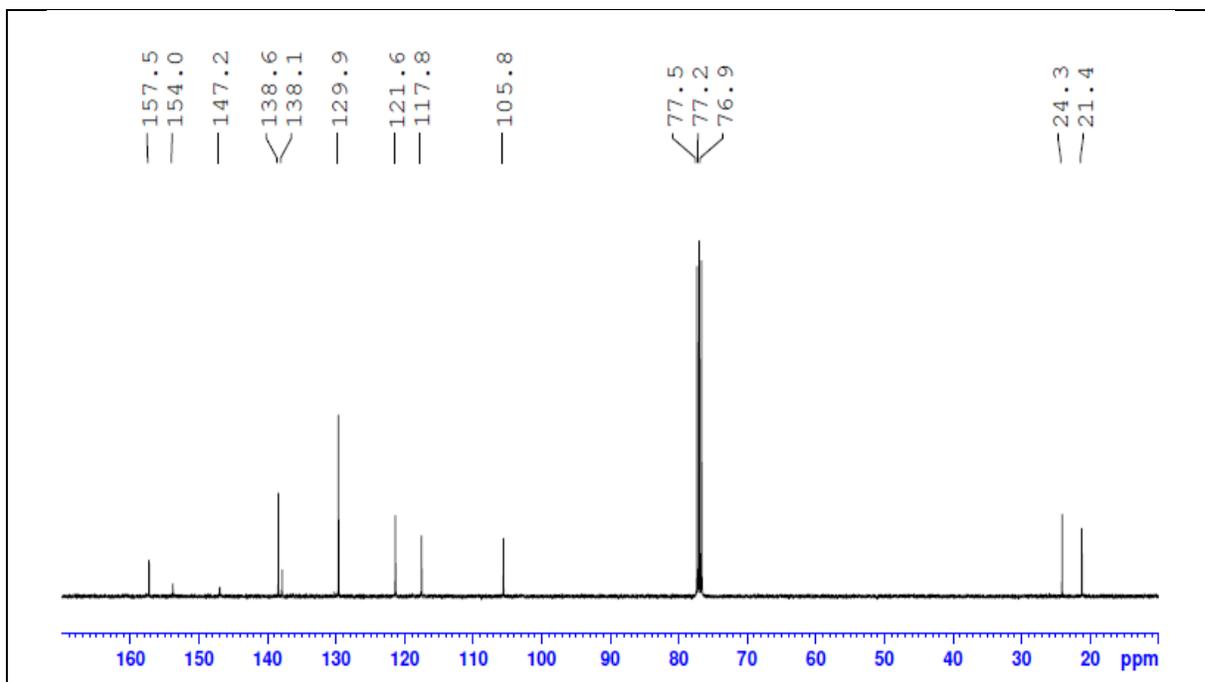
-
20. Barret, A. G.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G.; Procopiou, P. A. Triazenide Complexes of the Heavier Alkaline Earths: Synthesis, Characterization, And Suitability for Hydroamination Catalysis. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7366–7376.
21. Bou-Hamdan, F. R.; Lévesque, F.; O'Brien, A.; Seeberger, P.H. Continuous Flow Photolysis of Aryl Azides: Preparation of 3H-azepinones. *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1124–1129.
22. Camarena-Díaz, Juan Pablo. Complejos Metálicos con Ligandos Triazenuro Funcionalizados con Imidazoles Estéricamente Impedidos. Tesis de Maestría en Ciencias en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Tijuana, B.C., 2013, p 34–42.
23. Cardoso A.M.; Ferrer-Correia A.J.; Fragmentation Reactions of Molecular Ions and Dications of Indoleamines. *Eur. Mass Spectrom.* **1999**, *5*, 11–18.
24. Camarena-Díaz, Juan Pablo. Complejos Organometálicos con Ligandos Triazenuro 1,3-disustituídos con Imidazoles: Síntesis, Estructura y Actividad Catalítica. Tesis de Doctorado en Ciencias en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Tijuana, B.C., 2018, p 151.

