



**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**“Síntesis y estudio de la reactividad de diiminas β -cloradas con
elementos del bloque principal”**

T E S I S

Que presenta:

HECTOR JAVIER ROJAS SAENZ

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

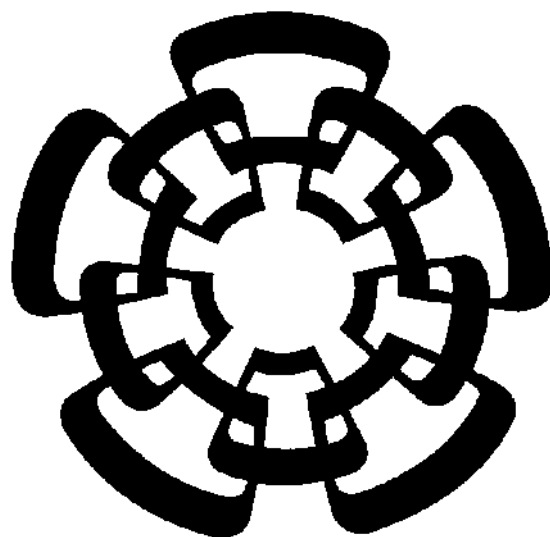
**EN LA ESPECIALIDAD DE
CIENCIAS QUIMICAS**

Directora de la Tesis:

DRA. ANGELINA FLORES PARRA

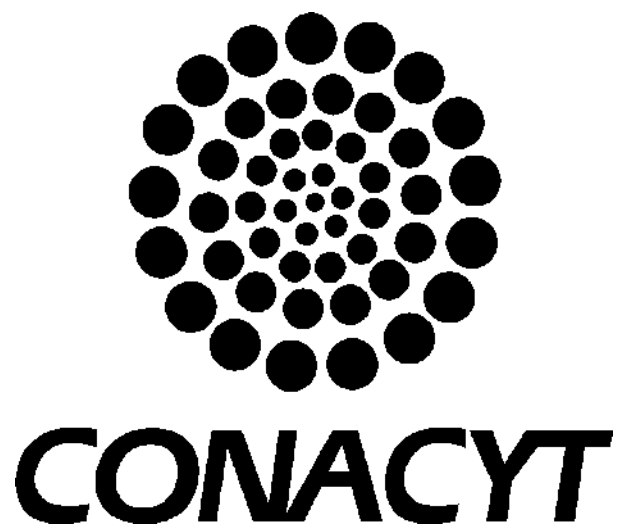
México, D.F.

JUNIO, 2014



CINVESTAV

Esta proyecto de investigación se realizó en el Departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, unidad Zacatenco; bajo la asesoría de la Dra. Angelina Flores Parra.



Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el soporte económico brindado para la realización de este proyecto de investigación, a través de la beca con número de registro: 200134. CVU. 210696.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera especial y sincera a la Dra Angelina Flores Parra por aceptarme en su grupo de investigación para realizar esta tesis doctoral bajo su asesoría. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiarme ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

Agradezco a los miembros de jurado:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Dr. Ángel Andrés Ramos Organillo

Dr. Jorge Tiburcio Báez

Dr. Aarón Rojas Aguilar

Por su tiempo para la revisión de esta tesis, el mejoramiento de la misma fue gracias a sus comentarios y sugerencias.

Agradezco la colaboración en esta investigación a las auxiliares de investigación L.C.Q. Sonia Sánchez Ruiz, Q.F.B. Iris Ramos García y Q.I. Aurora Vázquez Badillo por su apoyo en aspectos de síntesis, realización de análisis elementales y espectros de IR. Por el análisis de difracción de rayos-X de los cristales de este trabajo agradezco a I.F. Marco Leyva Ramírez, Dr. Adrián Peña Hueso, Dr. Edgar Mijangos Aranda y Q.A. Angélica Duarte Hernández. A los auxiliares de investigación Q.I. Víctor González Díaz en la adquisición de los espectros de resonancia magnética multinuclear en el equipo de 400 MHz y a Q.F.B. María Luisa Rodríguez Pérez en la adquisición de los espectros de resonancia magnética multinuclear y entrenamiento en el equipo de 300 MHz. Al auxiliar de investigación I.Q. Geiser Cuellar Rivera agradezco su apoyo en la espectrometría de masas de alta resolución TOF. Al personal de la biblioteca de química Alicia, Gonzalo, Belem y Alejandra agradezco su apoyo y ayuda brindada durante mi estancia. A las secretarías Tere Contreras y Gloria León por su apoyo en todos los trámites realizados durante mi estancia.

A la Dra Galdina Suarez Moreno por su colaboración en la parte de química computacional de este trabajo, realizando el cálculo de todas las estructuras que se discuten en esta tesis.

Agradezco al CINVESTAV por las facilidades prestadas para el uso del Clúster Híbrido de Supercómputo Xihcoatl - Cinvestav.

Quiero Agradecer a la Dra. Rosalinda Contreras por las sugerencias para este proyecto, las convivencias con los grupos de investigación, su preocupación no solo en el ámbito académico o científico, también el humano.

Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros y excompañeros de los laboratorios 22 y 24: Sonia, Iris, Aurora, Jess, Lupita, Alfonso, Pedro, German, Angélica, Raúl, Edgar, Adriana, Cristi, Chavando, Esaú, Carlos, Juan Carlos, etc., con los cuales he compartido más que un laboratorio, un matraz o un tiempo de resonancia.

Dedico esta tesis:

Con todo mi cariño y mi amor para mis padres que han hecho todo en la vida para que yo pueda lograr mis sueños, por motivarme y por hacerme sentir bien cuando sentía que el camino se terminaba, con una palabra, con un abrazo a veces con un regaño, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento.

A mis hermanos que desde pequeños y ahora con sus familias hemos logrado afianzar estos vínculos y que siempre nos hemos apoyado en las buenas y en las malas, muchísimas gracias a los dos, me siento muy orgulloso de ser su hermano. A mis tíos por siempre brindarme su apoyo.

A ustedes dos que me han enseñado muchísimas cosas, que siempre me sacan una sonrisa y que ustedes mismos saben que tan difícil es, he aprendido a valorar cada momento, cada sonrisa, cada te quiero, sé que apenas es el principio de muchos momentos juntos y los quiero disfrutar, muchísimas gracias ...Y ERES TU, SIEMPRE TU.

Todos somos muy ignorantes. Lo que ocurre es que no todos ignoramos las mismas cosas

(Albert Einstein)

CONTENIDO

RESUMEN.	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN GENERAL	5

CAPÍTULO 1**Síntesis, caracterización y estudio estructural de N,N'- β -cloroetilendiiminas**

1. INTRODUCCION.	9
2. ANTECEDENTES.	10
2.1. Iminas.	10
2.2. Diiminas.	14
2.3. Interacciones débiles.	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	20
3.1. Síntesis y caracterización.	20
3.1.1. Caracterización de clorhidratos de cloroetilaminas (1 y 2).	25
3.1.2. Caracterización de N,N'- β -cloroetildiiminas (3 y 4) y N,N'-alquildiiminas (5 y 6).	29
3.2. Análisis estructural por difracción de rayos-X de monocristal.	31
3.2.1. N,N'-bis-(1-cloro-1-fenil-propil)-diazabutadieno (3).	31
3.2.2. N,N'-di-(1R)-1-clorobutil-2-diazabutadieno (4).	38
3.3. Estudio estructural por cálculos DFT.	41
3.3.1. Cálculo de las energías de formación por optimización de los conformeros <i>cis/trans</i> de los 1,4-diazabutadienos 3-6 .	43
3.3.2. Cálculo de la energía conformacional para la conversión <i>cis/trans</i> en los diazabutadienos 3-6 .	45
3.3.3. Cálculo de los potenciales electrostáticos de los diazabutadienos 3 y 4 .	47
4. CONCLUSIONES.	50

CAPÍTULO 2**Síntesis, caracterización y estudio estructural de compuestos de coordinación derivados de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas**

1. INTRODUCCION.	51
2. ANTECEDENTES.	52
2.1. Diiminas como ligantes en química de coordinación.	52
2.2. Diiminas: ligantes no inocentes	58
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1. Síntesis y caracterización	66

3.1.1. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas con zinc (7-10).	66
3.1.2. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas con mercurio (11-14).	71
3.1.3. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas con haluros de aluminio (15-20).	72
3.1.4. Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas con tricloruro de indio (21-24).	78
3.2. Estudio estructural por cálculos DFT.	85
4. CONCLUSIONES.	90

CAPÍTULO 3

Reacciones de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'- α -metilbencildiimina con reactivos de boro.

1. INTRODUCCION.	93
2. ANTECEDENTES	94
2.1. Heterociclos de nitrógeno y boro	94
2.2. Oxazaborolidinas y diazaborolidinas	95
2.3. Diazaboroles y diazaborolidinas nucleofilicos	100
2.4. Bisaziridinetanos	101
3. RESULTADOS Y DISCUSION.	104
3.1. Síntesis y caracterización.	104
3.1.1. Síntesis de diazaborolidinas (25-27).	104
3.1.2. Caracterización de diazaborolidinas (25-27).	106
3.1.3. Síntesis de bisaziridinetanos (28 y 29).	107
3.1.4. Caracterización de bisaziridinetanos (28 y 29)	109
3.2. Estudio estructural por cálculos DFT.	111
4. CONCLUSIONES.	116

CAPÍTULO 4

Síntesis de N,N'-di- β -cloroetil-2-(N''- β -cloroetilmetaimin)imidazolios, N,N'-dialquil-2-(N''-alquilmetaimin)imidazolios, N,N'-di- β -cloroetil-imidazolios y N,N'-dialquil-imidazolios.

1. INTRODUCCION.	117
2. ANTECEDENTES	118
2.1. Imidazolios.	118
2.2. Uso de imidazolios como líquidos iónicos.	123
2.3. Uso de imidazolios para generar carbenos N-heterociclos.	124
3. RESULTADOS Y DISCUSION.	129
3.1. Síntesis y caracterización.	129
3.1.1. Síntesis de N,N'-di- β -cloroetil-2-(N''- β -cloroetil)metaimin imidazoles	

y N,N'-dialquil-2-(N''-alquil)metaimin imidazoles (30-35)	129
3.1.2. Caracterización de N,N'-di- β -cloroetil-2-(N''- β -cloroetil)metaimin imidazoles y N,N'-dialquil-2-(N''-alquil)metaimin imidazolios.	131
3.1.3. Síntesis de N,N'-di- β -cloroetil-imidazolios y N,N'-dialquil-imidazolios (36-40).	139
3.1.4. Caracterización de N,N'-di- β -cloroetil-imidazolios y N,N'-dialquil-imidazolios.	140
3.2. Estudio estructural por cálculos DFT.	146
4. CONCLUSIONES	149
CONCLUSIÓN GENERAL	151
PARTE EXPERIMENTAL	153
BIBLIOGRAFÍA	169
APÉNDICE	179
Datos cristalográficos	181
Tablas de distancias, ángulos y ángulos de torsión.	187
ANEXO	197

RESUMEN

Esta tesis reporta la síntesis y el estudio estructural de tres diazabutadienos con N-substituyentes voluminosos y enantioméricamente puros: N,N'-di[(1S,2S)-2-cloro-1-metil-2-feniletil]-1,4-diazabutadieno (**3**), N,N'-di[(R)-1'-(2'-clorobutil)]-1,4-diazabutadieno (**4**), N,N'-di-[(S)-metilbencil]-1,4-diazabutadieno (**5**). Los diazabutadienos portan substituyentes cloro (**3**, **4**) y fenilos (**3**, **5**) con potencial para formar interacciones débiles intermoleculares y arreglos supramoleculares. Los diazabutadienos **3-5** y el N,N'-di-tertbutil-1,4-diazabutadieno (**6**) fueron utilizados en la síntesis de nuevos heterociclos y compuestos de coordinación derivados de elementos de los grupos 12 y 13.

En THF, los diazabutadienos **3-6** con $ZnCl_2$ generaron 2,2-dicloro-1,3-di[alquil]-1,3-diaza-2-zincaciclopenta-3,5-dienos y con el $HgCl_2$ 2,2-dicloro-1,3-di[alquil]-1,3-diaza-2-mercurociclopenta-3,5-dienos.

Los diazabutadienos **3-6** reaccionaron con dos equivalentes de $AlCl_3$ o de $AlClMe_2$, en tolueno para dar tetracloroaluminatos de 2,2-dicloro-1,3-di[alquil]-1,3-diaza-2-aluminaciclopenta-3,5-dienilos, mientras que en la relación equimolar en THF condujeron a los tetrahalo-aluminatos de 1,3-bis[alquil]-2-(alquilimino)metil-1H-imidazolios. En contraste, la reacción con $InCl_3$ en THF a 25 °C condujo a los tetracloroindatos de 1,3-bis[alquil]-1H-imidazolios. Por otro lado, las reacciones de **3-6** con $InCl_3$ en tolueno a -78 °C dieron los compuestos de coordinación 2,2,2-tricloro-1,3-di[alquil]-1,3-diaza-2-indaciclopenta-3,5-dienos. Se encontró que la transformación de los diazabutadienos en los diferentes imidazolios depende de la naturaleza del metal. Los derivados de aluminio generan los imidazolios N,N,N-trisustituídos, mientras que los de indio dan los imidazolios N,N-disustituídos.

La reacción de los diazabutadienos **3-5** con el BH_3-SMe_2 genera las 1,3-bis[alquil]-1,3,2-diazaborolidinas. La hidrólisis ácida de las diazaborolidinas generó las etilendiaminas ópticamente activas. Los diazabutadienos clorados dieron lugar a los 1,2-bis[alquil]etanos al reaccionar con el $NaBH_4$.

La estructura y estereoquímica de los productos se determinó por IR, RMN. También se describe el comportamiento fluxional de los compuestos de coordinación de indio. Se describió la estructura cristalina de siete compuestos por difracción de rayos-X.

Se usó el método DFT para conocer la distribución de la densidad electrónica en las moléculas, la energía de formación de los distintos conformeros y la entalpía de activación para la isomerización.

Este trabajo de investigación mostró la importancia de los diazabutadienos en química heterocíclica, organometálica y de coordinación. Una contribución relevante fue establecer cómo la presencia de metales, el efecto estérico y los grupos funcionales pueden cambiar el comportamiento químico de los diazabutadienos.

ABSTRACT

This thesis reports the synthesis and the structural study of three diazabutadienes bearing bulky and enantiomerically pure N-substituents: N,N'-di[(1S,2S)-2-chloro-1-methyl-2-phenylethyl]-1,4-diazabutadiene (**3**), N,N'-di[(R)-1'-(2'-chlorobutyl)]-1,4-diazabutadiene (**4**), N,N'-di-[(S)-methylbenzyl]-1,4-diazabutadiene (**5**). The diazabutadienes have chloro (**3** and **4**) and phenyl groups (**3** and **5**) which are susceptible to form weak intermolecular interactions and supramolecular arrangements. The diazabutadienes **3-5** and the N,N'-di-tertbutyl-1,4-diazabutadiene (**6**) were the starting materials for the synthesis of new heterocycles and coordination compounds derived from elements of the groups 12 and 13.

In THF, diazabutadienes **3-6** reacted with ZnCl₂ to afford 2,2-dichloro-1,3-di[alkyl]-1,3-diaza-2-zinccyclopenta-3,5-dienes and with HgCl₂ 2,2-dichloro-1,3-di[alkyl]-1,3-diaza-2-mercuro-cyclopenta-3,5-dienes.

Diazabutadienes **3-6** reacted with two equivalents of AlCl₃ or AlClMe₂ in toluene to give 2,2-dichloro-1,3-di[alkyl]-1,3-diaza-2-aluminacyclopenta-3,5-dienile tetrachloroaluminates, whereas in equimolar ratio in THF the 1,3-bis[alkyl]-2-(alkylimino)methyl-1H-imidazolium tetraluminates were obtained. In contrast, the reaction with InCl₃ in THF (25 °C) afforded the 1,3-bis[alkyl]-1H-imidazolium tetrachloroindates. On the other side, the reactions of **3-6** with InCl₃ in toluene (-78 °C) gave the coordination compounds: 2,2,2-trichloro-1,3-di[alkyl]-1,3-diaza-2-indacyclopenta-3,5-dienes. It was found that the diazabutadienes transformation into the different imidazolium compounds depends on the metal ion nature. The aluminum derivatives generate the N,N,N-trisubstituted heterocycles whereas the InCl₃ produced the N,N-disubstituted imidazolium compounds.

The reactions of diazabutadienes **3-5** with BH₃-SMe₂ produced 1,3-bis[alkyl]-1,3,2-diazaborolidines and their acidic hydrolysis gave the optically active etilenediamines. The chloro diazabutadienes (**3**, **4**) gave place to the 1,2-bis[alkyl]ethanes by reacting with NaBH₄.

The structure and stereochemistry were determined by IR, mass and NMR. The fluxional behavior of the indium coordination compounds in solution was described. The crystalline structure of seven compounds is reported.

DFT calculations were performed in order to know the electronic density distribution in the molecules, as well as the free energy of the different conformers and the activation energy for the isomerization.

This research showed the importance of diazabutadienes in heterocyclic, organometallic and coordination chemistry. A relevant contribution was the knowledge that the presence of metallic atoms, the steric effect and the functional groups can how change the chemical behavior of diazabutadienes.

INTRODUCCIÓN GENERAL

El estudio de la química de los elementos representativos es de interés actual debido a que una gran variedad de compuestos tienen aplicación en muchos campos de la química como la síntesis orgánica¹ y la ciencia de materiales². La actividad biológica de muchos compuestos portadores de elementos del bloque principal se ha estudiado y se ha encontrado que poseen propiedades terapéuticas, como por ejemplo actividad antitumoral, fungicida, antimicrobiana, antiinflamatoria y diuréticas, entre otras³.

Algunos aspectos que han marcado la importancia de la investigación en la química del grupo principal son: a) la preparación de compuestos con enlaces múltiples E-E y el descubrimiento de números de oxidación inusuales⁴; b) la formación de macromoléculas, anillos o cúmulos⁵; c) la preparación de ligandos para las químicas de coordinación y organometálica; en donde los átomos del grupo principal funcionan como bases o ácidos de Lewis⁶; d) desarrollo de nuevos ligandos para mejorar las propiedades de los catalizadores⁷.

Con el interés de entender mejor de la química de estos elementos, en mi grupo de investigación, se han estudiado las reacciones de diversos ligandos con compuestos del grupo principal. Así, se han reportado ligandos de tipo ditiазinas funcionalizadas, en los que el átomo de nitrógeno se coordina a derivados metálicos⁸, Figura 1.

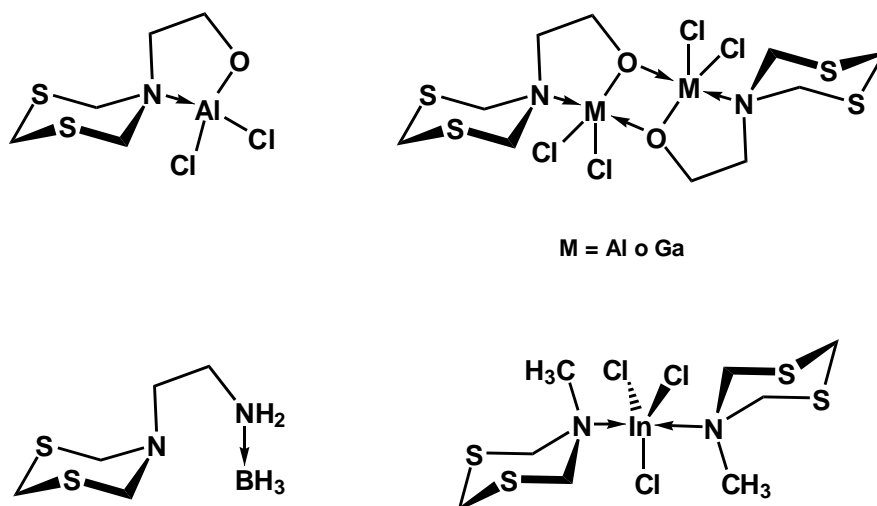


Figura 1. Ligandos nitrogenados usados en el grupo de investigación.

Con el propósito de que los nuevos compuestos formaran arreglos supramoleculares se planeó que las nuevas moléculas tuvieran grupos funcionales capaces de generar interacciones débiles estabilizantes vía enlaces de hidrogeno y/o interacciones π ⁹. En esta investigación se planeó el uso de sustituyentes cloro y/o fenilo. De las interacciones analizadas, las de mayor fuerza son los enlaces de hidrógeno cuya magnitud va de 120 kJ mol⁻¹ hasta 12 kJ mol⁻¹, según se ha establecido^{9b}. Tabla 1. Para identificar las interacciones débiles se analizaran las distancias interatómicas DH...A (D =donador, A = aceptor) y D...A y del ángulo D-H...A.

Tabla 1. Propiedades de interacciones de tipo puente de hidrógeno (A=aceptor/D=donador)

	Fuerte	Moderado	Débil
D-H...A	Principalmente covalente	Principalmente electrostático	Electrostático
Energía (kJ mol ⁻¹)	60-120	16-60	<12
Distancia (Å)			
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
D...A	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Ángulo (°)	175-180	130-180	90-150

Se propuso usar como ligantes a los derivados del 1,4-diazabutadieno, que contienen dos dobles enlaces C=N conjugados. La química de los derivados del diazabutadieno y metales es un tema de permanente interés debido a su implicación en diversas transformaciones catalíticas de gran relevancia en síntesis orgánica¹⁰. En estas, el diazabutadieno puede funcionar como ligante espectador para la estabilización de fragmentos metálicos altamente reactivos como en el ciclo catalítico de la polimerización de olefinas¹¹. Los diazabutadienos funcionan también como centros reactivos implicados directamente en reacciones de alquilación y generación de diaminas enantioméricamente puras¹². Por lo tanto un aspecto relevante de esta investigación es la preparación de ligantes nitrogenados que contienen centros estereogénicos. Los ligantes que contienen grupos funcionales nitrogenados como los amino, amido, imino y nitruro son de gran importancia en reacciones catalíticas orgánicas como la metátesis, la polimerización o la hidroaminación de olefinas y acetilenos.

Una faceta importante de los ligantes diazabutadienos es su versatilidad para adoptar diversos modos de coordinación con los átomos metálicos¹³. Lo anterior es debido a la presencia de pares de electrones libres en los átomos de nitrógeno y la posible formación de interacciones de tipo π con los dos dobles enlaces C=N. La presencia de sustituyentes

en los átomos de nitrógeno permite modificar sus propiedades electrónicas y estéricas, así estabilizar compuestos metálicos con bajo o alto estado de oxidación¹⁴.

Otro aspecto relevante en esta tesis es el estudio de la diferente reactividad de los diazabutadienos con compuestos del grupo 13. Fue importante descubrir la formación de imidazolios en ciertas condiciones de reacción.

El uso de imidazolios en la generación de líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) y carbenos N-heterociclos (NHC) ha aumentado el interés por diseñar nuevas moléculas con distintos sustituyentes, que les den diferentes propiedades físicas, electrónicas y/o estéricas.

Esta tesis está estructurada en cuatro capítulos. En el primero se aborda la síntesis y caracterización de dos nuevos diazabutadienos así como su estudio estructural por difracción de rayos-X. Se hicieron cálculos de estructuras de mínima energía por el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT) para encontrar las conformaciones preferidas y la distribución electrónica. La capacidad de los diazabutadienos como ligantes de derivados de elementos del grupo principal se discute en el capítulo dos. En el capítulo tres se analizan las reacciones de reducción de los diazabutadienos con hidruros de boro. En el cuarto capítulo se describe la formación de compuestos tipo imidazolio a partir de diazabutadienos.

El trabajo experimental se describe en un capítulo posterior y se proporciona, además un apéndice con los datos cristalográficos de los estudios de difracción de rayos-X.

La química cuántica es una herramienta de gran utilidad para los químicos experimentales ya que permite analizar las propiedades estructurales y electrónicas de las nuevas moléculas y es un complemento para su descripción. En este proyecto, el estudio teórico de las moléculas sintetizadas permitió analizar los distintos conformeros de los diazabutadienos, explicar la estabilidad de los compuestos de coordinación y la conformación preferida de los imidazolios. En el análisis teórico se modelaron las estructuras de los compuestos que no cristalizaron y estudiar las interacciones intramoleculares. Para el modelaje molecular se usó el método de la teoría del funcional de la densidad (DFT) que es ampliamente usada en estudios estructurales¹⁵. La teoría de funcional de la densidad puede calcular el potencial químico, la dureza y parámetros de tipo local como la densidad electrónica.

Parte de este trabajo ha sido publicado y/o presentado en los siguientes foros:

Rojas-Saenz H., Suárez-Moreno G. V., Ramos-García I, Duarte-Hernández A. M., Mijangos Edgar, Peña-Hueso A, Contreras R, Flores-Parra A., 1,4-Dialkyl-1,4-diazabutadienes: their reactions with aluminum and indium halides, *New. J. Chem.* 38, 2014, 391 (ANEXO).

Suárez-Moreno G. V., Rojas-Saenz H, R, Contreras R, Flores-Parra A. “Estudio teórico conformacional de N,N'-dialquil-1,3-diazabutadienos”, Simposio Nacional en Honor a la Dra. Ángeles Paz Sandoval, Cinvestav, México D. F, 2013.

Rojas-Saenz H., Mijangos Edgar, Peña-Hueso A, Contreras R, Flores-Parra A. “Reactividad de N-(alquil)- y N-(β -cloroetil)-diiminas con derivados de zinc, aluminio, galio e indio”, 5^o Encuentro de Química Inorgánica, Guadalajara, Jal, 2011.

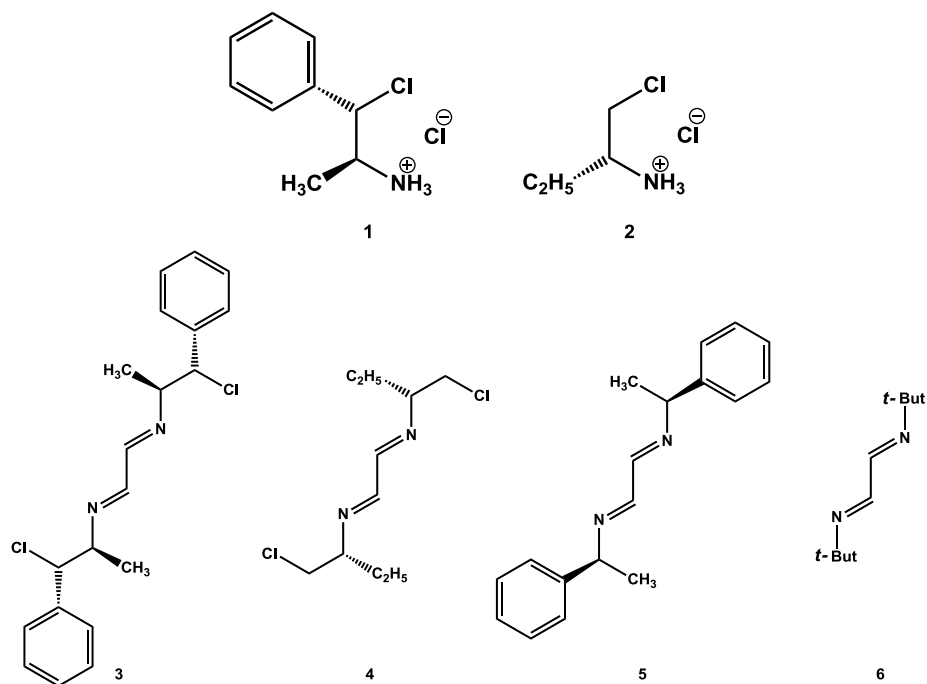
Colorado-Peralta R., Salas-Coronado R., Solano-Ruíz- E., Rojas-Saenz H., Peña-Hueso A, Flores-Parra A. “Problems that you can find if you try to solve X-Ray structures”, 15th Bruker-Nonius CCD Users Group Meeting; Madison, Wisconsin, 2007.

CAPÍTULO 1

Síntesis, caracterización y estudio estructural de N,N'-β-cloroetilendiiminas

1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se discute la síntesis y la importancia como ligantes de las diiminas conjugadas derivadas de los N,N'-β-cloroalquil-1,4-diazabutadienos. Se diseñaron nuevas moléculas que tuvieran sustituyentes con diferentes efectos electrónicos y estéricos y analizar su efecto en la conformación y el comportamiento químico. Las nuevas moléculas se sintetizaron de clorhidratos de cloroetilaminas diversamente sustituidas y portadoras de centros estereogénicos. Los nuevos compuestos se caracterizaron por espectroscopía en el IR, espectrometría de masas TOF y por RMN de ^1H y ^{13}C y en los compuestos cristalinos por difracción de rayos-X de monocristal. También se presenta un estudio de las conformaciones optimizadas de los N,N'-dialquil-1,4-diazabutadienos, calculadas por la teoría del funcional de la densidad (DFT).



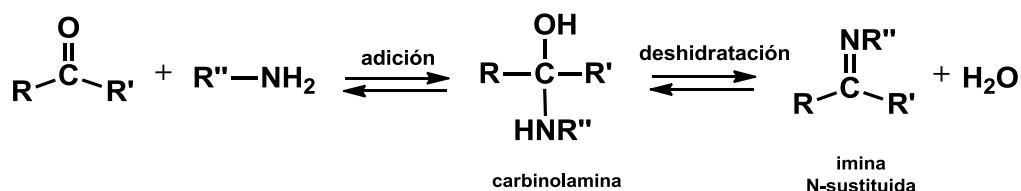
Esquema 1 Clorhidratos de cloroetilaminas (1 y 2) y diiminas (3-6) reportadas en este capítulo.

2. ANTECEDENTES.

2.1. Iminas.

Una imina es un compuesto insaturado de estructura general $RR'C=NR''$, donde las R pueden ser hidrógeno o un grupo alquílico. Las iminas son el producto de condensación de una amina primaria o del amoníaco con una cetona o un aldehído. Las iminas con un grupo alquílico en el nitrógeno se conocen como bases de Schiff.

La formación de las iminas se da en dos etapas. La primera es una adición nucleofílica de la amina al grupo carbonilo, para formar una carbinolamina. La segunda por deshidratación de la carbinolamina, que conduce a una imina, Esquema 2.



Esquema 2. Formación de una imina a partir de un derivado carbonilo y una amina primaria.

La formación de las iminas es un proceso en equilibrio entre la cetona o aldehído y la amina. La eliminación del agua que se produce en la reacción es importante para desplazar los equilibrios. La estabilidad del grupo imino se relaciona con la naturaleza de los sustituyentes del nitrógeno¹⁶. Se sabe que las iminas son más estables cuando el nitrógeno está unido a un carbono terciario ya que evita la dimerización, polimerización o hidrólisis de las iminas en solución, a temperatura ambiente.

Las iminas pueden presentar isomería *Z/E*, en donde *Z* (*cis*) y *E* (*trans*) son descriptores de la configuración de los dobles enlaces. La asignación del descriptor obedece al orden de prioridad de los sustituyentes, Figura 1.

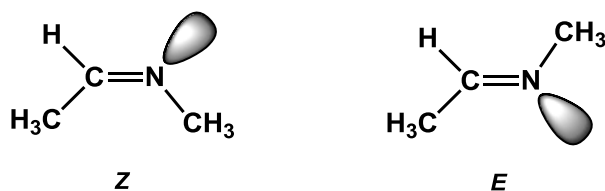
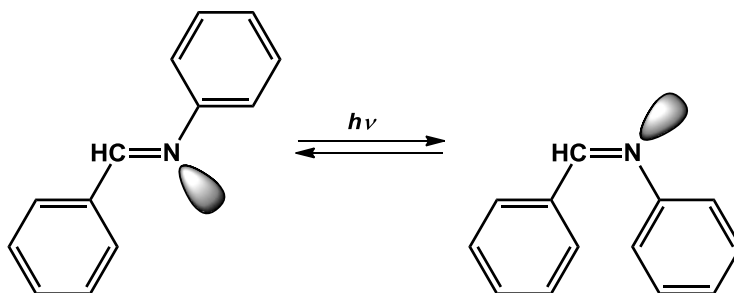


Figura 1. Descriptores E y Z en la N-metil-acetilamina.

Los criterios de estabilidad relativa del isómero *Z* respecto del *E* son los mismos que en los alquenos, es decir que el efecto estérico juega un papel importante.

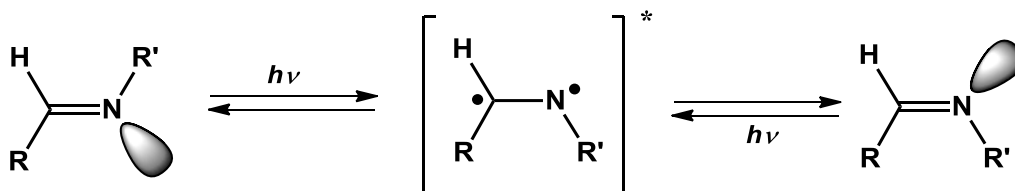
La isomerización de iminas se lleva a cabo por métodos físicos y químicos. Los físicos ocurren por vía fotoquímica o térmica y el método químico es por catálisis ácida.

La energía de activación de la fotoisomerización del doble enlace C=N en la bencilidenanilina es de 66.9 kJ mol⁻¹ (esquema 3) y es menor a la requerida para la isomerización del enlace N=N del azobenceno (96.3 kJ mol⁻¹) y del enlace C=C en el estilbena (175.8 kJ mol⁻¹)¹⁷.



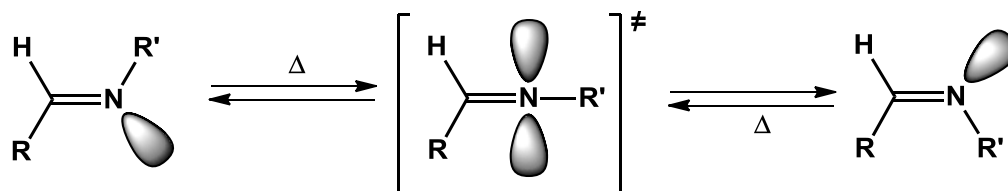
Esquema 3. Fotoisomerización de bencilidenanilina.

La fotoisomerización involucra un estado estacionario excitado (diradical) y la rotación del enlace C-N (esquema 4).



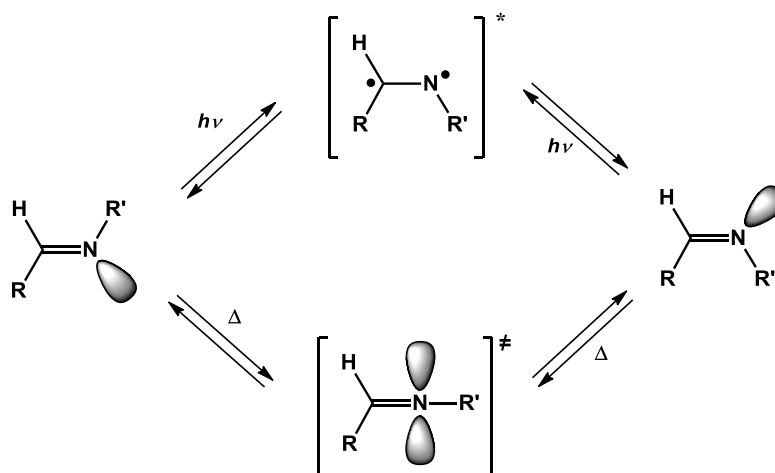
Esquema 4. Fotoisomerización de iminas.

El proceso de isomerización térmica involucra la inversión del nitrógeno a través de un estado de transición lineal, Esquema 5. Las energías de isomerización cuando los sustituyentes son alquílicos se han calculado ($\sim 96.3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Estas son menores cuando existen sustituyentes OR unidos al carbono y un grupo arilo en el nitrógeno ($\sim 54 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹⁸.



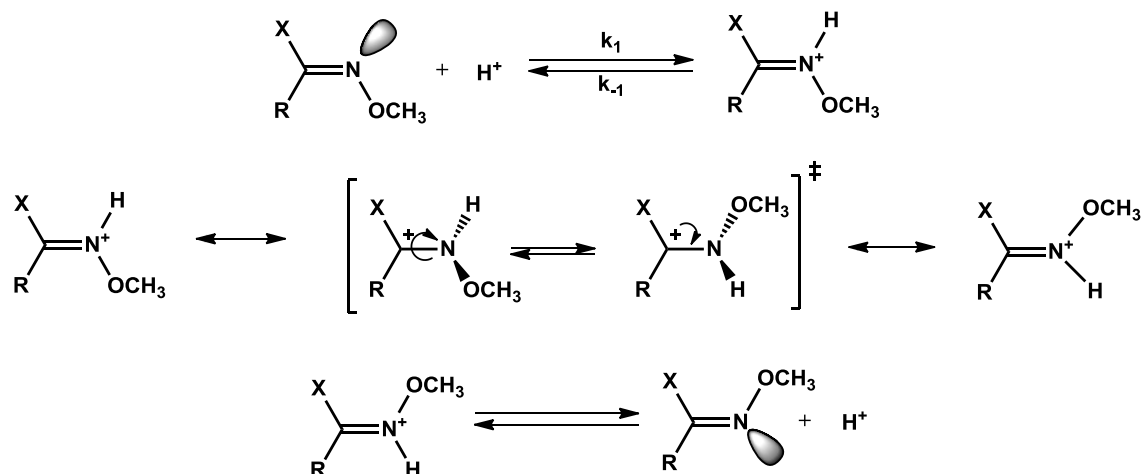
Esquema 5. Inversión del nitrógeno por efecto de la temperatura en iminas.

Recientemente se ha propuesto que las iminas sean usadas como motores moleculares unidireccionales, cuando se combinan los dos métodos de isomerización¹⁹, Esquema 6.



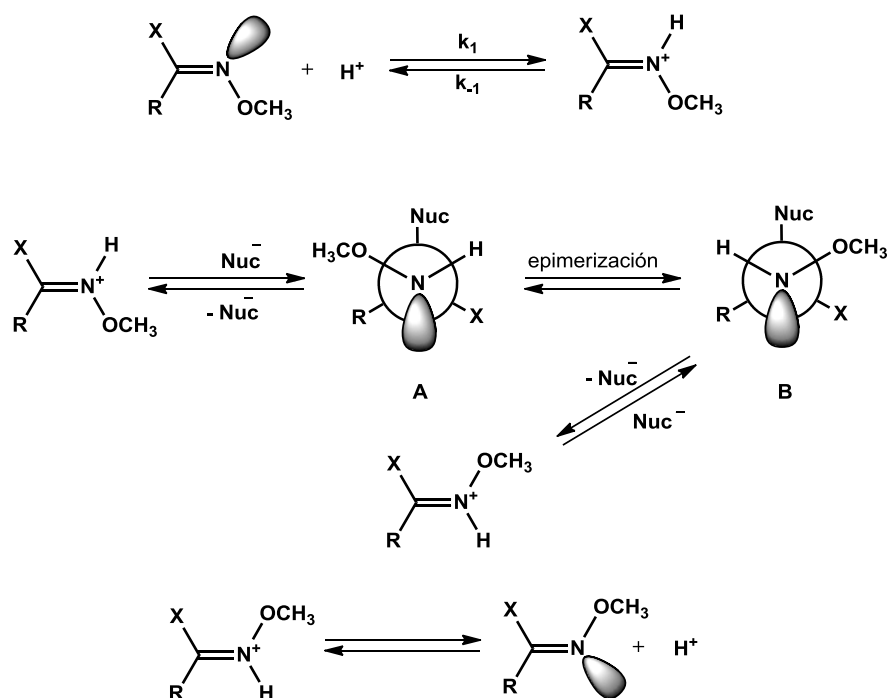
Esquema 6. Proceso de isomerización de las iminas en motores moleculares unidireccionales.

Para la catálisis ácida se han propuesto dos mecanismos de isomerización²⁰, en ambos ocurre la protonación en un primer paso. En el primer mecanismo, el isómero E pasa por un estado de transición con un enlace sencillo C-N. El giro de este enlace lleva al isómero Z, es importante mencionar que hay poca evidencia experimental de este mecanismo, Esquema 7.



Esquema 7. Isomerización por giro de enlace sencillo en el estado de transición.

En el segundo mecanismo, se propone que después de la protonación ocurre un ataque nucleofílico por el contraión del ácido y genera un intermediario tetraédrico neutro (**A**), el cual, por rotación y epimerización del nitrógeno, forma el isómero (**B**). La salida del nucleófilo conduce al estereoisómero *Z*, Esquema 8.



Esquema 8. Isomerización por epimerización.

2.2. Diiminas

En este estudio se reportan compuestos 1,4-dialquil-1,4-diaza-1,3-butadienos, que tienen en su esqueleto dos grupos imínicos conjugados, Figura 2.



Figura 2. 1,4-dialquil-1,4-diaza-1,3-butadienos

La disposición espacial de los dos dobles enlaces forma isómeros *s-trans* y *s-cis*. Esta conformación junto con la de las dos iminas conduce a seis isómeros, tres *s-trans* (*EE*, *EZ*, *ZZ*) y tres *s-cis* (*EE*, *EZ*, *ZZ*), Figura 3. Los conformeros *s-trans* se intercambian a los *s-cis* por el giro del enlace sencillo C-C. Los *E* y los *Z* se intercambian por la inversión formal de la configuración del nitrógeno.

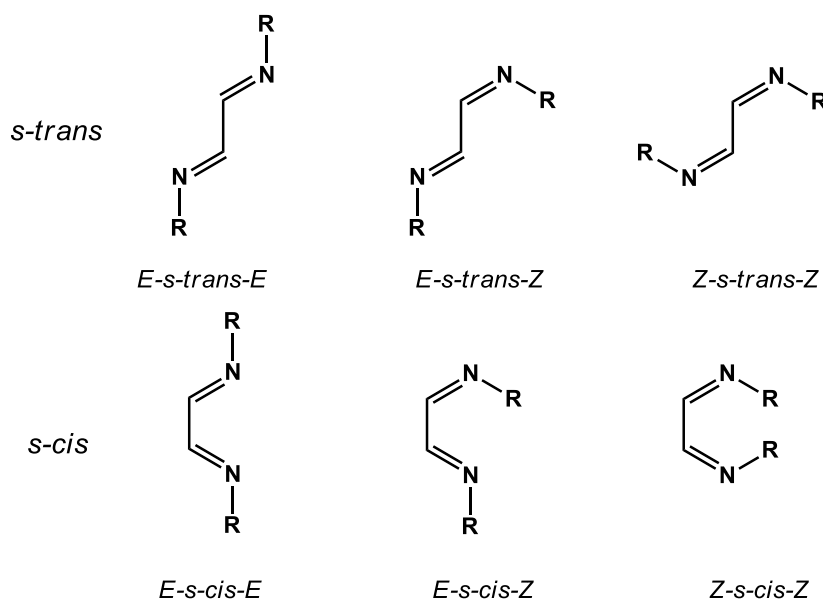
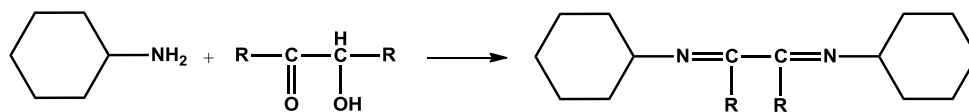


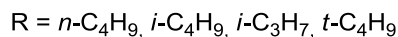
Figura 3. Diferentes isómeros de las diiminas

Con la idea de explicar el oscurecimiento no-enzimático de verduras, que se atribuía a la reacción de proteínas y azúcares, se sintetizaron diiminas de ciclohexilamina y α -hidroxicarbonilos²¹, Esquema 9.



Esquema 9. Reacciones de ciclohexilamina y α -hidroxicarbonilos.

De las reacciones de ciclohexilamina con la 3-hidroxiбутanona y el hidroxialdehído se obtuvieron compuestos diimínicos en bajos rendimientos. La diimina con $R = \text{H}$ se preparó en mejor rendimiento a partir de una solución de glioxal. Es importante mencionar que en ese trabajo no se aislaron las diiminas derivadas de aminas primarias como las *n*-butilamina o *i*-propilamina. Una década después se reportó la síntesis de diiminas alifáticas conjugadas a partir de glioxal y aminas primarias²², Esquema 10.



Esquema 10. Obtención de diiminas a partir de glioxal y aminas alifáticas

El análisis del desplazamiento químico del protón aldiimínico ($-\text{N}=\text{CH}-$), de las diiminas sustituidas por grupos alquílicos, permite deducir la conformación de las diiminas²³. Esto se basa en el efecto que genera el par de electrones libres del nitrógeno cercano a los protones C-H, Figura 4.

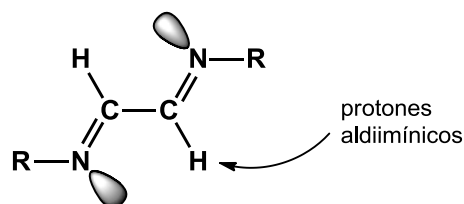
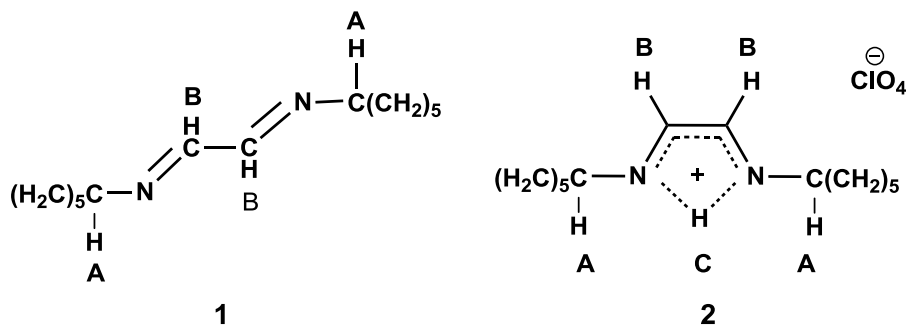


Figura 4. Posición relativa en la que el par de electrones del nitrógeno produce un efecto protector sobre los protones aldiimínicos

El tratamiento de dialquildiiminas con ácido perclórico muestra que se comportan como monobases. La titulación de ellas con el ácido consume solamente de 1.0 a 1.15 equivalentes de ácido por mol de diimina y forma una diimina monoprotonada. Esto se

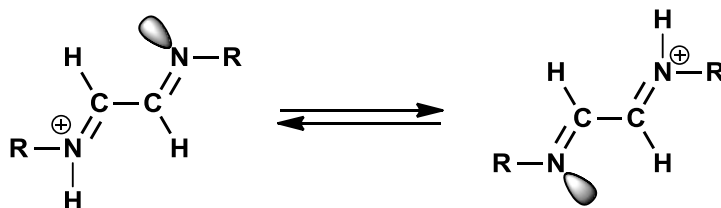
explica por la formación de una estructura cíclica estabilizada por resonancia, en donde el protón interacciona con los dos nitrógenos de la diimina en una conformación *E-s-cis-E*, que se confirmó por RMN²⁴. En la tabla 1 se ve que los protones ácidos (A) se desplazan a frecuencias altas en la diimina protonada, por la desprotección que sufren al interactuar con los electrones libres (C).