VIII. ANEXOS

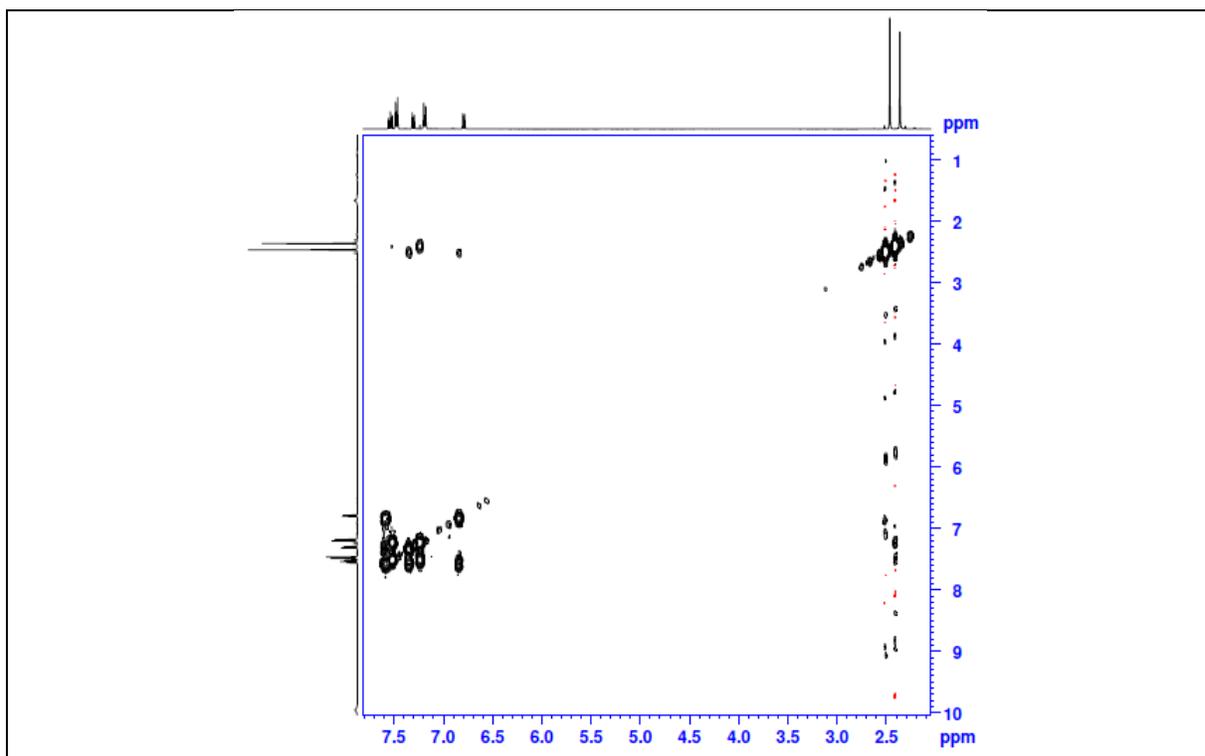
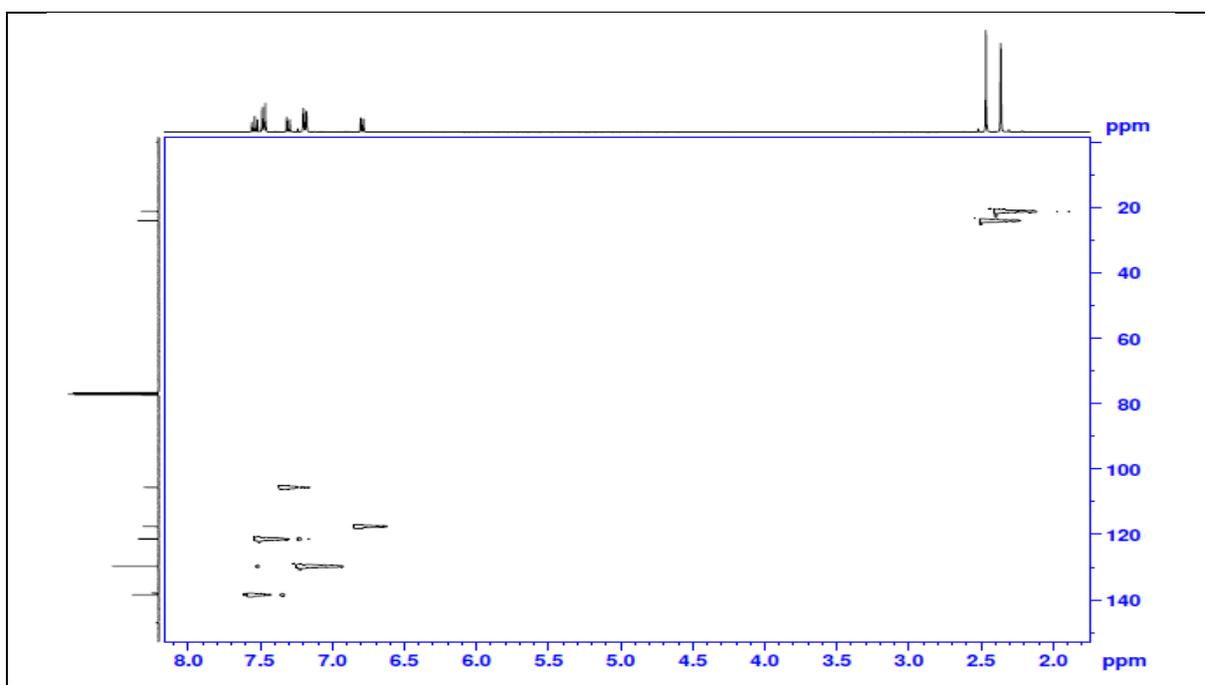
ANEXO I. Caracterización de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(2'carboximetilfenil)triazeno (**45**).Espectro de gHSQC de **45**.Espectro de gHMBC de **45**.