Tabla 1. Datos de RMN ¹H de la diimina libre (1) y la protonada (2)²⁴.



	A	B	C
1(CDCl₃)	3.20(m)	7.93(s)	
2(CD₃CN)	4.90(m)	7.86(s)	10.00(s)
2(CF₃CO₂H)	4.80(m)	7.47(s)	9.83(s)

La conformación *E-s-cis-E* tiene menor efecto estérico, Tabla 1. El cambio en los desplazamientos de los protones (B) en la diimina protonada excluye la posibilidad de un equilibrio tautomérico lento, Esquema 11.



Esquema 11. Posible equilibrio tautomérico de diimina protonada

El confórmero *E-s-trans-E* se observó en las estructuras cristalinas de los 1,4-diciclohexil-1,4-diaza-1,3-butadieno²⁵, 1,4-di-*t*-butil-1,4-diaza-1,3-butadieno²⁶ y 1,4-di-*i*-propil-1,4-diaza-1,3-butadieno²⁷, Figura 5. Sin embargo no se ha logrado obtener la estructura cristalina de diiminas protonadas que confirmen la conformación *E-s-cis-E*.

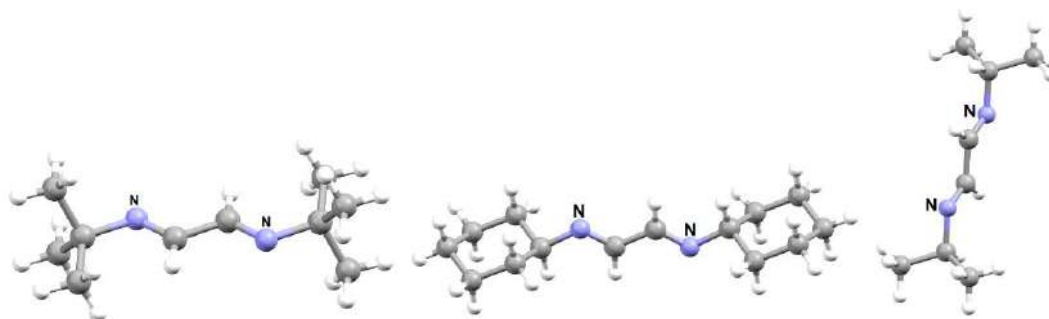
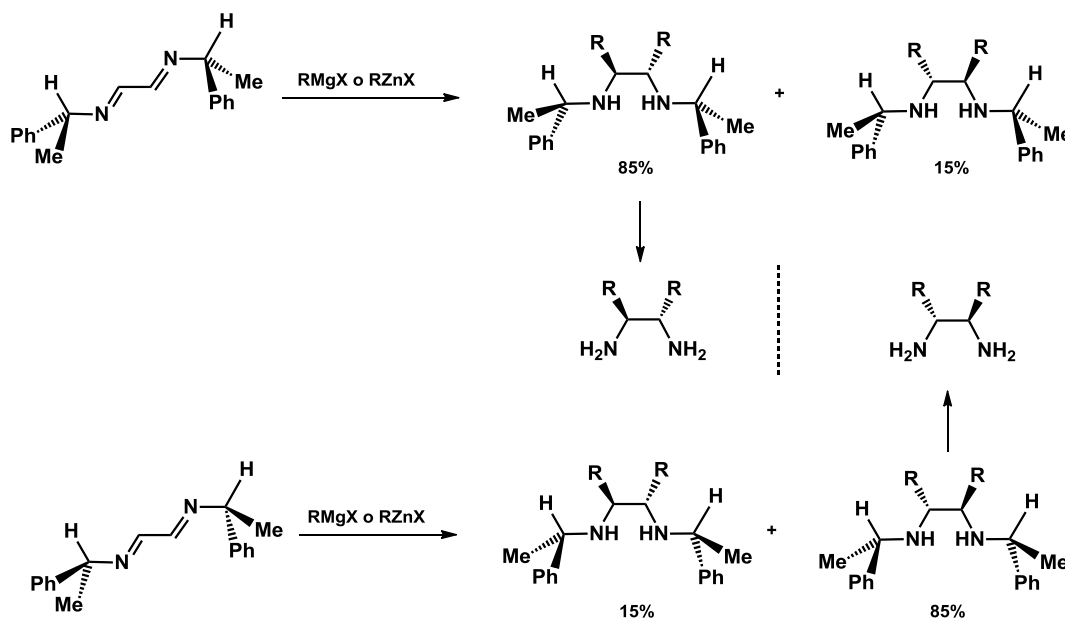


Figura 5. Estructuras de rayos X de N,N'-diciclohexil-, N,N'-di-t-butil- y N,N'-di-isopropil-1,4-diazabutadienos²⁵⁻²⁷.

El diazabutadieno derivado de la α -metilbencilamina se ha usado como intermediario en la preparación enantioselectiva de diaminas por alquilación de los carbonos imínicos con compuestos organometálicos¹², Esquema 12. La inducción asimétrica ocurre por la coordinación inicial de la diimina al átomo metálico (efecto quelato Cram)²⁸.



Esquema 12. Obtención enantioselectiva de etilendiaminas quirales

Para sintetizar diaminas con fuerte efecto estérico se han usado sustituyentes aromáticos²⁹, Figura 7. Estos efectos estéricos son importantes para estabilizar compuestos de coordinación u organometálicos.

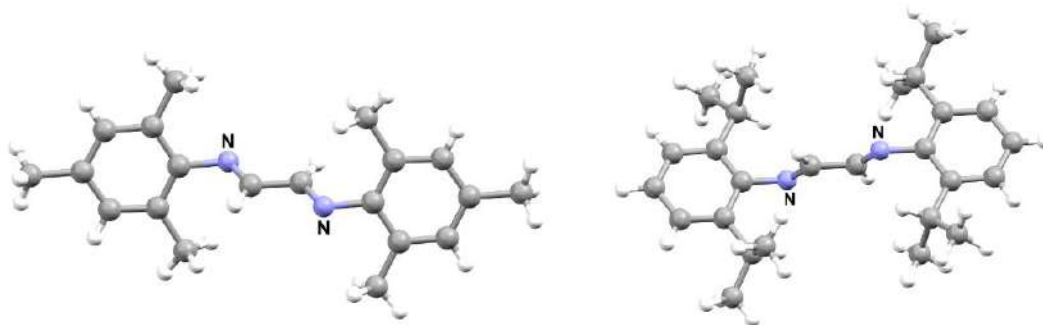


Figura 6. Diiminas con sustituyentes aromáticos N,N'-bis-(trimetilfenil)-1,4-diazabutadieno y N,N'-bis-(diisopropilfenil)-1,4-diazabutadieno²⁹.

2.3. Interacciones débiles.

Las interacciones no covalentes como los enlaces de halógenos actualmente juegan un papel clave en la química supramolecular, la ingeniería cristalina y la ciencia de nuevos materiales⁹. En este tipo de enlace o interacción, los aceptores comúnmente vistos son pares de electrones libres de átomos como nitrógeno y oxígeno, aniones (haluros, oxianiones, etc) y sistemas π (anillos aromáticos, triples y dobles enlace).

Así mismo, el átomo de cloro es un sitio coordinante por sus pares de electrones libres que puede formar enlaces débiles y estabilizar las moléculas en el estado sólido si hay protones ácidos o átomos metálicos. Existen pocos ejemplos en la literatura en los que el átomo de cloro funciona como un sitio de coordinación fuerte, pero existen muchos otros en los que el cloro es un sitio de coordinación cooperativo⁹, Figura 7.

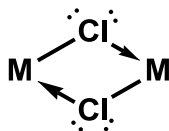
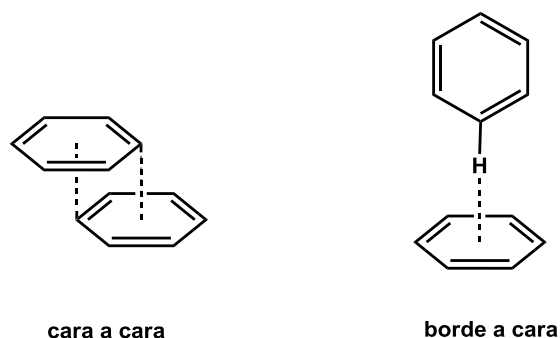


Figura 7. Un ejemplo de coordinación del cloro a centros metálicos

Dos de las diiminas estudiadas en este trabajo contienen grupos aromáticos. El interés de la presencia de grupos fenilos es que confieren mayor rigidez a las moléculas. Además pueden generar interacciones de tipo π por apilamiento (cara a cara) o por enlaces C-H $\cdots\pi$ (borde a cara)⁹, Figura 8.

Figura 8. Tipos de interacciones aromáticas π .

En esta investigación se planeó analizar las posibles interacciones débiles que promovieran la cristalización y/o la estabilización de las estructuras en los nuevos compuestos.

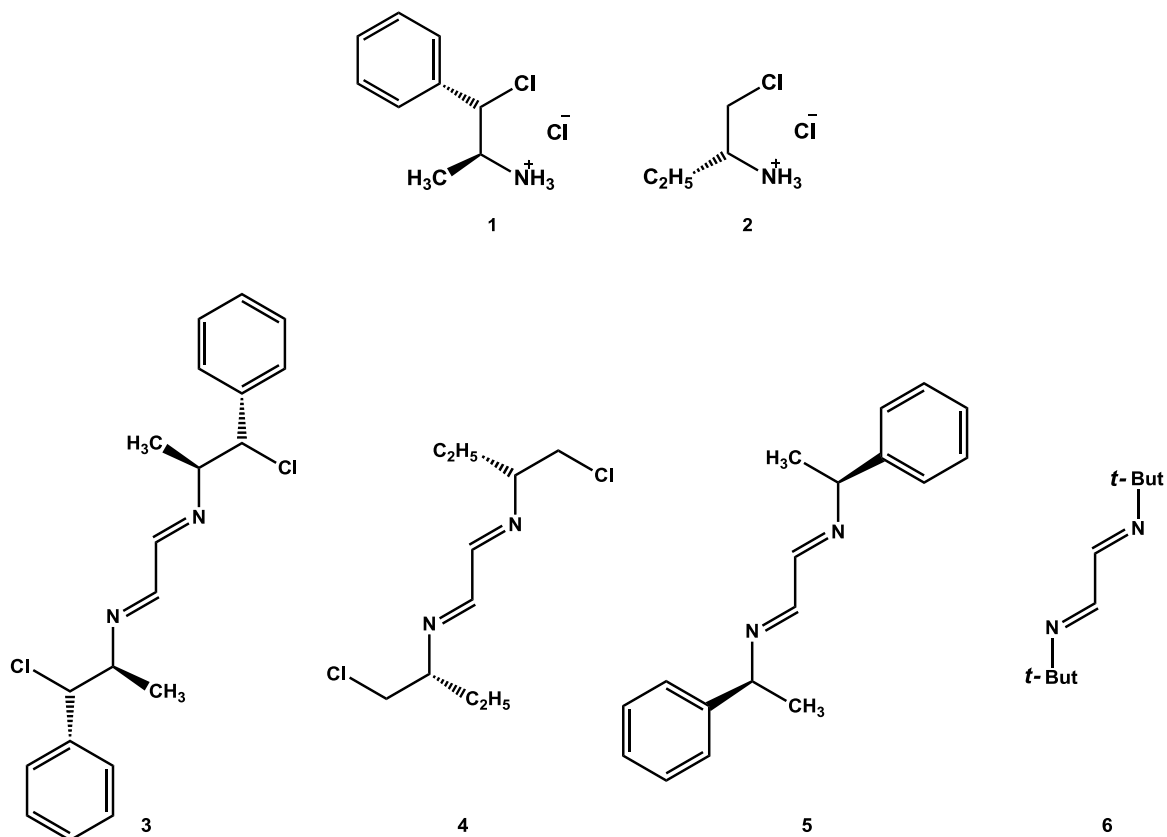
En este capítulo se describirá la síntesis y estructura de nuevos diazabutadienos. Se planteó el interés de adicionar a las diiminas, grupos que establecieran interacciones débiles intra- o intermoleculares del tipo enlace de hidrógeno, interacciones de halogeno o contactos π ⁹

En la investigación se incluyó a la *t*-butildiimina que tiene un sustituyente terciario, con el interés de comparar su comportamiento con el de las β -cloroetildiiminas y la bencildiimina que tienen sustituyentes secundarios y un grupo fenilo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

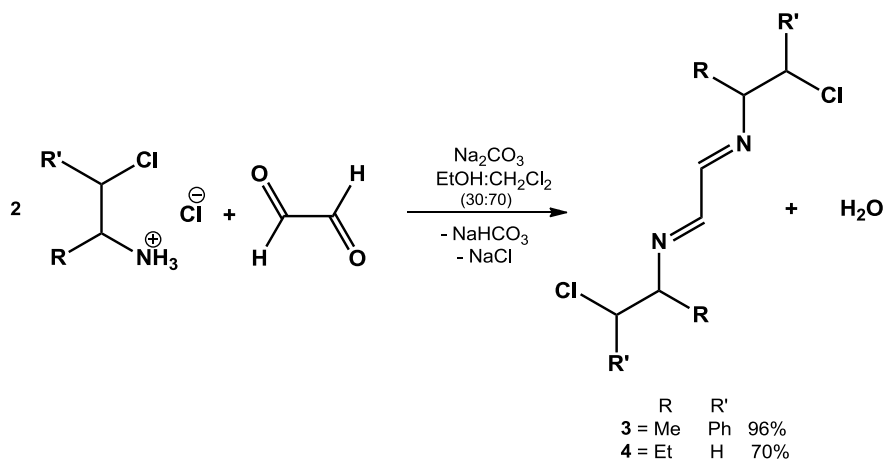
3.1. Síntesis y caracterización.

En este capítulo se reporta la síntesis y caracterización de los clorhidratos de (1*S*,2*S*)-1-cloro-1-fenilpropan-2-amonio (**1**) y (*R*)-1-clorobutan-2-amonio (**2**), cuatro diimininas, dos *N,N'*- β -cloroetildiimininas, las *N,N'*-di[(1*S*,2*S*)-2-cloro-1-metil-2-feniletil]-1,4-diazabutadieno (**3**) y *N,N'*-Di[(*R*)-1'-(2'-clorobutil)]-1,4-diazabutadieno (**4**) y dos *N,N'*-alquildiimininas, las *N,N'*-di-[(*S*)-metilbencil]-1,4-diazabutadieno (**5**) y *N,N'*-di-tertbutil-1,4-diazabutadieno (**6**). De ellos, los compuestos **2-4** son nuevos y se caracterizaron por espectroscopía de IR, espectrometría de masas TOF y por RMN de ^1H y ^{13}C y por difracción de rayos X de monocristal. También se sintetizaron dos *N,N'*-dialquil-1,4-diazabutadienos (**5** y **6**). Se presenta un estudio de las estructuras optimizadas de **3-6** calculadas por la teoría de funcionales de la densidad (DFT)



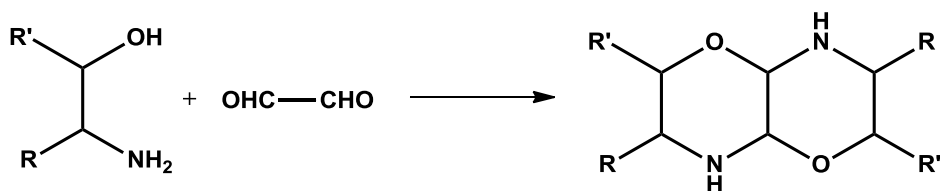
Las condiciones descritas en la literatura para la obtención de diiminas²¹ consisten en que a una solución de amina primaria se le adiciona una solución de glicoxal al 40 %, en una relación estequiométrica (2:1) de amina:glicoxal. También se han reportado la adición de algún compuesto desecante como sulfato de magnesio, para eliminar el agua que se genera y evitar la reacción de hidrólisis.

Las mejores síntesis de N,N'-β-cloroetildiiminas **3** (96%) y **4** (70%) se hicieron usando los clorhidratos de cloroetilaminas y una solución acuosa de glicoxal (40%) en presencia de carbonato de sodio y como disolvente EtOH:CH₂Cl₂ (30:70), Esquema 13.



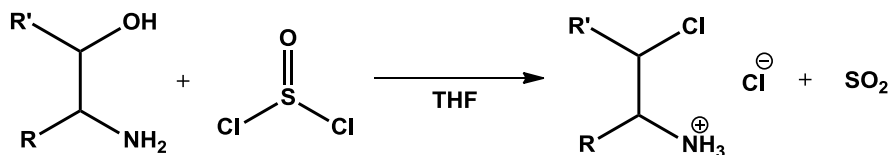
Esquema 13. Condiciones de síntesis de diazabutadienos **3** y **4**.

Para sintetizar las diiminas **3** y **4** fue necesario preparar los clorhidratos de las cloraminas **1** y **2** a partir del 2-amino-1-fenilpropanol y del 2-aminobutanol. Lo anterior se basa en que la ruta de síntesis de diiminas cloradas no puede iniciarse con la condensación de las etanolaminas y posteriormente hacer la cloración. La razón es que las etanolaminas reaccionan con el glicoxal para dar compuestos cíclicos de tipo oxazino-oxazina³⁰, Esquema 14.



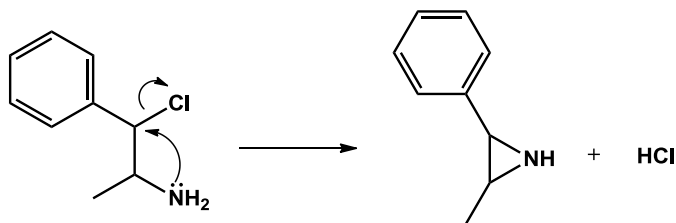
Esquema 14. Reacción de etanolamina con glioxal

Por lo tanto, es necesario primero intercambiar el grupo hidroxilo por cloro antes de generar la diimina. La cloración de las etanolaminas es una reacción de sustitución que se hace con cloruro de tionilo a baja temperatura en THF³¹, Esquema 15.



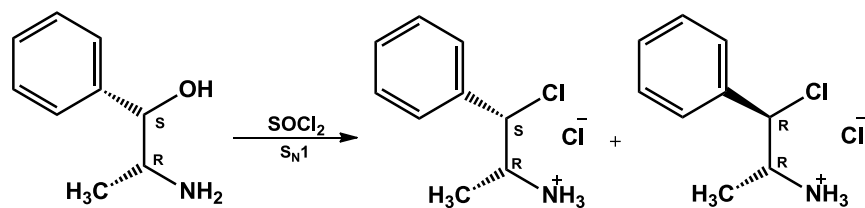
Esquema 15. Obtención de clorhidrato de cloroetilamina.

Además, es necesario que la amina esté protonada para evitar que forme la aziridina. La ciclación de la cloroetilamina se da espontáneamente por una reacción de eliminación promovida por el ataque nucleofílico del par libre de la amina, Esquema 16.

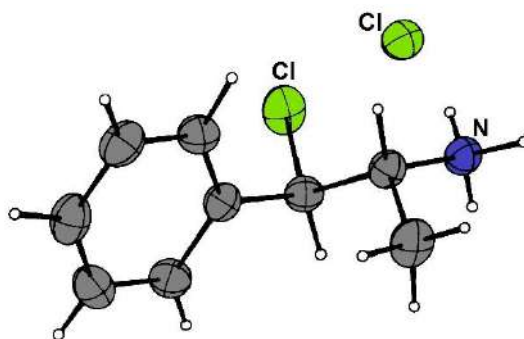


Esquema 16. Formación de aziridina por ataque intramolecular del par libre de la amina.

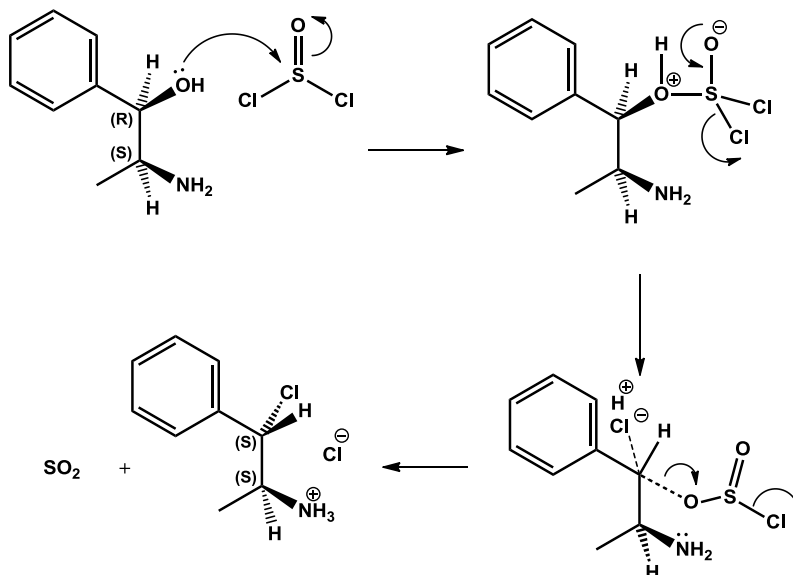
Cuando se usan compuestos enantioméricamente puros es importante que la cloración ocurra estereoselectivamente, es decir que se conserve la configuración de C1 o que se invierta totalmente para evitar la formación de isómeros y su separación. El 2-amino-1-fenilpropanol tiene dos centros estereogénicos, la configuración de uno de ellos no cambia durante la reacción y se toma como referencia para analizar la estereoquímica de la reacción. Si hay inversión total de configuración (mecanismo S_N2) se genera un solo compuesto, si hay racemización (mecanismo S_N1) se generan diastereómeros los cuales pueden ser identificados por RMN, Esquema 17.

Esquema 17. Diastereómeros generados por mecanismo S_N1 .

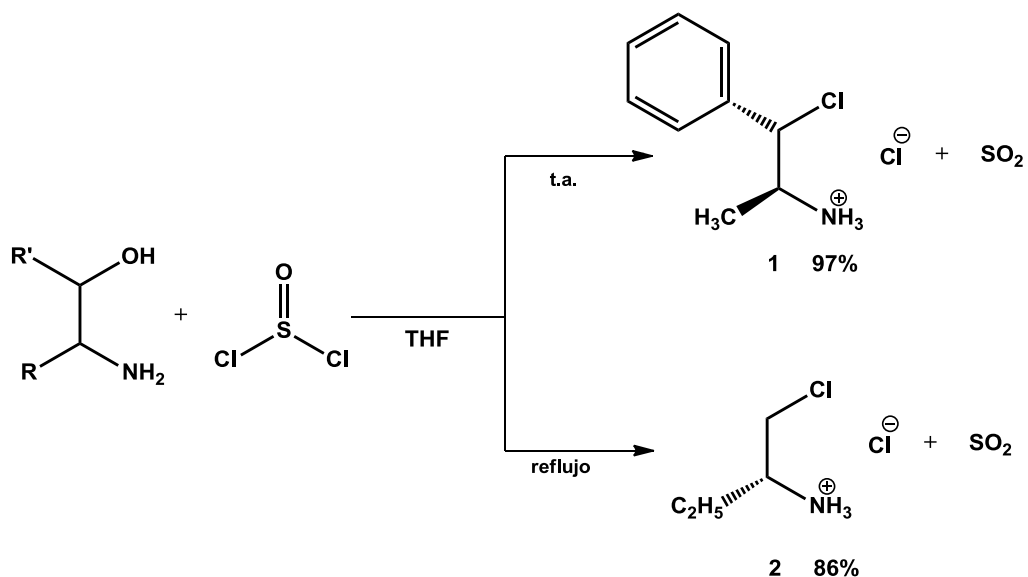
La reacción de cloración con cloruro de tionilo para la obtención de los clorhidratos de cloroetilaminas procede con la inversión total de la configuración. La estereoquímica se verificó por la estructura de rayos-X del clorhidrato de (1R,2R)-1-cloro-1-fenilpropan-2-amonio³¹, Figura 9.

Figura 9. Clorhidrato de (1R,2R)-1-cloro-1-fenilpropan-2-amonio³¹.

Para explicar la cloración de etanolaminas se propone el mecanismo a través de una sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2), Esquema 18.

Esquema 18. Mecanismo propuesto vía S_N2 para la cloración de etanolaminas

La cloración de la etanolamina y la formación de los clorhidratos se llevó a cabo con SOCl_2 a baja temperatura ($0\text{ }^\circ\text{C}$). Una vez que se adicionó el reactivo halogenante, la reacción del 2-amino-1-fenilpropanol se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por cuatro horas y la del 2-aminobutanol requirió de reflujo de THF por doce horas, Esquema 19.



Esquema 19. Condiciones de cloración de etanolaminas

Una vez que se obtuvieron los clorhidratos de cloroetilaminas se procedió a sintetizar las diiminas β -cloradas por el método descrito, Esquema 13.

El N,N'- α -metilbencil-1,4-diazabutadieno **7** se sintetizó haciendo reaccionar la α -metilbencilamina con una solución de glioxal en cloruro de metileno durante 4 horas a temperatura ambiente¹². El N,N'-*t*-butil-1,4-diazabutadieno **8** se sintetizó siguiendo el método reportado²⁶: a una solución acuosa de *t*-butilamina se adicionó la solución de glioxal a 0 °C, y se agitó por 30 minutos. El sólido obtenido se purificó por sublimación en vacío.

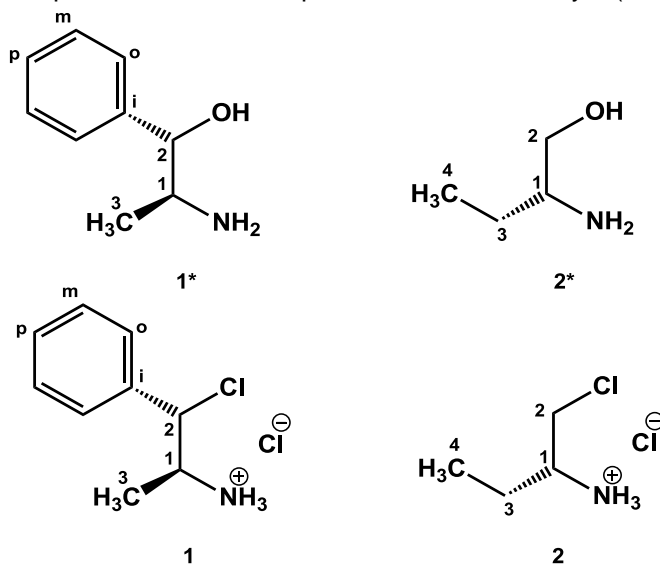
3.1.1. Caracterización de clorhidratos de cloroetilaminas (1 y 2).

Los espectros de IR de los clorhidratos de cloroetilaminas proporcionaron información de los enlaces N-H, C-N y C-Cl, Tabla 2.

Tabla 2. Datos de IR de los clorhidratos **1** y **2**

	$\nu_{\max} (\text{N—H}) \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\max} (\text{C—N}) \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\max} (\text{C—Cl}) \text{cm}^{-1}$
1	3424	1520	716
2	3047	1511	744

Los espectros de RMN de ^{13}C y de ^1H confirmaron la estructura. La asignación inequívoca de las señales de los espectros de ^{13}C se logró con experimentos APT, en la tabla 3 se muestran los desplazamientos de ^{13}C de los clorhidratos **1** y **2** comparando con las etanolaminas(**1*** y **2***)³² de partida.

Tabla 3. Desplazamientos de ^{13}C para los clorhidratos **1** y **2** (D_2O , δ ppm)

	C1	C2	C3	C4	<i>Ci</i>	<i>Co</i>	<i>Cm</i>	<i>Cp</i>
1*	52.1	77.6	18.2		141.7	126.6	128.1	127.4
2*	54.5	66.0	26.8	10.6				
1	53.6	64.4	16.2		137.1	129.6	127.9	130.0
2	53.7	44.4	23.3	9.0				

El desplazamiento que refleja el cambio de grupo funcional es el asignado como C2, se observa un cambio en su desplazamiento a frecuencias bajas por la sustitución del grupo OH por el átomo de cloro.

La asignación de las señales de ^1H de los compuestos se logró por experimentos en dos dimensiones de correlación heteronuclear (HETCOR) y homonuclear (COSY). En la tabla 4 se muestran los desplazamientos de ^1H para los protones alifáticos de los clorhidratos **1** y **2** así como de las etanolaminas de partida³².

Tabla 4. Desplazamientos de ^1H para los clorhidratos **1** y **2** (D_2O , δ ppm).

	H1	H2	H3	H4
1*	3.06	4.43	0.92	
2*	2.73	3.41	1.37	0.94
1	3.82	4.97	1.05	-
2	3.57	3.87	1.77	0.99

Del clorhidrato **2** se obtuvieron los cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal. El clorhidrato cristaliza en un sistema tetragonal en un grupo espacial $I4$ con ocho moléculas en la celda unitaria, Figura 10.

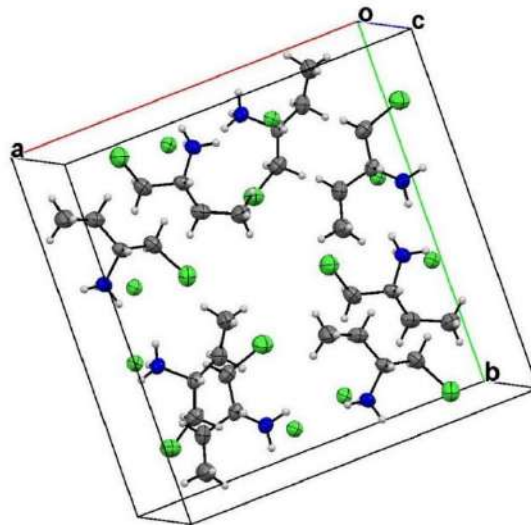


Figura 10. Celda unitaria del clorhidrato **2**

La longitud del enlace N1-C2 es de 1.496(2) Å característico de enlaces sencillos en sales de amonio. La longitud del enlace Cl1-C1 es la esperada de 1.785() Å, Figura 11.

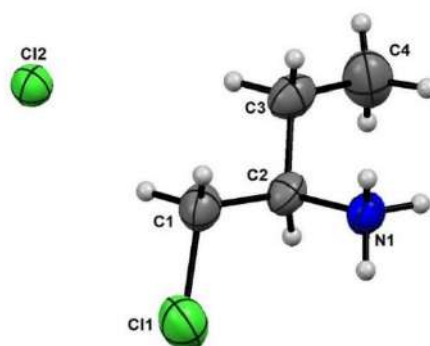


Figura 11. Estructura cristalina del clorhidrato de 1-clorobutan-2-amonio

Se encontraron interacciones entre el cloruro y protones del amonio así como de algunos hidrógenos de carbonos, Figura 12.

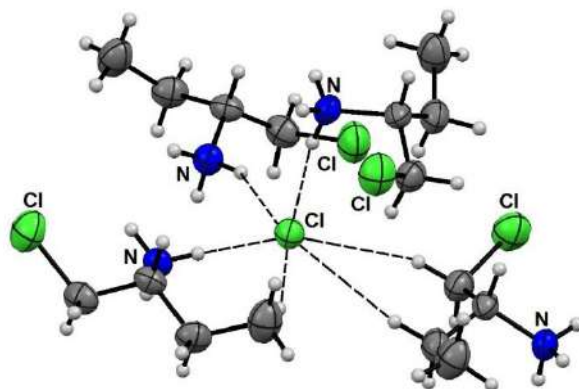


Figura 12. Puentes de hidrógeno H...Cl encontrados en el clorhidrato **2**.

El cloruro forma seis enlaces de hidrógeno, con tres protones CH (distancias CH...Cl 3.05, 2.89 y 2.90 Å); dos con el NH de dos moléculas (NH...Cl distancias de 2.37 y 2.35 Å), los cinco enlaces de hidrógeno están casi en el mismo plano (figura 12). El par iónico forma una disposición macromolecular plana por enlaces de hidrógeno Cl...H, Figura 13. Los planos están conectados entre sí perpendicularmente por un fuerte enlace NH...Cl (2,28 Å). Es interesante encontrar que el átomo de cloro CH₂-Cl no tiene ninguna interacción con otros protones.

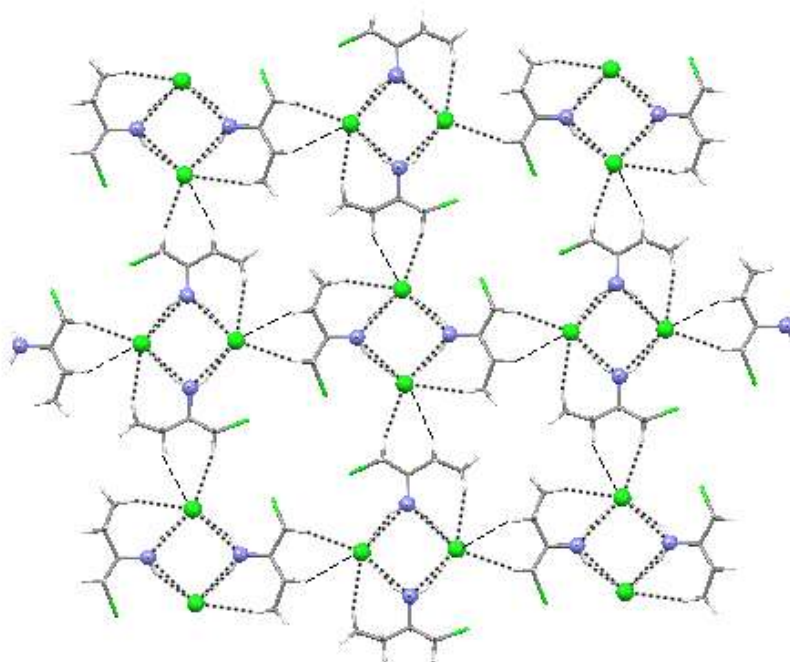


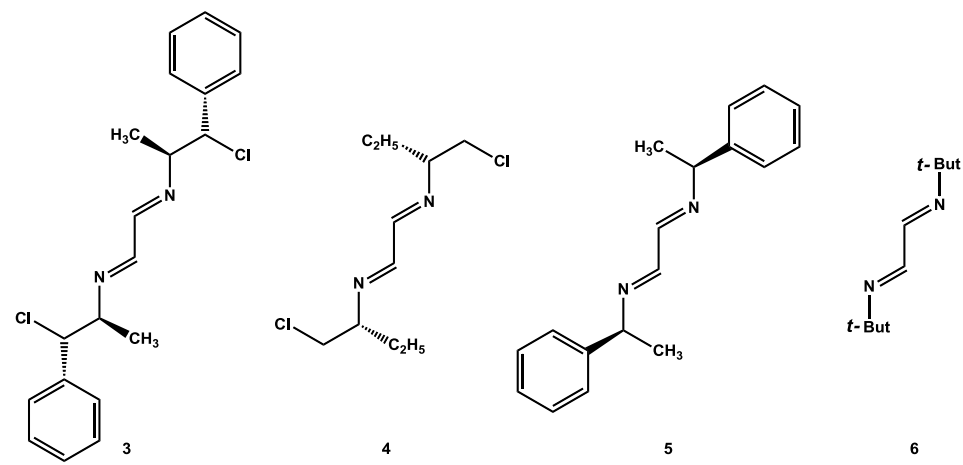
Figura 13. Red formada a lo largo de las interacciones de H...Cl en el clorhidrato **2**.

3.1.2. Caracterización de N,N'-β-cloroetildiiminas (3 y 4) y N,N'-alquildiiminas (5 y 6).

En la literatura se reporta que las bandas en los espectros de IR para el doble enlace C=N aparecen en $\sim 1690\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ y para el enlace sencillo C-N entre $1342\text{-}1266\text{ cm}^{-1}$. Mientras que el enlace C=O del glioxal³² da una banda en 1636 cm^{-1} . Además para los N,N'-dialquil-1,4-diazabutadienos se reporta que las bandas de los enlaces C=N se encuentran entre $1625\text{ y }1635\text{ cm}^{-1}$.

En los espectros de IR de los compuestos **3-6** se encontraron bandas en la región de $1631\text{-}1633\text{ y }1661\text{-}1678$ que se asignaron a los enlaces C=N, Tabla 3.

Tabla 5. Datos de IR de las diiminas **3-6**



	$\nu_{\max}(\text{C}=\text{N})\text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\max}(\text{C}=\text{N})\text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\max}(\text{C}-\text{N})\text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\max}(\text{C}-\text{Cl})\text{ cm}^{-1}$
3		1632.7		736.5
4	1669.2	1631.4	1241.0	739.1
5	1660.6	*	*	-
6	1678.2	1630.7	1212.4	-

*Las bandas se encuentran traslapadas

La estructura de los compuestos se dedujo de los datos de los espectros de RMN. La asignación se confirmó por experimentos APT y experimentos de correlación en dos dimensiones, COSY y HETCOR.

La simetría C2 de las diiminas conduce a la observación de la mitad de las señales esperadas para la molécula, Figura 14.

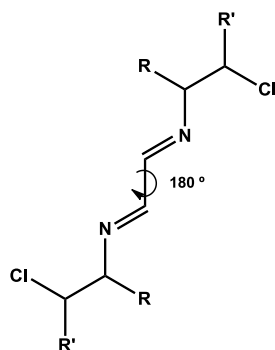
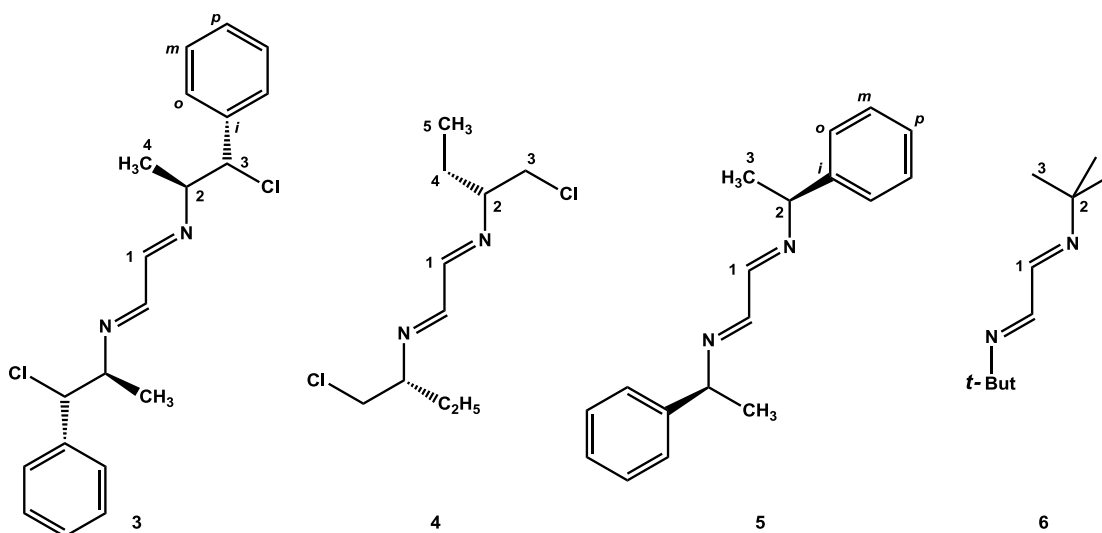


Figura 14. Eje C2, perpendicular al plano del papel en las diiminas

En la tabla 6 se muestran los desplazamientos de ^{13}C confirmados por experimentos APT para las cuatro diiminas sintetizadas.

Tabla 6. Desplazamientos de ^{13}C de diiminas **3-6** (CDCl_3 , δ ppm)

	C1	C2	C3	C4	C5	C_i	C_o	C_m	C_p
3	162.3	72.3	67.5	20.1		138.9	128.7	127.9	128.7
4	162.5	73.6	47.5	26.5	10.5				
5	160.7	69.7	24.1			143.8	128.8	126.8	127.5
6	157.6	57.9	29.1						

La señal que confirma la formación de los diazabutadienos es la del carbono imínico (C1) que se encuentra a frecuencias altas, entre 157-162 ppm. Los carbonos C2 (C-N) aparecen en el rango esperado de 57.9-73.6 ppm.

En la tabla 7 se muestran los desplazamientos de ^1H para los protones alifáticos de las cuatro diiminas.

Tabla 7. Desplazamientos de ^1H de diiminas **3-6** (CDCl_3 , δ ppm)

	H1	H2	H3	H4	H5	H aromáticos	
3	8.08	3.78	4.92	1.05		7.36	
4	7.89	3.23	3.67	3.57	1.77	1.60	0.84
5	8.17	4.60	1.63			7.20–7.40	
6	7.78		1.10				

Las señales de los protones imínicos aparecen en el rango 7.78-8.17 ppm. Estos desplazamientos indican que las diiminas en solución tienen la conformación *E-s-trans-E*, ya que se encuentran a frecuencias altas por la cercanía del par de electrones libres del nitrógeno. Como se describió en la introducción la conformación *E-s-trans-E* sería la más estable para las diiminas.

El estudio estructural en el estado sólido por difracción de rayos-X confirmara la conformación. Además, los cálculos por la teoría de funcionales de la densidad (DFT) darán información sobre la energía de las diferentes conformaciones y de la distribución de la densidad electrónica en ellas.

3.2. Análisis estructural por difracción de rayos-X de monocristal.

Se obtuvieron los cristales adecuados de las diiminas β -cloradas para su estudio por difracción de rayos-X de monocristal.

3.2.1. N,N'-bis-(1-cloro-1-fenil-propil)-diazabutadieno (**3**).

De la diimina **3** se sintetizaron por separado dos enantiómeros [(1R,2R) y (1S,2S)] y también el derivado usando el clorhidrato racémico. Los cristales en todos los casos se obtuvieron de una mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$. Los datos cristalográficos se encuentran en el apéndice A. En el caso de las diiminas ópticamente puras **3** (R,R o S,S)

la configuración se confirmó por el índice de Flack. Debido a que el arreglo cristalino es igual en los dos enantiómeros, se describirá únicamente la diimina con configuración S,S.

El diazabutadieno **3** cristalizó en un sistema monoclinico en un grupo espacial $P2_1$. La unidad asimétrica contenía una molécula y la celda estaba formada por dos moléculas, orientadas perpendicularmente, Figura 15.

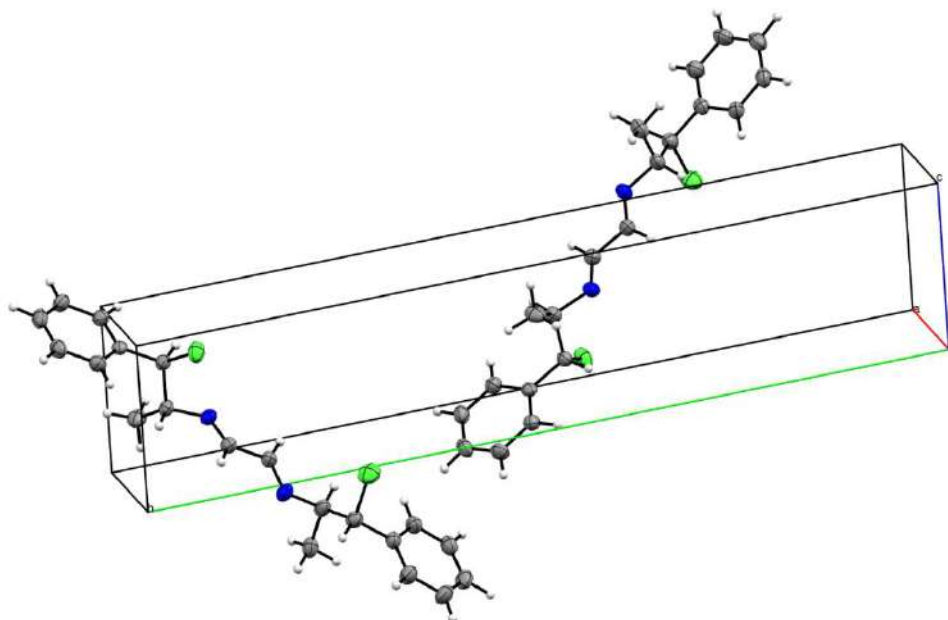


Figura 15. Celda unitaria de la diimina **3**.

El estudio en estado sólido confirmó que la estructura es simétrica. Los dos cloros se encuentran dirigidos perpendicularmente al plano formado por el sistema diazadieno hacia una de las caras del plano y los metilos en la cara opuesta, mientras que los grupos fenilos se encuentran paralelos a este plano, Figura 16.

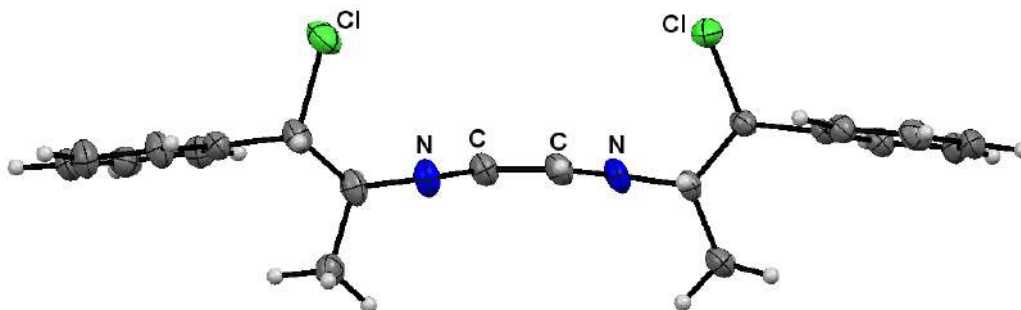


Figura 16. Estructura de rayos X de N,N'-bis-(1-cloro-1-fenil-propil)-diazabutadieno **3**.