ANEXO I. (Continuación).Espectro de FT-IR de **45**.**ANEXO II. Caracterización de 1-(2'-tiazol)-3-(2'-carboximetilfenil)triazeno (**46**).**Espectro de FT-IR de **46**.

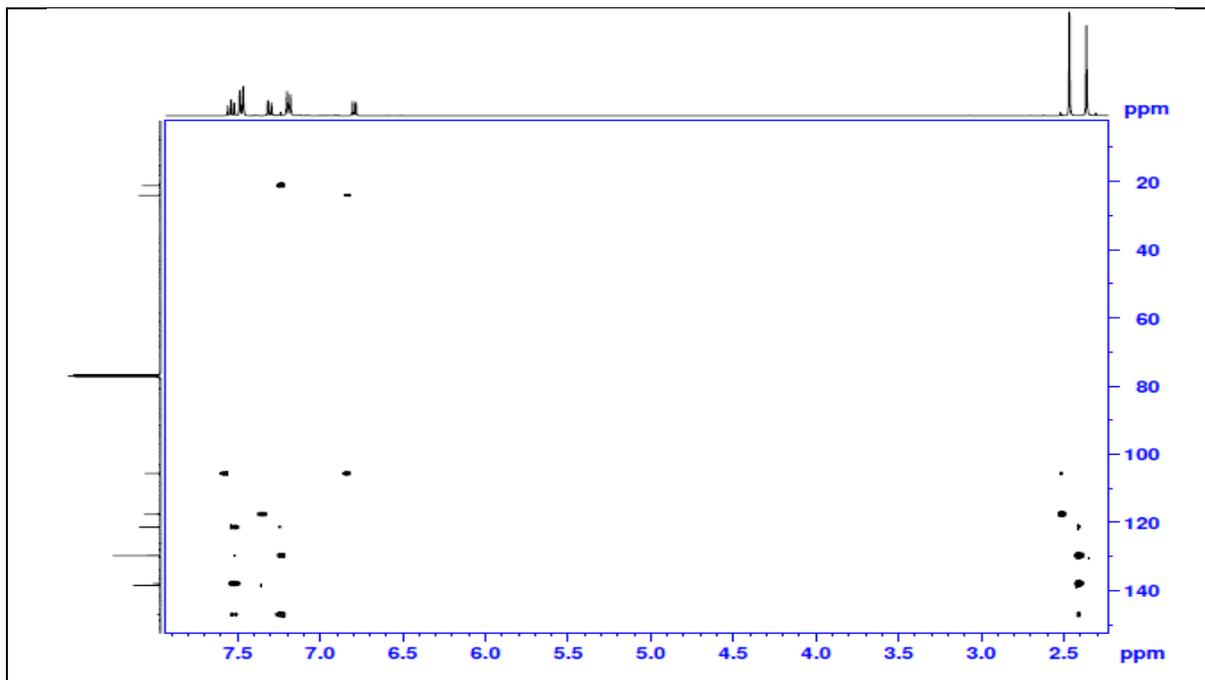
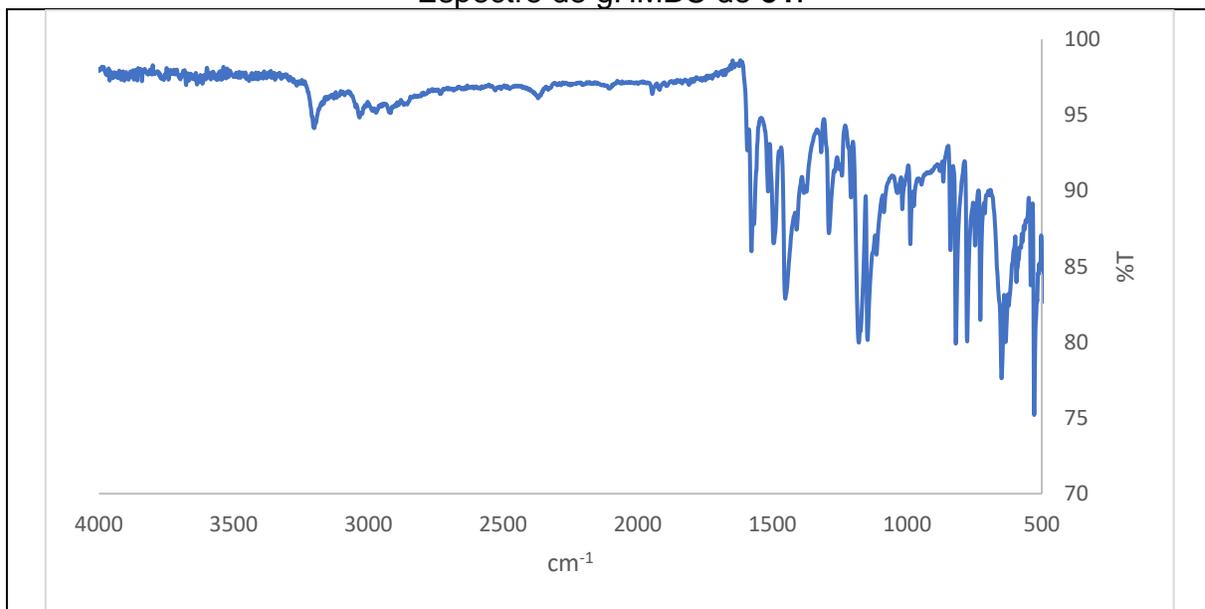
ANEXO III. Caracterización de 1-azida-4-metilbenceno (49).Espectro de FT-IR de **49**.