Las longitudes de enlace en el sistema diimínico corresponden a dobles enlaces en C1-N1 y C2-N2 con longitudes de 1.270(4) y 1.266(4) Å. El enlace C1-C2 es sencillo con una longitud de 1.466(4) Å. La conformación del diazabutadieno es *E-s-trans-E* y corresponde con el que se deduce en solución, Figura 17. Se encontró que el sistema diimínico no se encuentra totalmente plano, el valor del ángulo diedro N1-C1-C2-N2 es de 166.1(3)°.

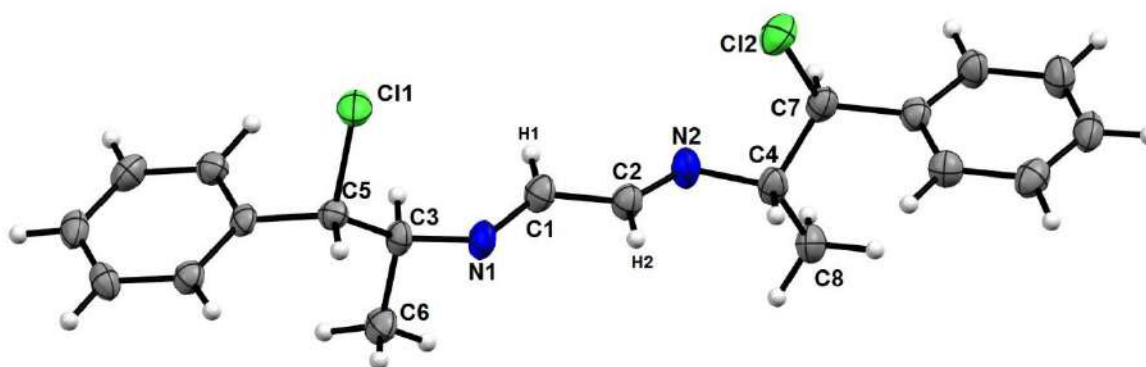


Figura 17. Conformación *E-s-trans-E* observada en la estructura cristalina.

Se observaron algunas interacciones débiles, entre ellas una interacción Cl \cdots π intermolecular³³. Se trata de una interacción no clásica⁹ entre un átomo de cloro (Cl1) y el sistema π del doble enlace C=N, la distancia entre el cloro y el centro del enlace N2=C2 (Cl \cdots π) es de 3.482 Å y el ángulo C-Cl \cdots π de 166°. También se observa una interacción de puente de hidrógeno H \cdots Cl entre uno de los hidrógenos de C8 y Cl1, la distancia de H8 \cdots Cl1 es de 2.708 Å y el ángulo C-H \cdots Cl es de 141°, Figura 14. Las interacciones del cloro son bifurcadas y cooperativas, Figura 18.

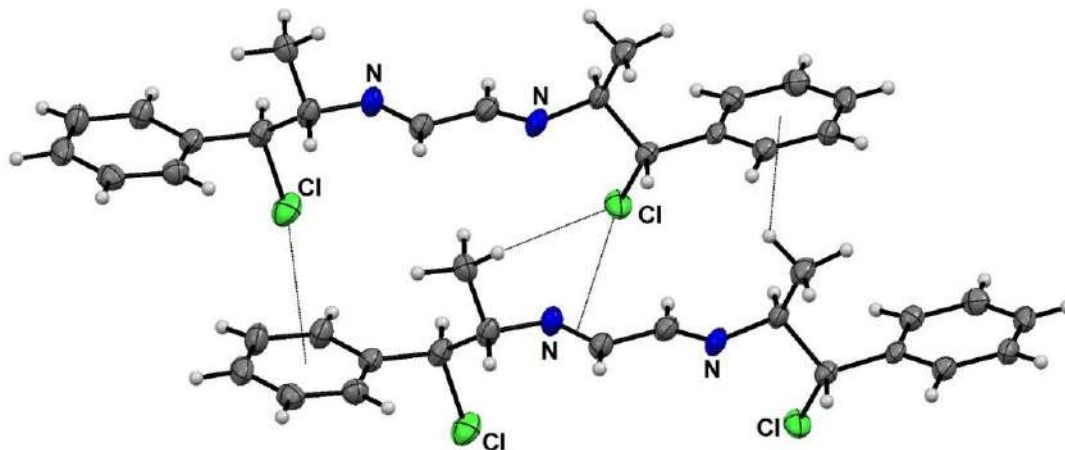


Figura 18. Interacciones Cl... π , Cl...H e H... π encontradas en la diimina **3**.

Se observó la existencia de otra interacción Cl... π del Cl2 con el fenilo de una molécula vecina, la distancia de esta interacción es de 3.781 Å y un ángulo C-Cl... π de 167°. Estas interacciones crecen a lo largo de un solo eje como se muestra a continuación, Figura 19.

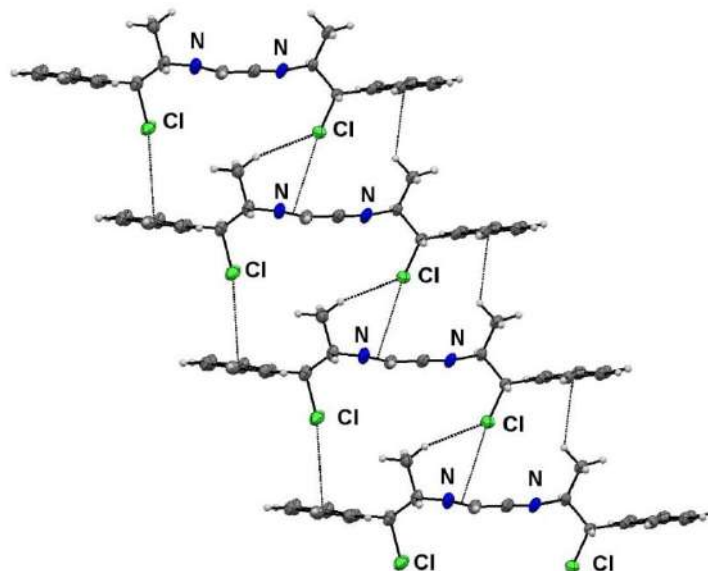


Figura 19. Las interacciones de cloro intermoleculares se extienden hacia un eje.

También existe una interacción intermolecular H... π entre un protón aromático y el sistema π de uno de los fenilos de una molécula vecina, Figura 20. La distancia H... π es de 2.851 Å y el ángulo C-H... π es de 151°. Esta interacción se da a lo largo de sistema cristalino dando un arreglo en zig-zag, Figura 21.

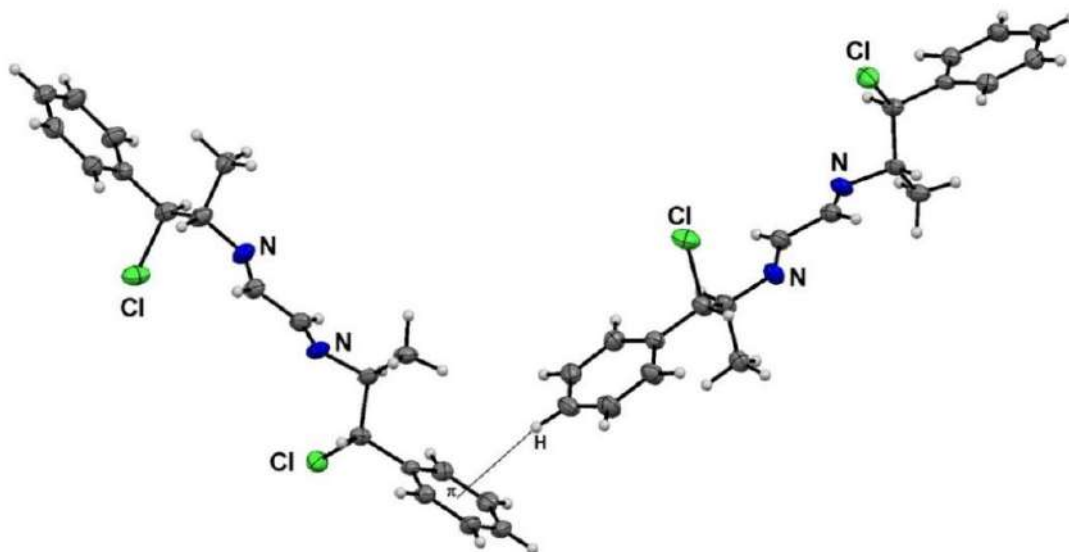


Figura 20. Interacción intermolecular $H\cdots\pi$ en la diimina **3**.

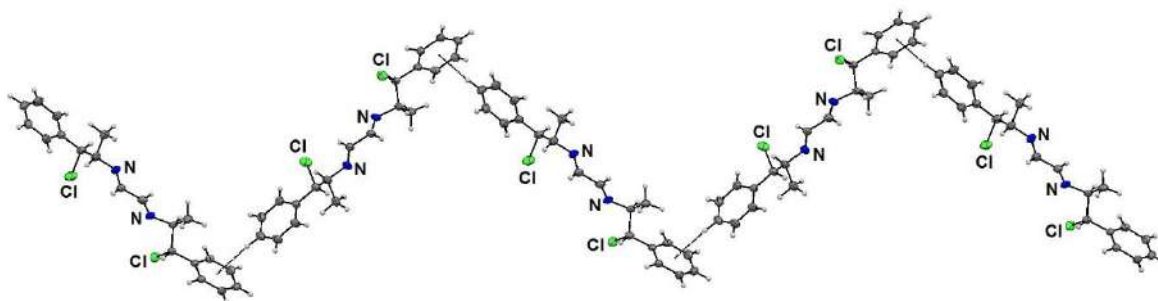
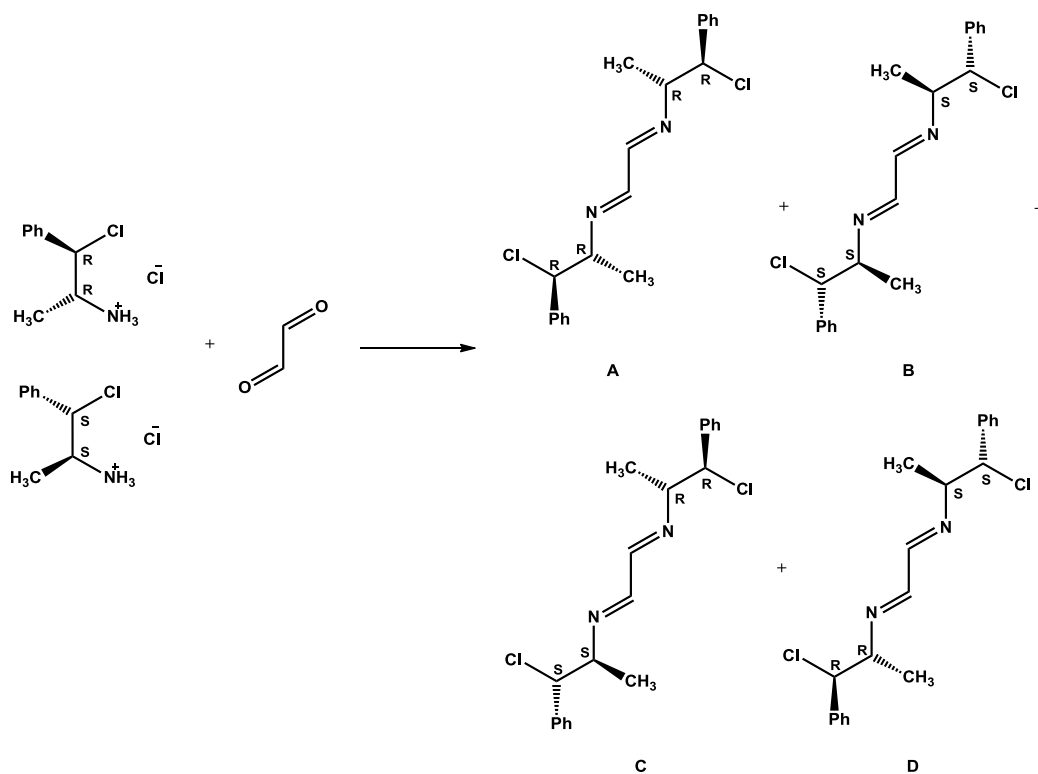


Figura 21. Arreglo en zig-zag a lo largo de las interacciones $\pi\cdots H$

Cuando se prepara la diimina a partir del clorhidrato de etanolamina racémico [(R,R) y (S,S)] se esperan cuatro isómeros como productos (A-D), Esquema 20.



Esquema 20. Productos de reacción del clorhidrato de 1-cloro-1-fenilpropan-2-amonio racémico con glioxal

Los compuestos A y B son enantiómeros, C y D son idénticos, es un compuesto mesómero que tiene una relación de diastéromero con A y B.

A partir de esta mezcla cristalizaron de manera independiente dos isómeros, el enantiómero A (R,R,R,R) y el isómero meso (R,R,S,S). A continuación se describe el estudio estructural del isómero *meso* de esta diimina.

El compuesto *meso* cristalizó de una mezcla metanol y cloruro de metileno, se obtuvieron cristales amarillos en un sistema ortorrómbico con grupo espacial P_{cab} . La unidad asimétrica comprende la mitad de la molécula, Figura 22.

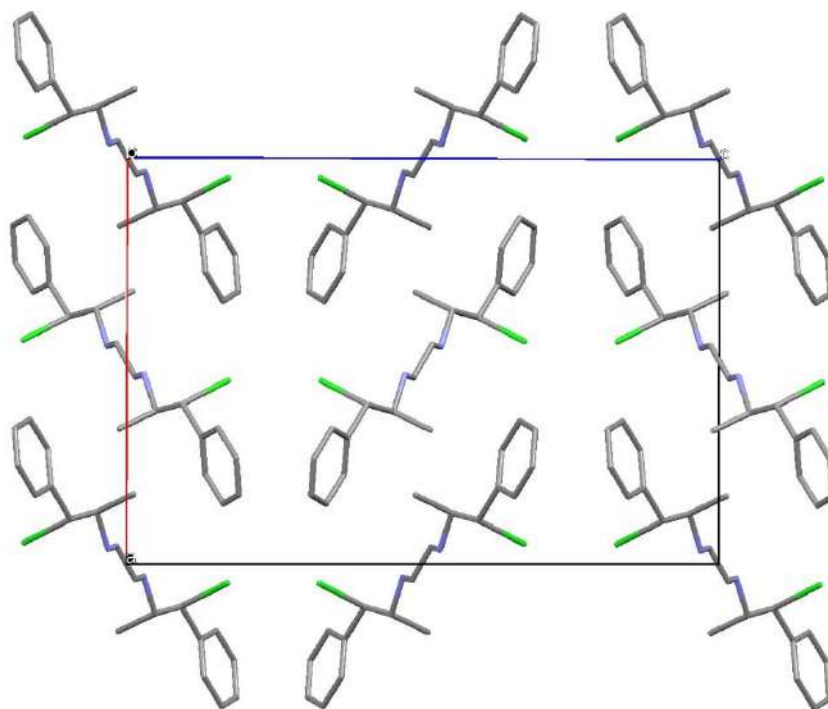


Figura 22. Celda cristalográfica del isómero *meso* de la diimina **3**.

Se observa que la conformación preferida del compuesto *meso* es también *E-s-trans-E*, la diferencia de este isómero es que los cloros y/o metilos de cada sustituyente se dirigen a caras opuestas, Figura 23.



Figura 23. Estructura de rayos-X del isómero *meso* de la diimina **3**.

Se observaron interacciones cooperativas de tipo $\text{CH}\cdots\text{N}$ intermoleculares entre nitrógeno imínico y un metilo de una molécula vecina, la distancia de esta interacción es de 2.68 Å, Figura 24.

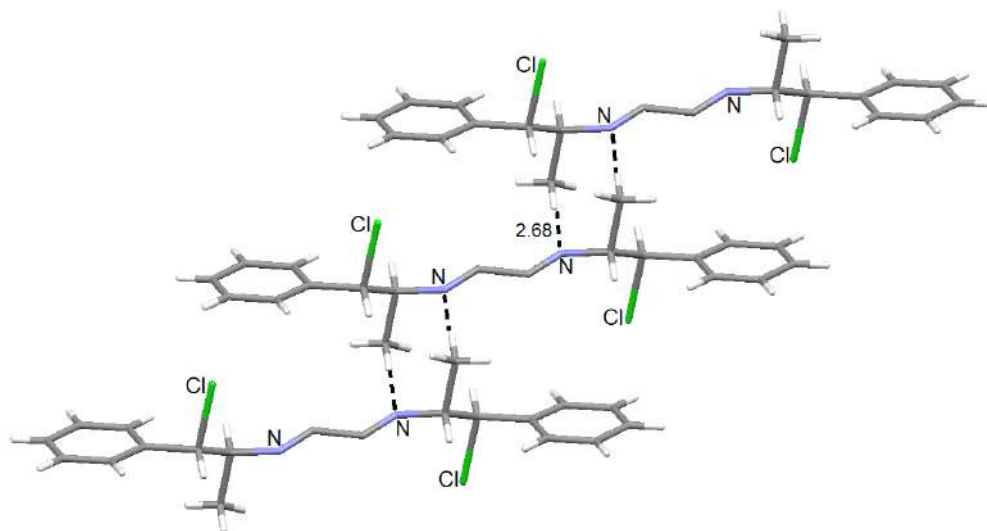
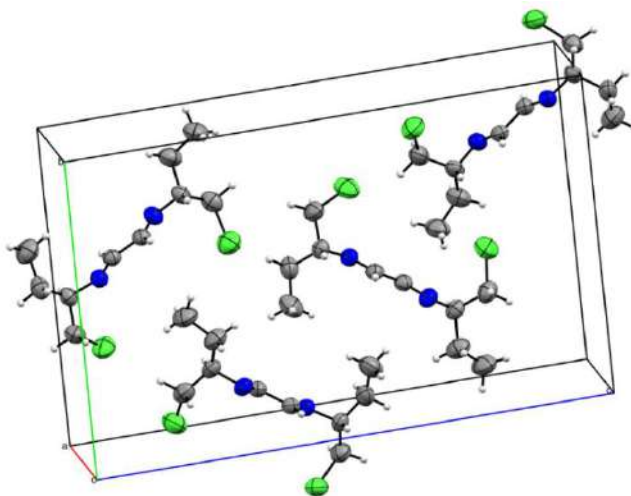


Figura 24. Interacciones intermoleculares cooperativas CH...N.

3.2.2. N,N'-di-(1R)-1-clorobutil-2-diazabutadieno (4).

La diimina **4** cristaliza de una solución de cloroformo en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial $P2_12_12_1$ y cuatro moléculas en la celda unitaria, Figura 25.

Figura 25. Celda unitaria del diazabutadieno **4**.

El diazabutadieno **4** presenta la conformación *E-s-trans-E*, los dos cloros están dirigidos hacia una de las caras del sistema diimínico. El sistema diimínico es más plano en esta

molécula que en la diimina **3**, el valor del ángulo diedro N1-C1-C2-N2 es de $178.6(3)^\circ$, Figura 26.

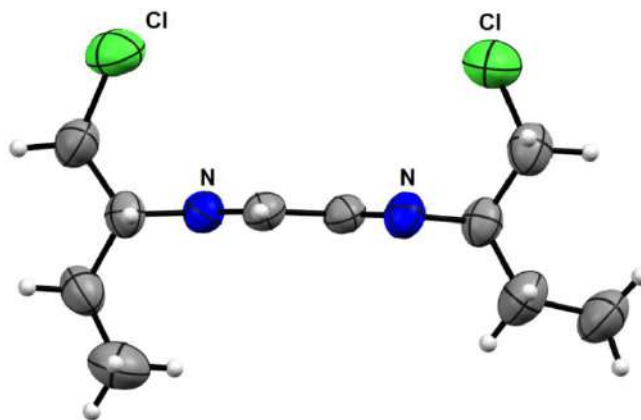


Figura 26. Planaridad en el sistema diimínico en **4**.

El sistema diazabutadieno tiene las longitudes de enlace esperadas, las de los enlaces de C1-N1 de $1.259(3) \text{ \AA}$ y C2-N2 de $1.264(4) \text{ \AA}$ corresponden a enlaces dobles C=N. El enlace C1-C2 tiene una longitud de $1.471(4) \text{ \AA}$ característico de un enlace sencillo C-C. Las longitudes de N1-C3 de $1.457(3) \text{ \AA}$ y N2-C4 $1.451(4) \text{ \AA}$ son de enlaces sencillos C-N, Figura 27.

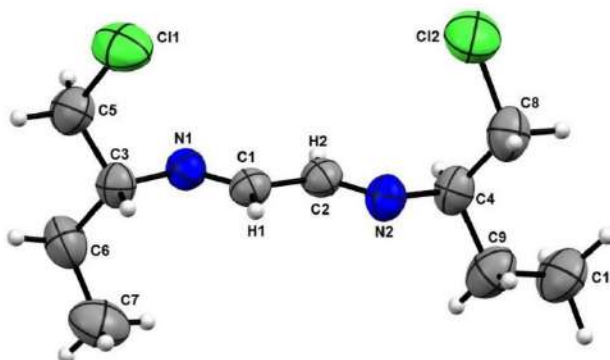


Figura 27. Conformación *E-s-trans-E* en diazabutadieno **4**.

Se encontraron interacciones débiles intermoleculares de tipo Cl...H entre tres moléculas vecinas, las distancias entre los átomos son 2.939 \AA para Cl1...H8 y 2.921 \AA para Cl2...H6, los ángulos C-H...Cl son de 143 y 150° , Figura 28.

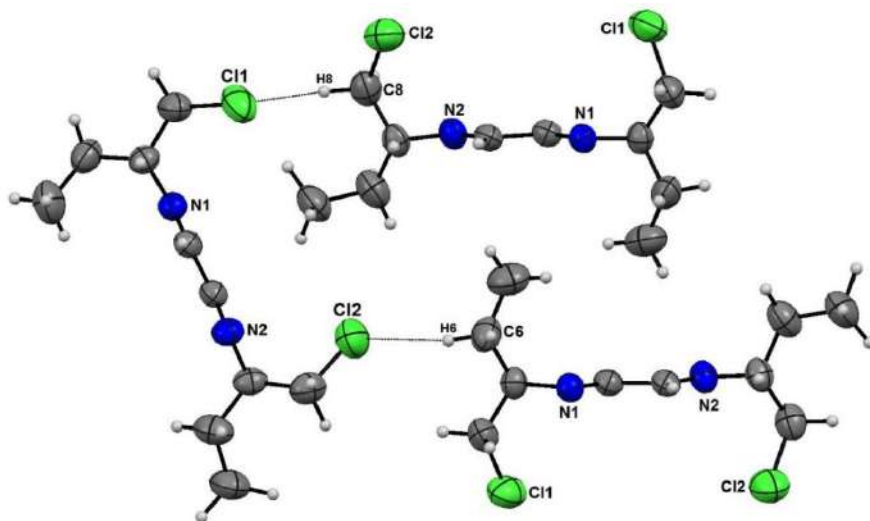


Figura 28. Interacciones intermoleculares Cl...H en la diimina **4**.

Estas interacciones forman un arreglo supramolecular helicoidal, Figura 29. La distancia entre capas es de 4.688 Å (Cl...Cl).

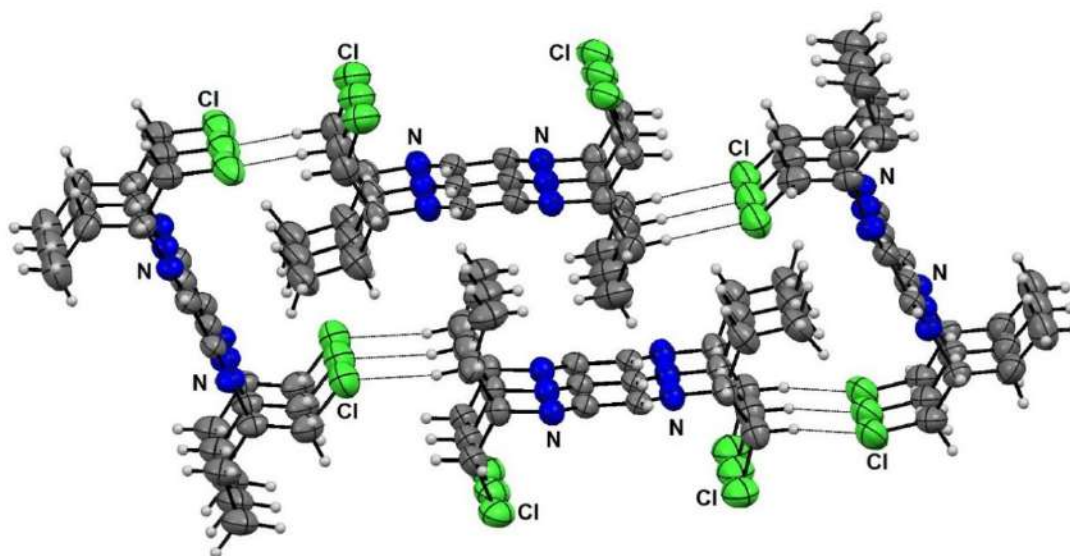


Figura 29. Arreglo supramolecular helicoidal originado por los enlaces Cl...H en la diimina **4**.

Este arreglo presenta también enlaces de hidrógeno cooperativos N...H con distancias N1...H2 de 2.965 Å y N2...H1 de 2.927 Å con ángulos C-H...N de 176 y 178°, Figura 30.

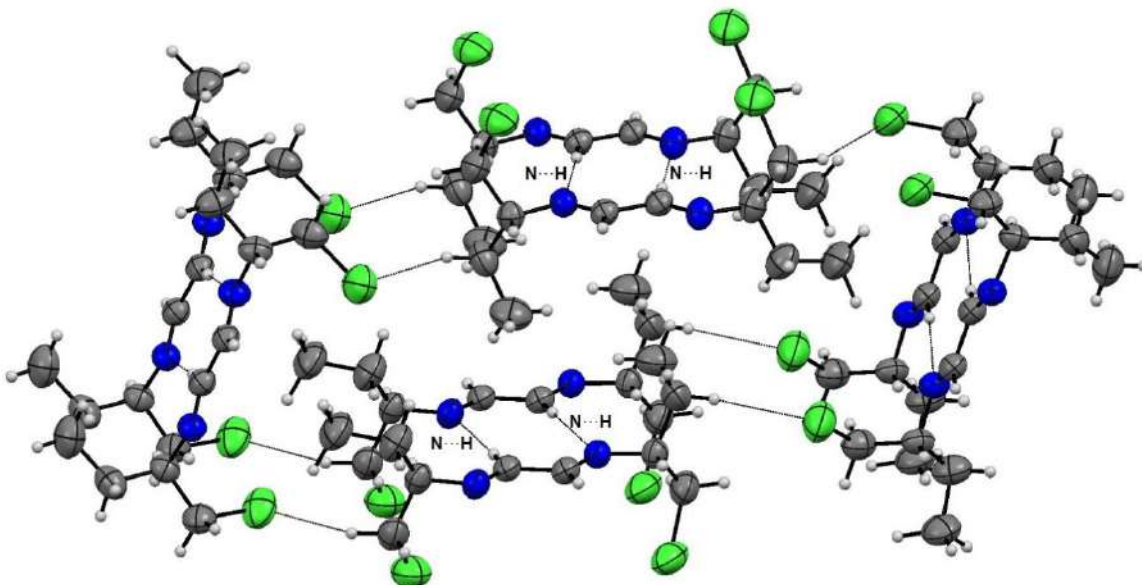


Figura 30. Interacciones intermoleculares débiles N...H

3.3. Estudio estructural por cálculos DFT.

Las estructuras de rayos-X mostraron la conformación más estable de los diazabutadienos **3** y **4**. El hecho de que los diazabutadienos pueden encontrarse en varias conformaciones motivó un estudio por cálculos DFT para conocer la energía de los diferentes isómeros.

Se encontró que la conformación de menor energía en los diferentes diazabutadienos es la misma (*E-s-trans-E*) que la encontrada en el estado sólido. En las siguientes figuras se observan las estructuras de la diimina **3** y **4**, Figura 31 y Figura 32, la superior es la estructura obtenida por difracción de rayos-X y la inferior la calculada de mínima energía.

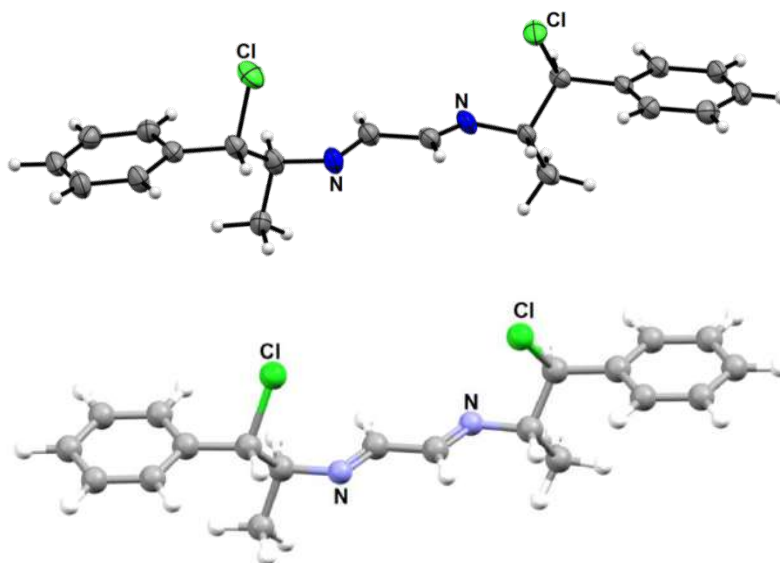


Figura 31. Estructura de rayos X (superior) y calculada (inferior) para la diimina **3**.

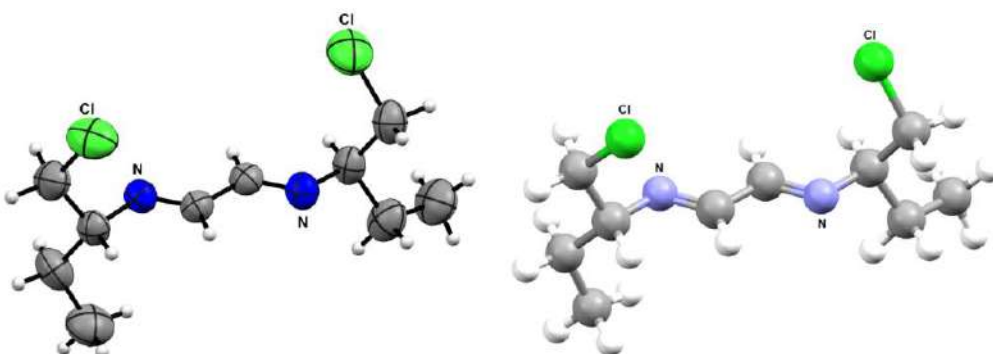


Figura 32. Estructuras de rayos X y calculada para la diimina **4**

La validación de los cálculos se comprueba sobreponiendo las estructuras, la calculada (claro) y la obtenida en la difracción de rayos X (oscuro), Figura 33.

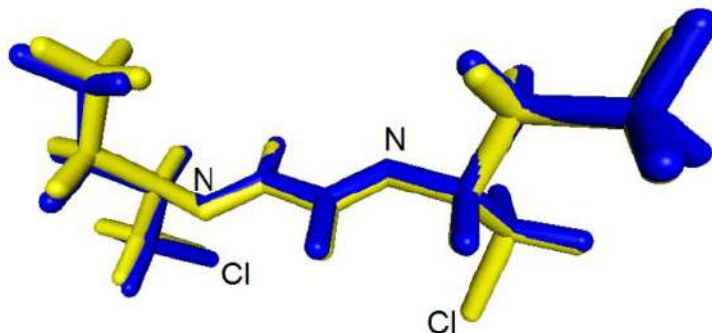


Figura 33. Estructuras calculada (amarillo) sobrepuesta a la de rayos X(azul) de la diimina 4.

De la diimina **5** se obtuvo la estructura de mínima energía, esta diimina es un líquido viscoso de la que no se tiene reportes de ningún estudio por rayos-X y fue por lo tanto conveniente obtener la estructura de mínima energía. En esta diimina se observa que su conformación preferida es *E-s-trans-E*, Figura 34.

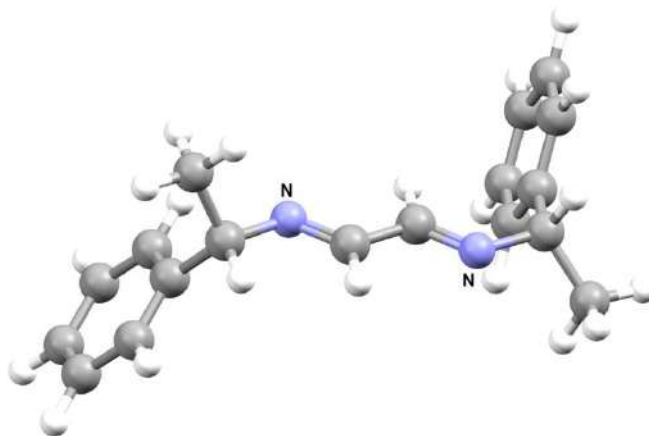


Figura 34. Estructura de mínima energía de la diimina 5.

3.3.1. Cálculo de las energías de formación por optimización de los conformeros *cis/trans* de los 1,4-diazabutadienos 3-6.

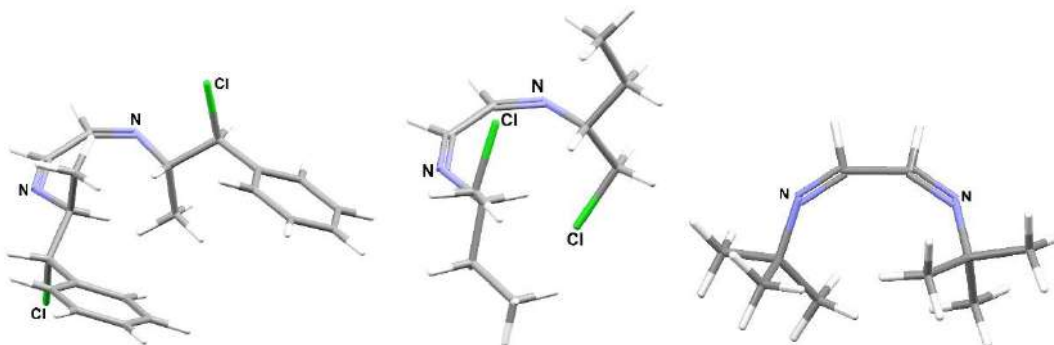
Se calcularon los diferentes isómeros para cada una de las diiminas, se tomó como energía cero a la conformación de mínima energía. En los cuatro casos, ésta correspondió a la de la conformación *E-s-trans-E*. La diferencia de energía entre cada una de las conformaciones (ΔG° kJ mol⁻¹) se describe en la tabla 8.

Tabla 8. Diferencia de energía (kJ mol^{-1}) entre los diferentes conforméros de diiminas **3-6**.

	<i>E-s-trans-E</i>	<i>E-s-trans-Z</i>	<i>Z-s-trans-Z</i>	<i>E-s-cis-E</i>	<i>E-s-cis-Z</i>	<i>Z-s-cis-Z</i>
3	0.0	20.3	44.4	25.6	75.5	91.5
4	0.0	19.0	45.6	24.4	41.2	96.2
5	0.0	14.9	37.9	27.1	35.8	--
6	0.0	39.2	70.3	30.4	53.4	179.1

Se observa que los conforméros *Z-s-cis-Z* son de muy alta energía con diferencia mayor a los 90 kJ mol^{-1} . En la diimina **5** no se logró calcular este conforméromo debido a que los cálculos no convergen por la alta energía de los efectos estéricos.

Analizando los ángulos del sistema diazabutadieno en las estructuras de las diiminas en conformación *Z-s-cis-Z* se observa que hay una apertura en los ángulos $\text{N}=\text{C}-\text{C}$ que se relaciona con el impedimento estérico. En la diimina **3** el ángulo es de 139° , en **4** de 141° y en **5** de 145.6° , Figura 35.

Figura 35. Estructura calculadas en conformación *Z-s-cis-Z* de las diimina **3**, **4** y **6**.

Las estructuras calculadas son muy cercanas a las reportadas para la 1,4-(2-isopropilfenil)-2,3,-difeníl-1,4-diazabutadieno con sustituyentes fenilos en conformación *Z-s-cis-Z*³⁴, Figura 36. La posición empalmada de los fenilos fue determinante para estabilizar esta conformación.

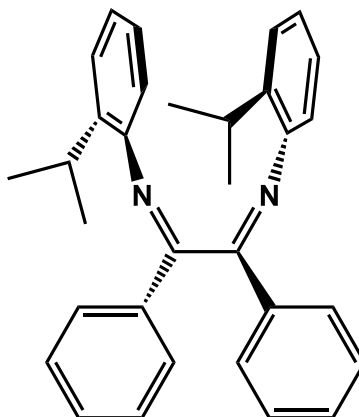


Figura 36. 1,4-(2-isopropilfenil)-2,3,-difenil-1,4-diazabutadieno³⁴.

La estructura de rayos-X de esta diimina muestra la conformación *Z-s-cis-Z*, los ángulos en el sistema diimínico $N=C-C$ son de 124.3° y el ángulo diedro $N=C-C=N$ es de 68.8° , por lo que el sistema diimínico no se encuentra en el plano, Figura 37.

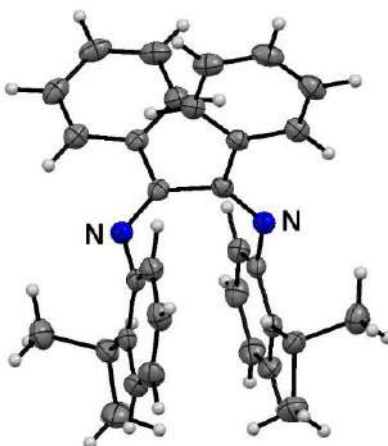
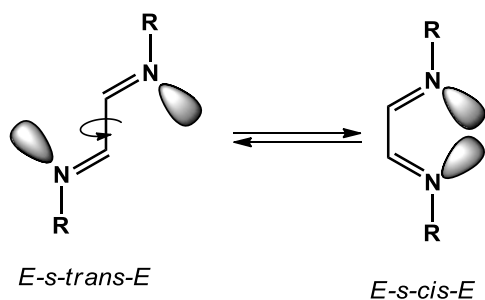


Figura 37. Conformación *Z-s-cis-Z* del 1,4-(2-isopropilfenil)-2,3,-difenil-1,4-diazabutadieno³³.

3.3.2. Cálculo de la energía conformacional para la conversión *cis/trans* en los diazabutadienos 3-6.

Como se describió en la introducción, la transformación del conformero *s-trans* al *s-cis* solo se requiere del giro del enlace sencillo $N=C-C=N$ en el sistema diimínico, Esquema 23.



Esquema 21. Giro del enlace sencillo C—C para la conversión de isómeros *s-trans* → *s-cis*.

En la figura 38 se muestran las dos conformaciones de las diiminas **3-6**.

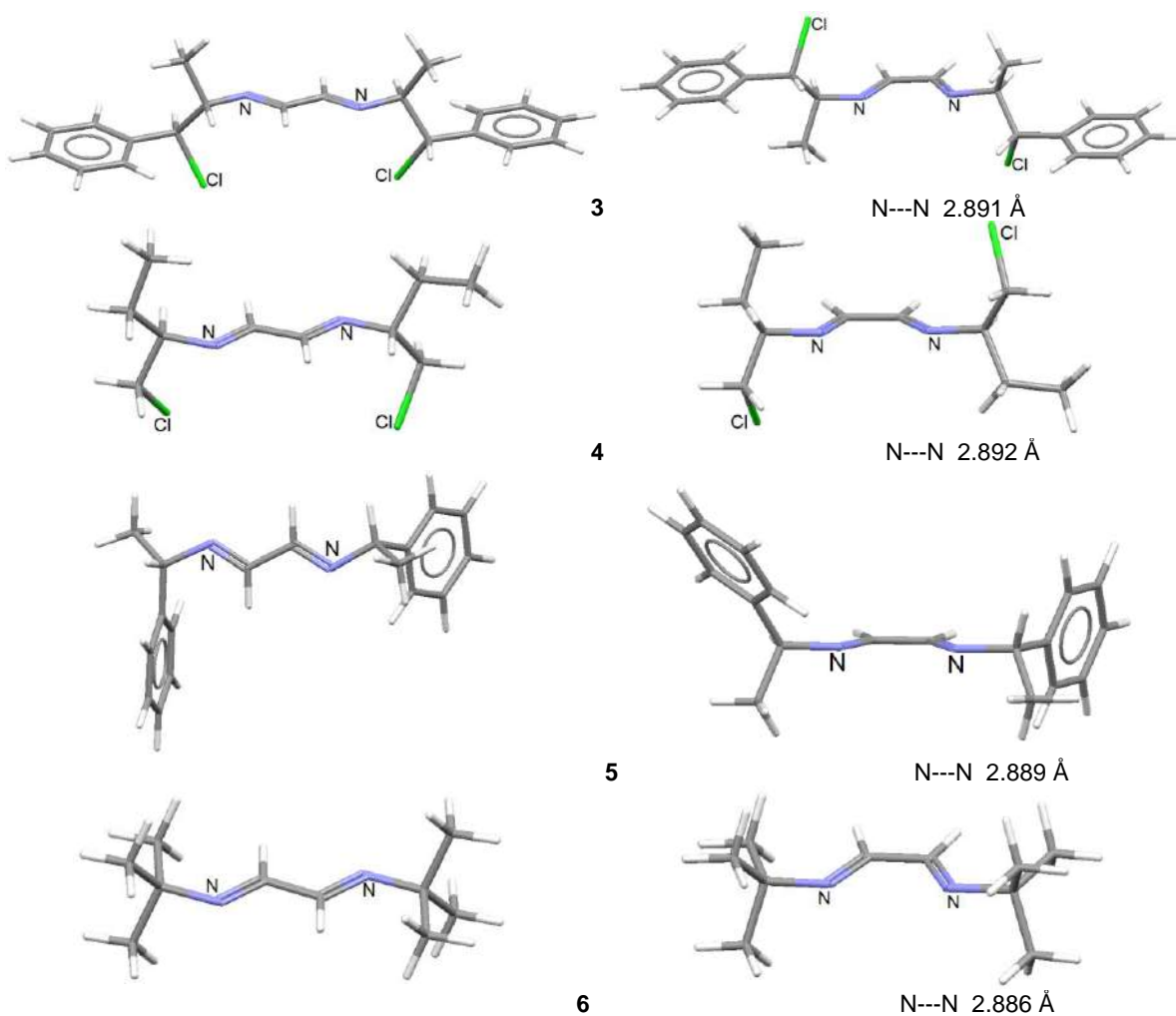


Figura 38. Isómeros *s-trans* y *s-cis* de las diiminas **3-6**.

Para calcular la energía conformacional de *s-cis* a *s-trans* en las cuatro diiminas se optimizaron las estructuras girando el enlace sencillo C-C del conformero *E-s-trans-E*

(ángulo diedro N-C-C-N). Se hizo un diagrama de energía graficando energía vs ángulo (φ) y se encontró la energía necesaria para pasar del conformero *E-s-trans-E* al *E-s-cis-E*. Por lo tanto se obtuvo la energía conformacional ΔE del proceso de isomerización por giro del enlace C-C.

Para pasar del conformero *trans* al *cis* en el N,N'-di-t-butil-diazabutadieno **6** la energía (ΔE_1) es de 37 kJ mol⁻¹, mientras que para pasar del *cis* a *trans* es de 6.7 kJ mol⁻¹, Figura 39.

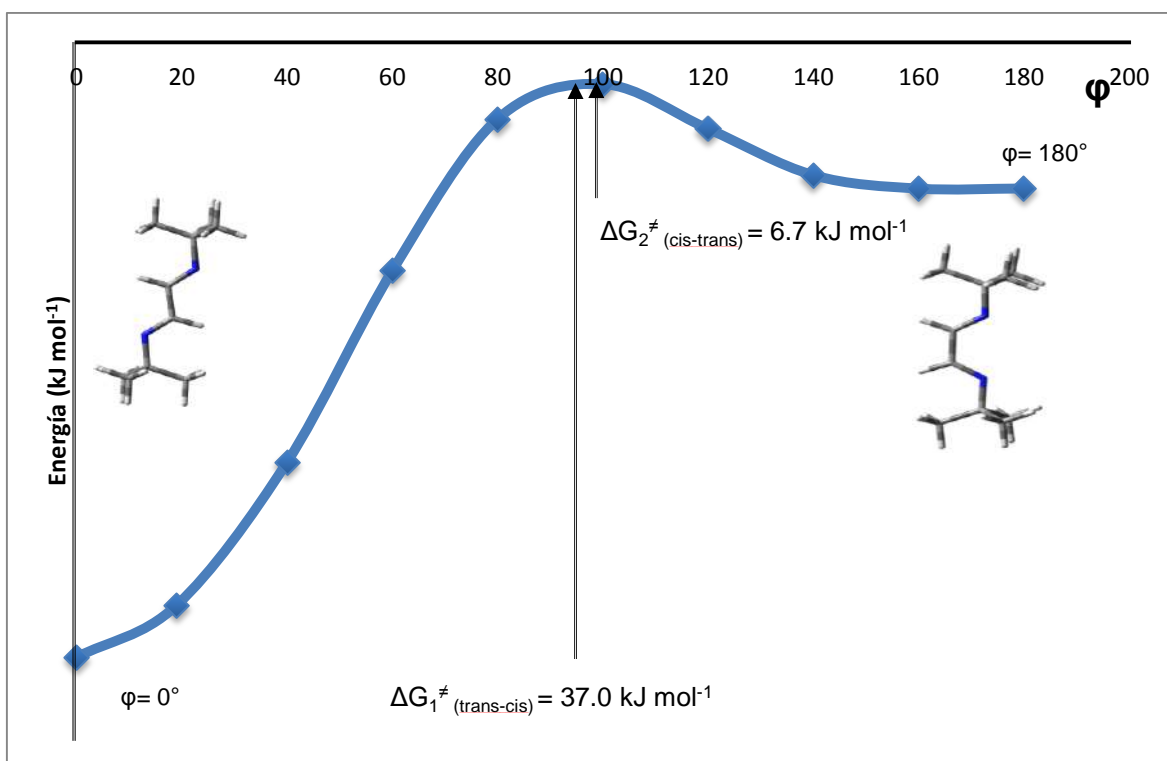


Figura 39. Diagrama de la variación de la energía con el giro del enlace sencillo C-C en **6**.