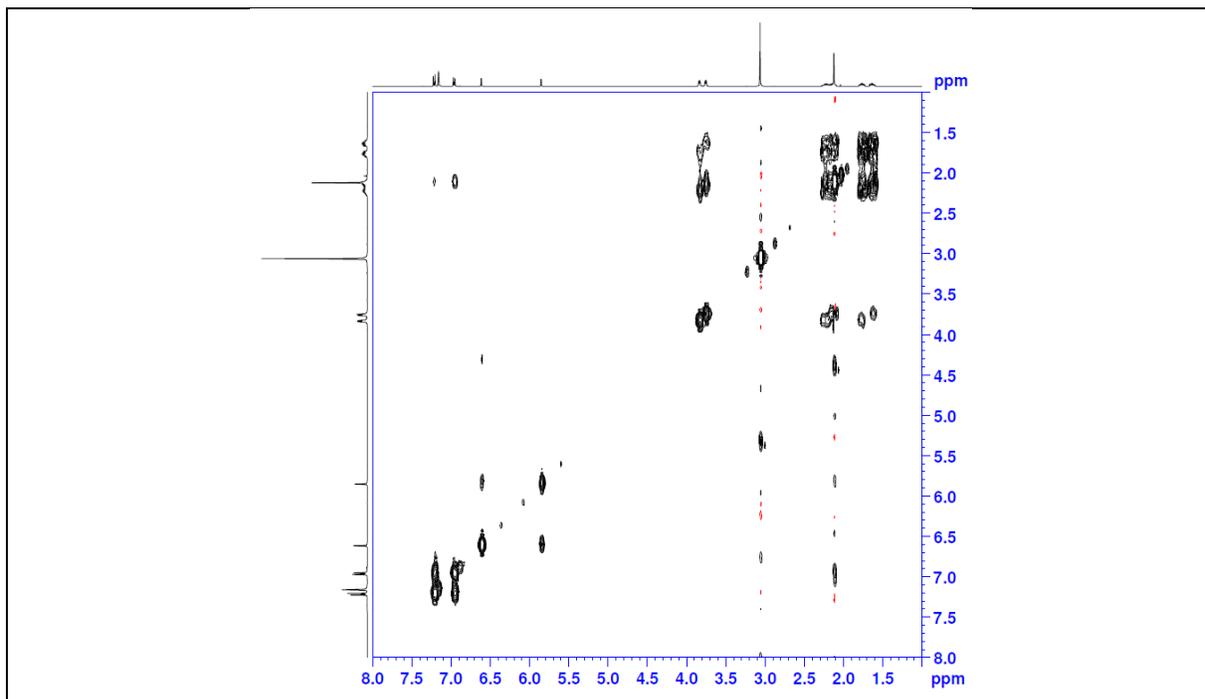
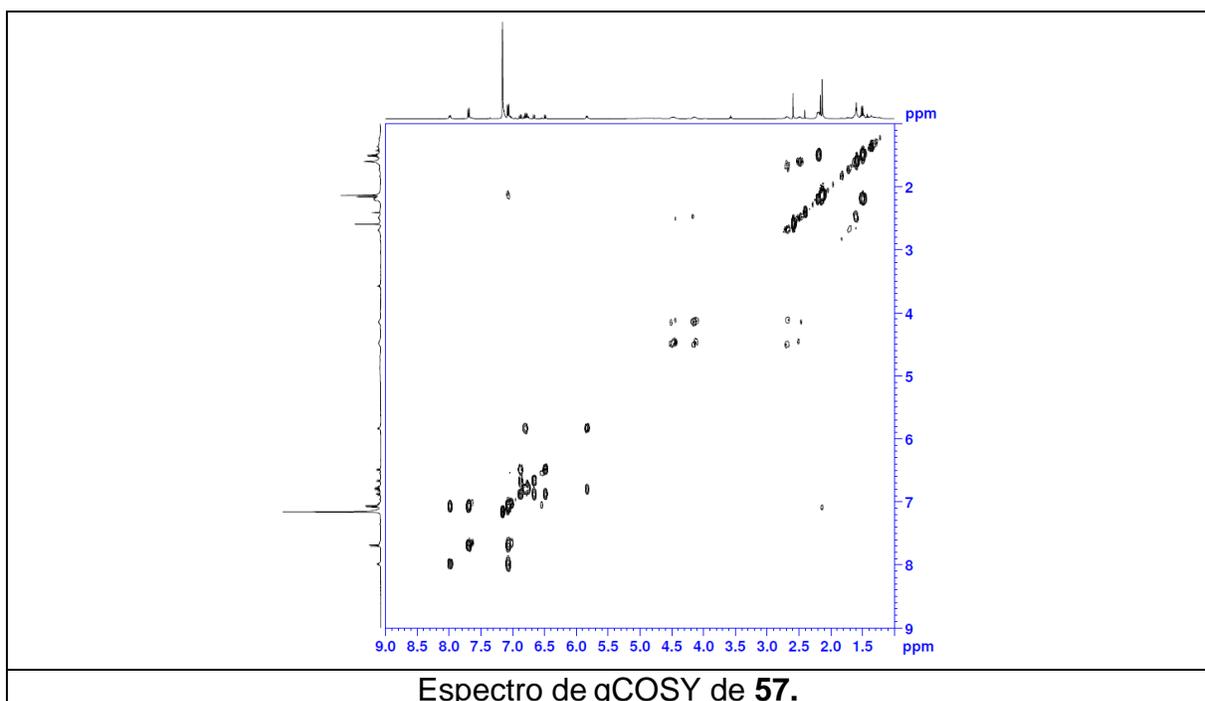
ANEXO IV. Caracterización de 1-(6'-metil-2'-piridil)-3-(4'-metilbenceno)triazeno (**51**).Espectro de ^{13}C -APT de **51**.Espectro de ^{13}C de **51**.

ANEXO IV. (Continuación).

Espectro de gCOSY de **51**.Espectro de gHSQC de **51**.

ANEXO IV. (Continuación).

Espectro de gHMBC de **51**.Espectro de FT-IR de **51**.

ANEXO V. Caracterización de $\{\text{Ir}(\text{COD})[\text{MePhNNN}(\text{Me-Im})]\}$ (53).Espectro de gCOSY de **53**.**ANEXO VI. Caracterización de $\{\text{Ir}(\text{COD})[\text{MePhNNN}(6\text{-metilpiridina})]\}$ (57).**Espectro de gCOSY de **57**.