La energía conformacional de las diiminas **3**, **4** y **5** se resumen en la tabla 9.

Tabla 9. Energía conformacional para cambio *E-s-trans-E* al *E-s-cis-E*.

	$\Delta E_{1(\text{trans} \rightarrow \text{cis})}$ kJ mol ⁻¹	$\Delta E_{2(\text{cis} \rightarrow \text{trans})}$ kJ mol ⁻¹
3	38.2	12.7
4	37.3	12.8
5	34.8	7.4
6	37.0	6.7

3.3.3. Cálculo de los potenciales electrostáticos de los diazabutadienos **3** y **4**.

Se calculó el mapa de potencial electrostático de las cuatro diiminas en los cuales se pueden observar la distribución electrónica en las moléculas, las zonas rojas contienen mayor densidad electrónica y las azules la menor. En las diiminas **3** y **4** la mayor densidad se encuentra en la zona de los pares de electrones libres de los cloros y nitrógenos, Figura 40.

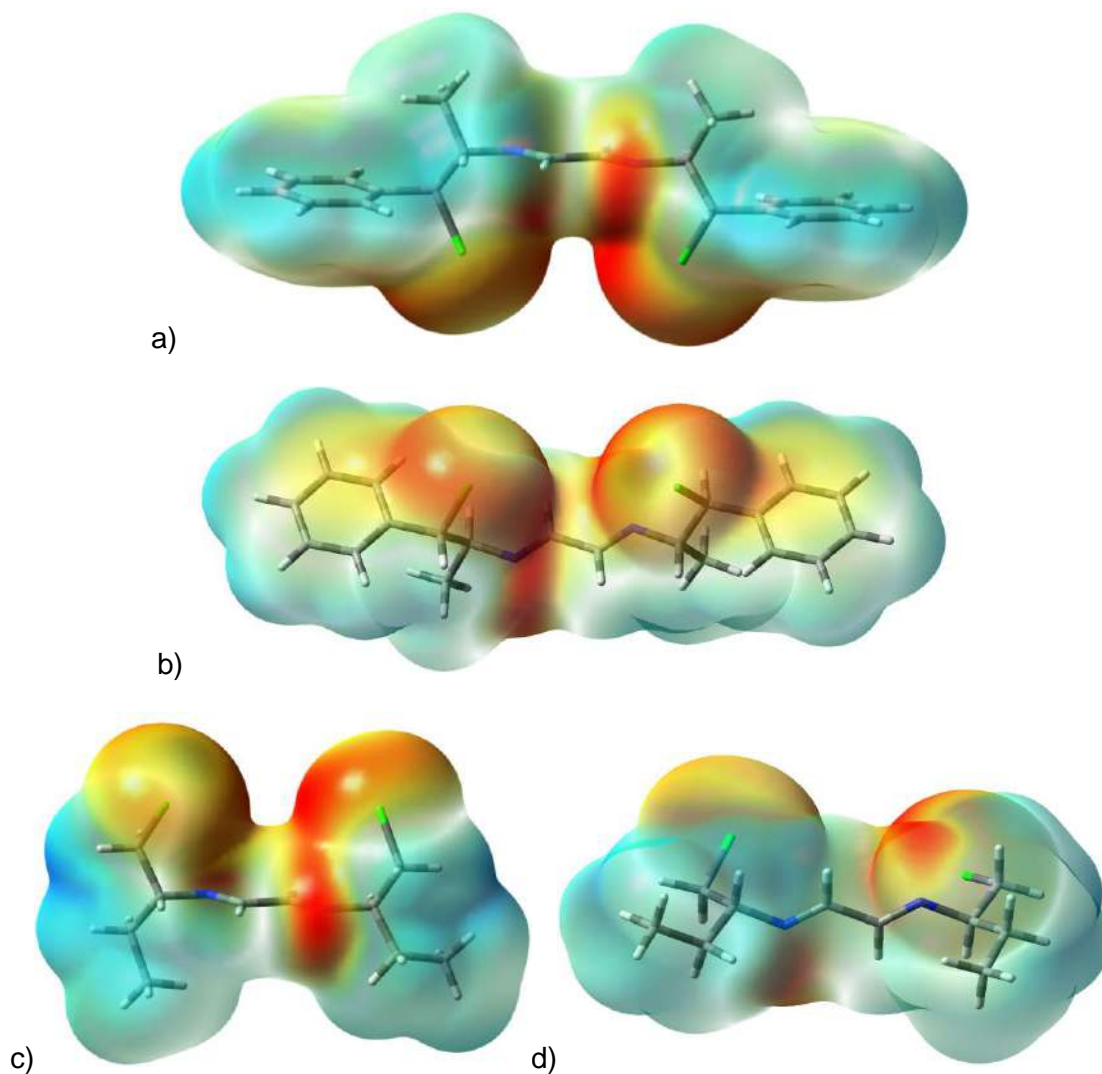


Figura 40. Mapa de potencial electrostático de la diimina **3** (a y b) y **4** (c y d).

En la diimina **4** se observa la zona de menor densidad electrónica que se ubica en los protones del carbono β al nitrógeno y α al cloro, Figura 40c. Lo anterior explica los puentes de hidrógeno intermoleculares que se generan entre los átomos de cloro de una

de las moléculas con hidrógenos de la molécula vecina generando el arreglo supramolecular helicoidal.

En la diimina **6** solo se observa la mayor densidad electrónica en la zona de los pares de electrones libres del nitrógeno (flechas), Figura 41.

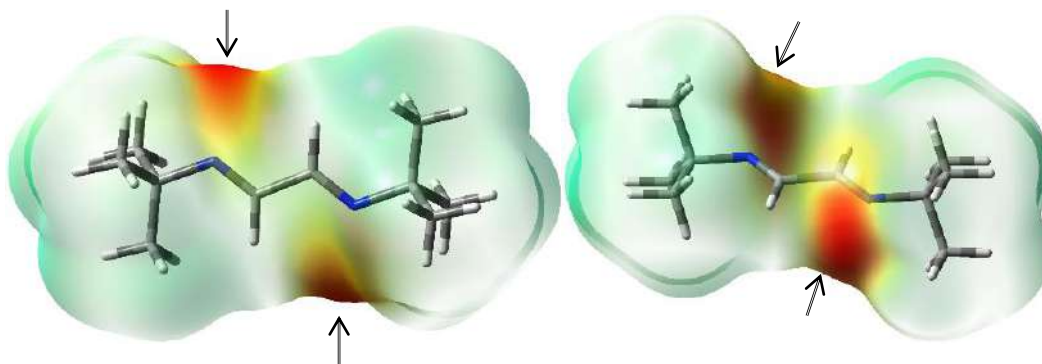


Figura 41. Mapa de potencial electrostático de diimina **6**.

4. CONCLUSIONES.

Se encontraron las condiciones adecuadas para la síntesis de dos β -cloroetilidiminas (**3** y **4**) a partir de etanolaminas. Estos diazabutadienos son nuevos con un grupo funcional halógeno que proporciona un nuevo sitio de coordinación. El interés de introducir un átomo de cloro es que puede ser intercambiado por otro grupo funcional. Los nuevos diazabutadienos tienen N-sustituyentes con diferente volumen y forma. La presencia de carbonos estereogénicos da a las diminas un gran potencial para ser usados en síntesis estereoselectivas.

El análisis espectroscópico, en solución por RMN y en estado sólido por IR, mostró la conformación *E-s-trans-E* de los nuevos diazabutadienos.

En las estructuras de difracción de rayos-X de monocristal se encontraron interacciones débiles responsables de los arreglos cristalinos. Los contactos intermoleculares son enlaces de hidrógeno (C-H...Cl) y halógeno- π (Cl... π).

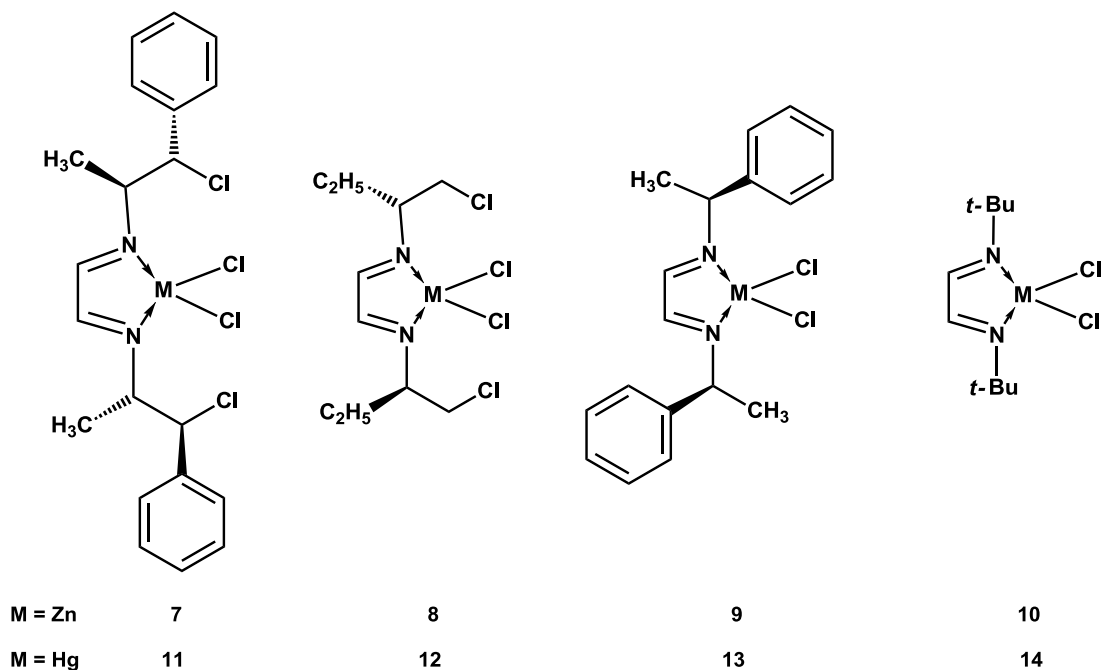
El uso del cálculo DFT permitió visualizar la distribución de la densidad electrónica en las moléculas, la energía de formación de los distintos confórmeros y la energía de activación para pasar de los confórmeros *s-trans* a *s-cis*.

CAPÍTULO 2

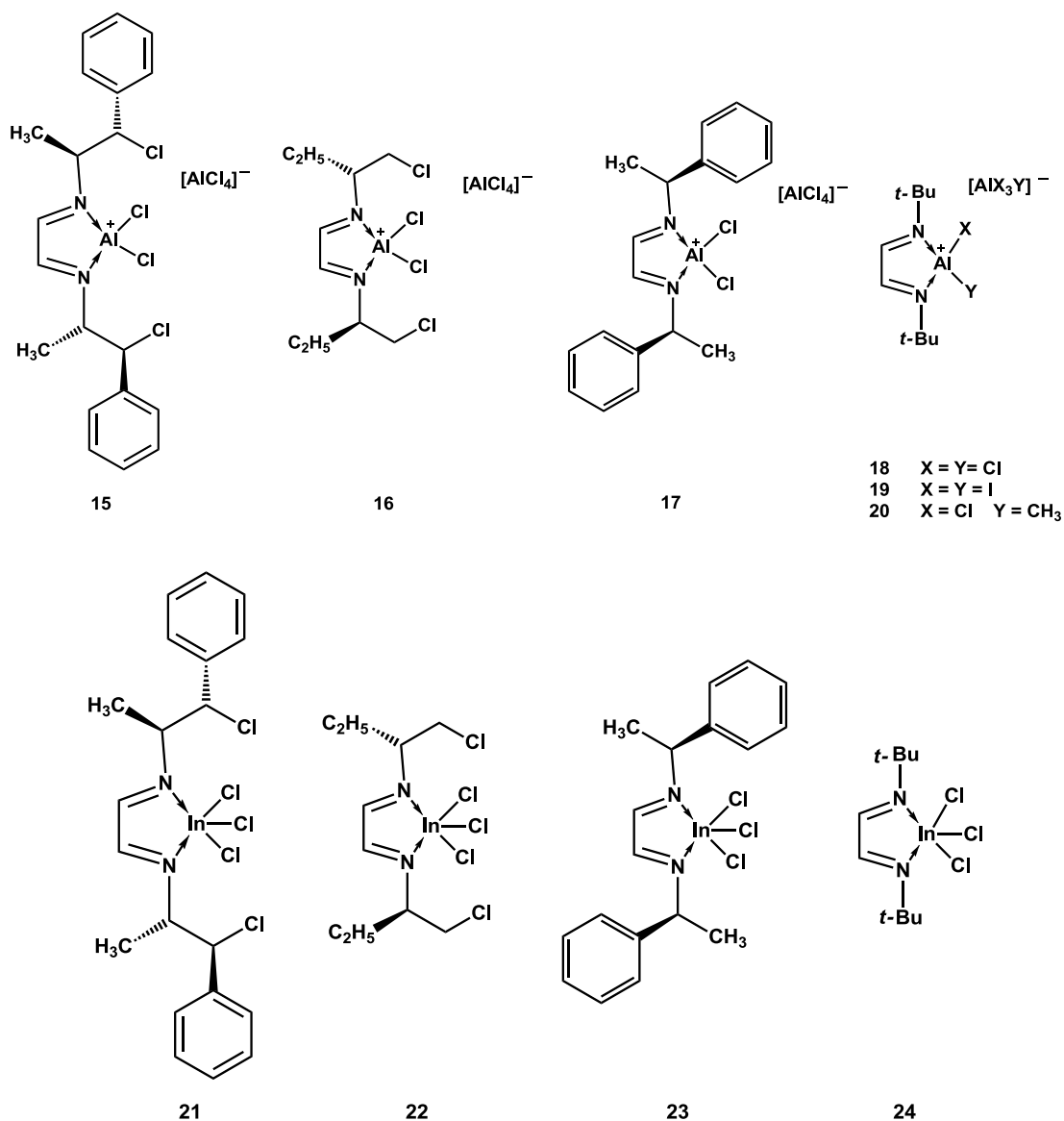
Síntesis, caracterización y estudio estructural de compuestos de coordinación derivados de N,N'-β-cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas

1. INTRODUCCION.

En este capítulo se reporta el estudio de las reacciones de cuatro N,N'-dialquildiiminas con elementos de los grupos 12 [Zn(II) y Hg(II)] y 13 [Al(III) e In(III)]. Se planteó encontrar las mejores las condiciones de reacción para obtener los compuestos de coordinación, Esquemas 1 y 2. También el uso de la RMN de ^1H , ^{13}C y ^{27}Al para conocer la naturaleza de los productos de síntesis en solución. Uno de los propósitos del estudio es cristalizar los productos para conocer en detalle la estructura en el estado sólido. También se propuso el uso de los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), para determinar la estructura y los conformeros de menor energía.



Esquema 1. Compuestos de coordinación con haluros de zinc y mercurio reportados en este capítulo.



Esquema 2. Compuestos de coordinación de diiminas con haluros de aluminio e indio.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Diiminas como ligantes en química de coordinación.

Los N,N'-dialquil-1,4-diazabutadienos han sido usados como ligantes en química de coordinación y organometálica, principalmente con metales de transición³⁵. El N,N'-di-*t*-butil-1,4-diazabutadieno es el compuesto diimínico más estudiado y del que se pueden encontrar más reportes y diferentes modos de coordinación, Figura 1.

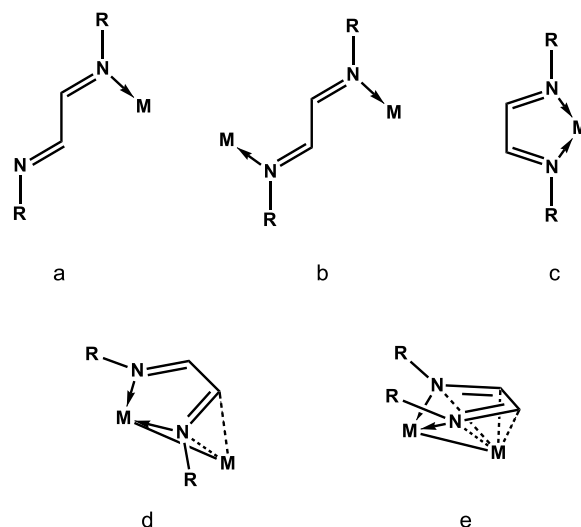


Figura 1. Diferentes formas de interacción de diiminas con átomos metálicos

Con mayor frecuencia se encuentra que las diiminas se coordinan al átomo metálico formando un quelato bidentado, Figura 1c. También se conocen ejemplos de compuestos en donde el átomo metálico se coordina a un átomo de nitrógeno de forma monodentada, Figura 1a, y de compuestos en donde hay dos iones metálicos interaccionando con cada uno de los nitrógenos del ligante, Figura 1b.

Existen reportes de los compuestos de coordinación del N,N'-di-*t*-butil-1,4-diazabutadieno con cloruros de paladio y platino en donde los metales tienen una geometría de cuadrado plano^{35,36}. Es importante señalar que los modos de coordinación pueden variar con diferentes relaciones estequiométricas. En la figura 2 se describen el derivado mononuclear de cloruro de paladio y el dinuclear de cloruro de platino derivados del N,N'-di-*t*-butil-1,4-diazabutadieno.

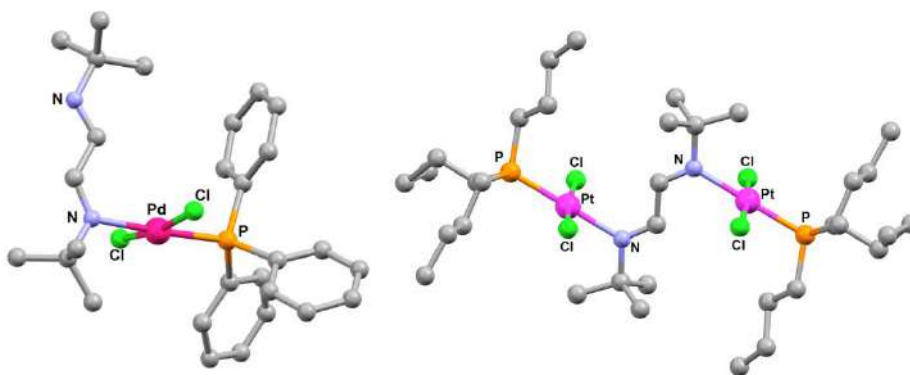
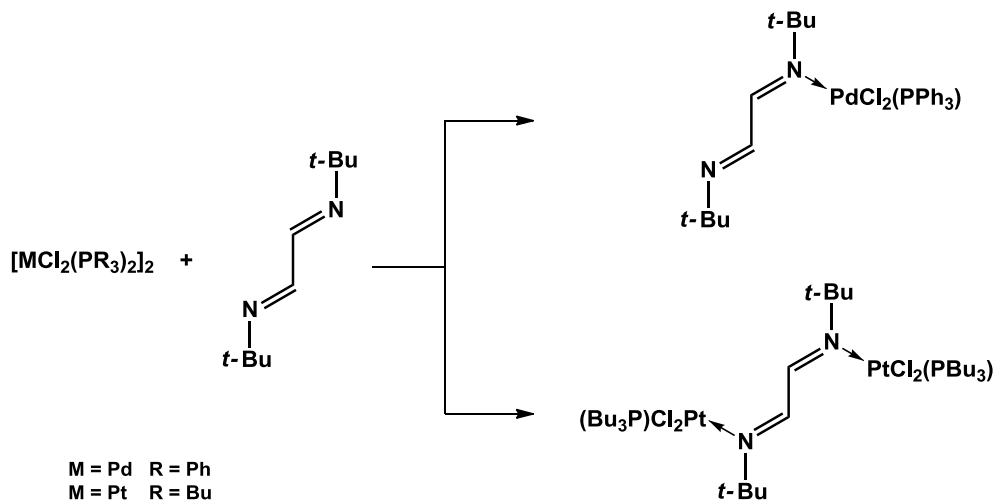


Figura 2. Compuestos monocoordinado y dicordinado del N,N'-di-*t*-butil-1,4-diazabutadieno^{35,36}.

La reacción equimolar del ligante y el reactivo de paladio está reportada, el producto es el compuesto monodentado. La reacción de dos equivalentes del cloruro de platino y la diimina da como resultado la cristalización de un compuesto binuclear. En los dos casos el ligante diimínico tiene la conformación *E-s-trans-E*, semejante a la del ligante libre, Esquema 3.



Esquema 3. Reacción de N,N'-di-t-butil-1,4-diazabutadieno con dímeros de paladio o platino.

Las reacciones del N,N'-di-t-butil-1,4-diazabutadieno con los cloruros de paladio y platino se estudiaron por IR y RMN. En el espectro de 1H se observó el efecto del metal sobre los protones imínicos. Las señales de éstos se desplazan a frecuencias altas ($\delta \text{ } ^1H \sim +10$ ppm). El desplazamiento sugiere un enlace anagóstico generado por la cercanía del protón H_β imínico al metal, Figura 3.

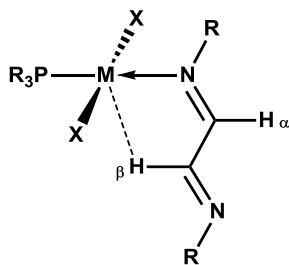
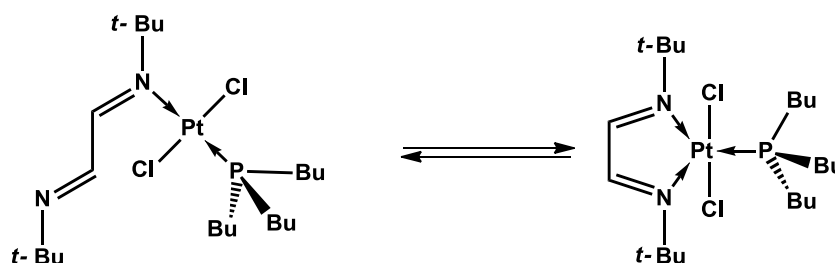


Figura 3. Enlace anagóstico propuesto $H_\beta \cdots M$.

Las interacciones anagósticas al igual que las interacciones agósticas se presentan en fragmentos $C-H \cdots M^9$. Las interacciones anagósticas son debidas a las atracciones electrostáticas entre el hidrógeno y el metal; las distancias $H \cdots M$, varían entre 2.3 y 2.9 Å,

son mayores que en el caso agóstico. Típicamente, los complejos que presentan interacción anagóstica son metales d^8 y con geometría cuadrado plano.

Los espectros de ^1H y ^{13}C muestran que en algunos compuestos de platino, el ligante diazabutadieno está en equilibrio entre dos modos de coordinación, la especie monodentada y el quelato bidentado, Esquema 4. El ejemplo más representativo para este equilibrio es el comportamiento del compuesto $[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)(\text{N},\text{N}'\text{-}t\text{-butil-1,4-diazabutadieno})]^{37}$.



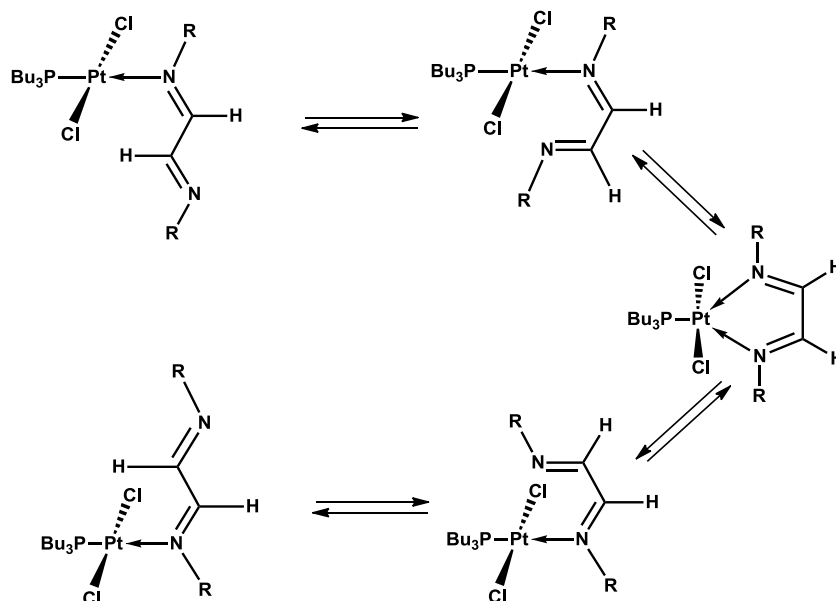
Esquema 4. Intercambio intramolecular entre una especie monodentada y un quelato bidentado.

En los espectros de ^1H y ^{13}C del compuesto mononuclear a temperatura ambiente se observa un juego de señales para la diimina, mientras que a baja temperatura ($-55\text{ }^\circ\text{C}$) se observan dos juegos de señales para cada uno de los protones y carbonos del ligante, Tabla 1.

Tabla 1. Datos de RMN (CDCl_3 , 25 a $-55\text{ }^\circ\text{C}$) de ^1H y ^{13}C de $[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)(\text{N},\text{N}'\text{-}t\text{-butil-1,4-diazabutadieno})]^{37}$.

T ($^\circ\text{C}$)	^1H (δ , ppm)		
	CH_3		$\text{HC}=\text{N}$
t.a.	1.48		9.0
-55	1.38, 1.69		8.42, 9.69
^{13}C (δ , ppm)			
	CH_3	$\text{C} - \text{N}$	$\text{HC}=\text{N}$
t.a.	30.11	62.19	160.35
-55	28.71, 31.06	59.33, 65.14	154.75, 164.66

Por lo anterior, se propone un equilibrio entre un compuesto simétrico con el ligante dicoordinado y el compuesto monocoordinado, Esquema 5.



Esquema 5. Mecanismo propuesto para el comportamiento fluxional en solución de $[\text{PtCl}_2(\text{PBu}_3)(\text{N,N}'\text{-t-butil-1,4-diazabutadieno})]$.

En compuestos de coordinación dinucleares, las diiminas pueden establecer interacciones π a través de sus dobles enlaces. En esos casos uno de los átomos metálicos está coordinado con el ligante diazabutadieno de manera quelato y el otro se enlaza η^2 o η^4 al fragmento diimínico³⁸, Figura 4.

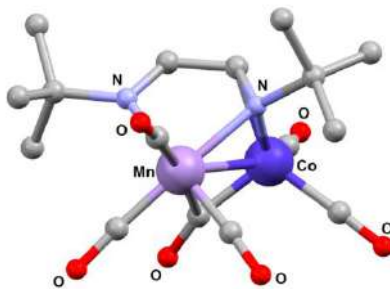


Figura 4. Compuesto dinuclear con interacciones σ y π en el ligante N,N'-di-t-butil-1,4-diazabutadieno.

Se han reportado tres compuestos de coordinación derivados del N,N'-di-*p*-hidroxifenil-1,4-diazabutadieno y elementos del grupo 12³⁹. Los derivados se caracterizaron por IR. De acuerdo a la simetría local en los diazabutadienos en conformación *E-s-trans-E* (C_{2v}), los espectros tienen bandas permitidas (B_u y A_g) pero solo una activa (B_u). Cuando el diazabutadieno se encuentra en conformación *E-s-cis-E* (C_{2h}) dos bandas están activas (B_1 y A_1). De esta información se deduce que en el zinc (1620 y 1581 cm^{-1}) y el cadmio

(1618 y 1583 cm^{-1}) el ligante se encuentra dicoordinado quelato y con mercurio (1580 cm^{-1}) dicoordinado puente, Figura 5.

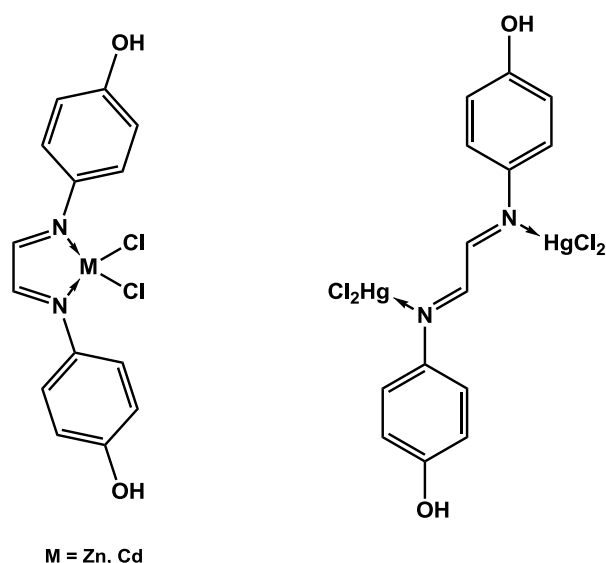
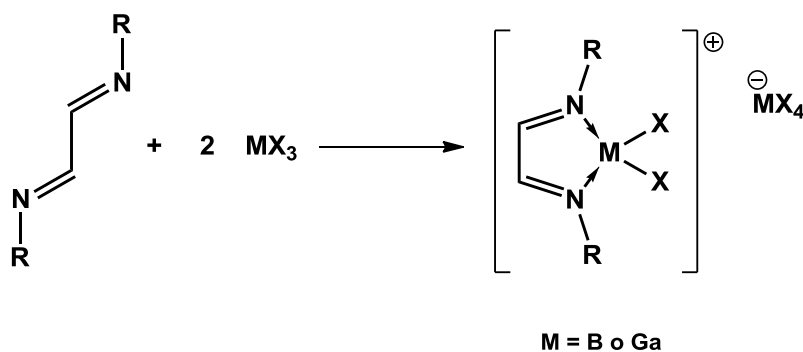


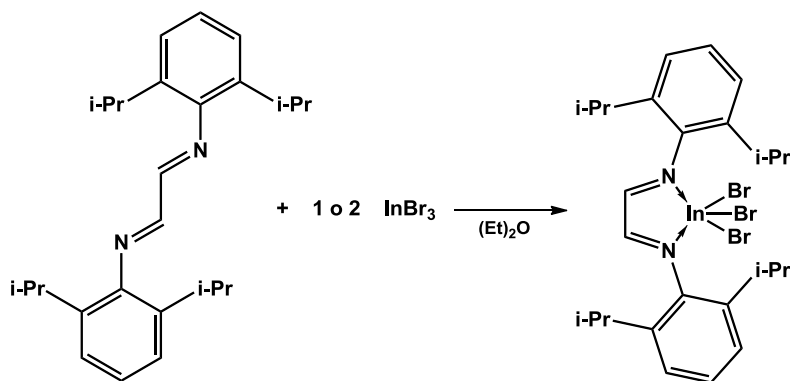
Figura 5. Compuestos de N,N'-di-p-hidroxifenil-1,4-diazabutadieno con elementos del grupo 12.

Se conoce el uso de diiminas con sustituyentes voluminosos para estabilizar átomos metálicos del grupo 13 reactivos. También se han preparado compuestos iónicos derivados de halogenuros de boro⁴⁰ y galio⁴¹ (esquema 6).



Esquema 6. Formación de sales usando dos equivalentes del reactivo metálico y uno del ligante.

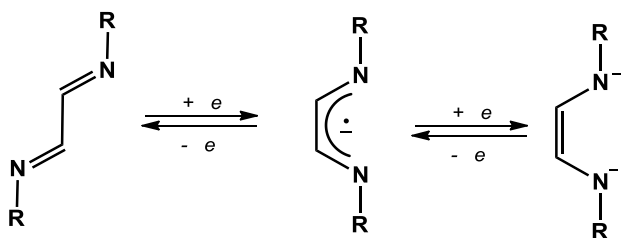
En la literatura se encontró un ejemplo en donde el átomo de indio se encuentra coordinado a un diazabutadieno como un quelato bidentado. Este compuesto se sintetizó al hacer reaccionar bromuro de indio con el N,N'-bis-[(2,6)-di-*iso*-propil)]fenil-1,4-diazabutadieno en las relaciones metal:ligante [1:1] y [2:1] en éter etílico⁴², Esquema 7.



Esquema 7. Obtención del compuesto de indio coordinado.

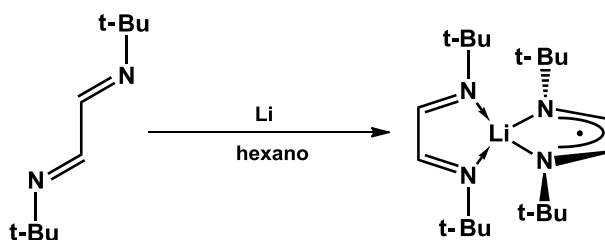
2.2. Diiminas: *ligantes no inocentes*.

Los diazabutadienos se conocen también como ligantes *no inocentes* ya que el esqueleto diimínico puede ser reducido por uno o dos electrones para generar un anión radical o un dianión respectivamente, Esquema 8. Esta característica se ha usado en reacciones redox con metales. Se ha observado que los productos tienen estructuras espiránicas por la doble coordinación del ligante y también se ha visto la reducción parcial de la diimina y la subsecuente oxidación del metal^{43, 44}.



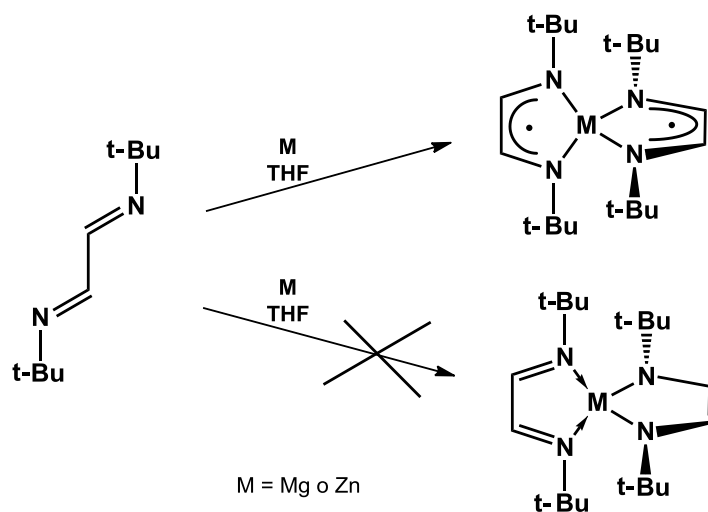
Esquema 8. Reducción de diimina pasando por un anión radical hasta la formación del dianión

La reacción de litio metálico con dos equivalentes de N,N'-*t*-butil-1,4-diazabutadieno forma un anión radical en uno de los ligantes mientras que con el otro se encuentra coordinado en forma quelato⁴³, Esquema 9.



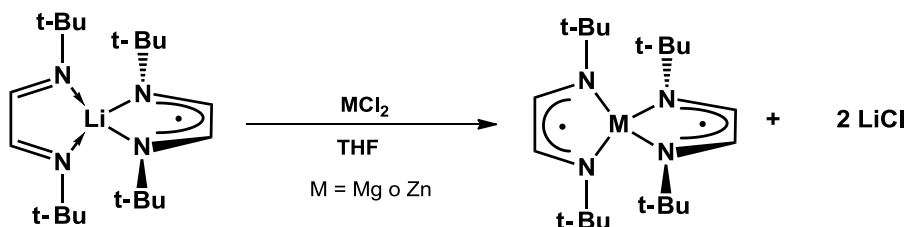
Esquema 9. Formación de monoanión radical con litio.

Con magnesio o zinc metálicos las diiminas forman derivados diradicales⁴³, en donde cada uno de los ligantes funciona como monoanión radical, Esquema 10. Podría esperarse que uno de los ligantes funcionara como dianión y el otro solo como quelato. La estructura de rayos-X muestra que las longitudes de enlace corresponden al promedio entre enlaces sencillos y dobles, por lo que se encuentran en resonancia confirmando el estado anión radical en cada uno de los ligantes, Esquema 10.



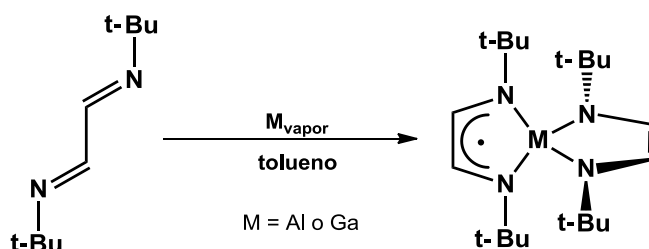
Esquema 10. Formación de bis anión radical con magnesio o zinc.

La reacción del compuesto radical anión de litio con halogenuros de magnesio o zinc genera los compuestos bis radical anión mediante metátesis⁴³, Esquema 11.



Esquema 11. Metátesis para la generación del bis radical anión.

La reacción de N,N'-*t*-butil-1,4-diazabutadieno con aluminio o galio metálico en fase vapor conduce al compuesto espiránico, en donde los ligantes se reducen de forma diferente, uno como radical anión y el otro como dianión⁴⁴, Esquema 12.



Esquema 12. Compuestos espiránicos de aluminio y galio.

La resonancia paramagnética electrónica (EPR) permitió la caracterización de estos compuestos en los que participan metales del grupo principal en estados de oxidación bajos usando 1,4-diazabutadienos como ligante⁴⁵.

La fácil reducción de los 1,4-diazabutadienos ha permitido estabilizar elementos del grupo principal en estados de oxidación bajos y la síntesis de compuestos metálicos análogos a carbenos N-heterociclos, Figura 6.

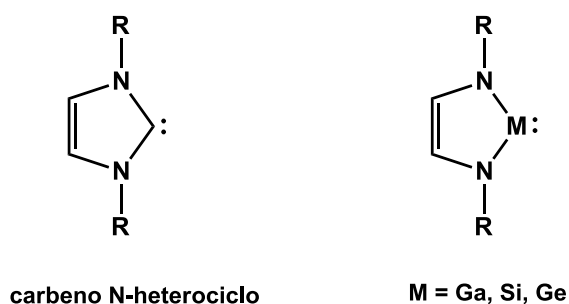
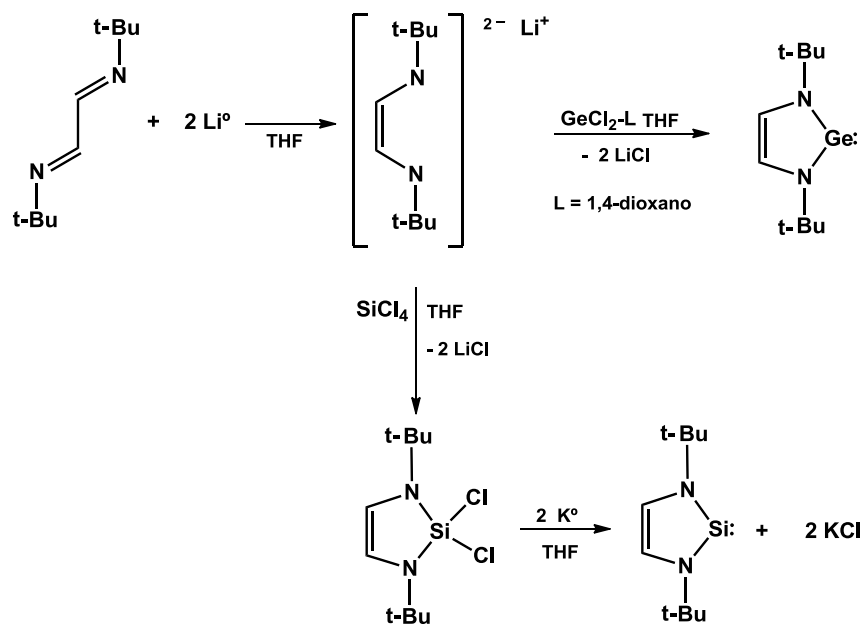


Figura 6. Carbena N-heterociclo y análogos.

La estabilidad de los carbenos N-heterociclos los convierte en excelentes ligantes, de uso muy amplio en la química organometálica y mejores coordinantes a los carbenos de Fischer y Schrock⁴⁶. Como ligantes, estas especies son tan buenas como las fosfinas. Además, los sustituyentes en los átomos de nitrógeno confieren a los carbenos un mayor efecto estérico que las mismas fosfinas.

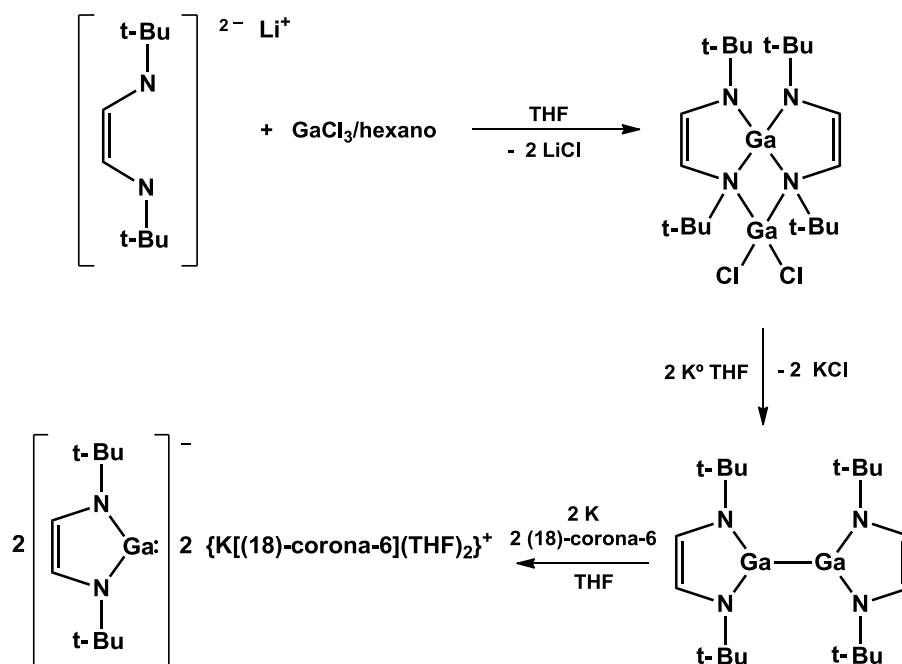
Los 1,4-diazabutadienos permitieron la síntesis de análogos de carbenos basados en átomos de otros elementos, el primer compuesto de tipo carbeno se hizo con germanio⁴⁷, años después se obtuvo el siliceno⁴⁸. Más adelante se obtuvo el primer compuesto galeno con un estado de oxidación formal de Ga(I)⁴⁹.

Los primeros métodos de obtención de análogos de carbenos utilizan el dianión del diazabutadieno que hacen reaccionar con halogenuros metálicos. En el caso del germanio se partió con el metal en estado de oxidación (II) mientras que para el silicio se hizo reaccionar con tetracloruro de silicio y se redujo para obtener el siliceno en estado de oxidación (II), Esquema 13.



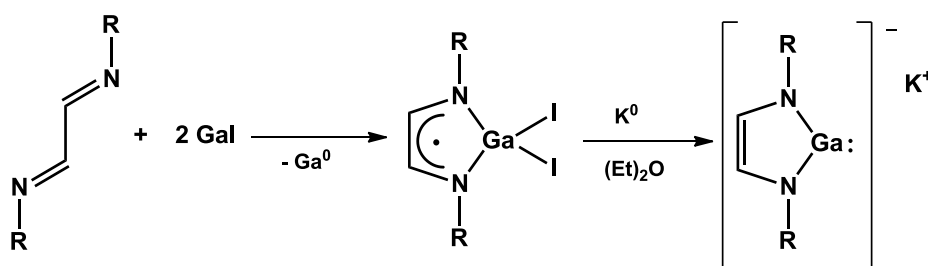
Esquema 13. Obtención de germanileno y siliceno.

Los compuestos de germanio y silicio son neutros. El compuesto de galio es un anión, su estado de oxidación del metal es uno. El compuesto es estabilizado con un catión potasio, Esquema 14.



Esquema 14. Obtención del galeno a partir de tricloruro de galio y el dianión de la diamina.

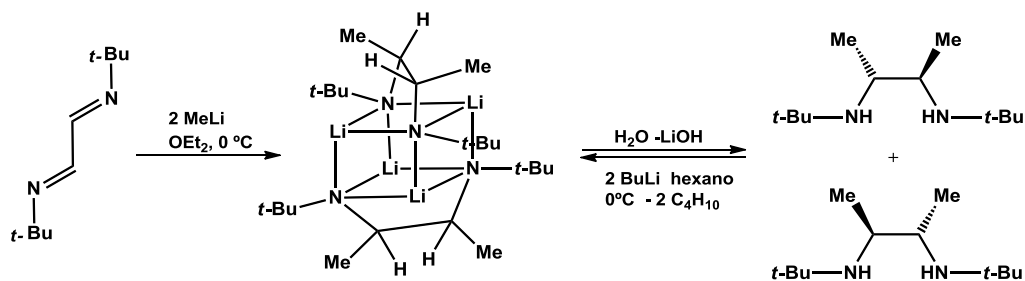
Otro método de preparación del galeno requirió de yoduro de galio(I) y diiminas con sustituyentes aromáticos⁵⁰. Aprovechando la capacidad oxidativa de la diimina se obtuvo en un primer paso el radical anión⁵¹ que se reduce con potasio para dar el galeno, Esquema 15.



Esquema 15. Galeno a partir del diazabutadieno y yoduro de galio (I).

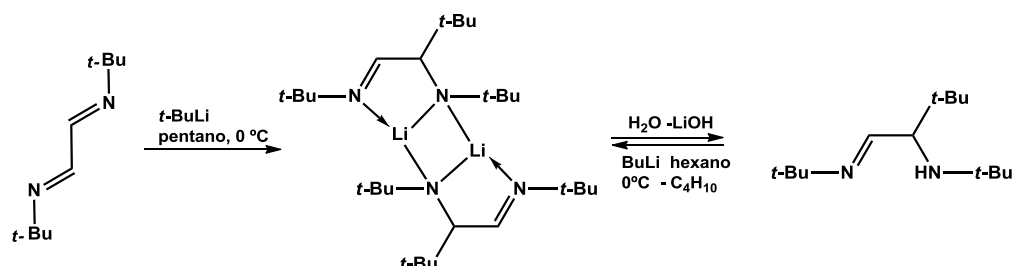
Las reacciones de diazabutadienos con reactivos organolitiados, organomagnesianos y organozinc llevan a la alquilación del sistema diimínico.

La reacción de N,N'-di-*t*-butil-1,4-diazabutadieno con MeLi condujo a la formación de diaminas, por alquilación de los dos carbonos imínicos⁵². Esta alquilación no es selectiva y forma una mezcla de isómeros a través de un intermediario de coordinación dimérico en el que cada nitrógeno interacciona con tres átomos de litio, Esquema 16.



Esquema 16. Alquilación del sistema diimínico con metil litio.

El t-butil litio, aún usado en exceso, solo conduce al derivado mono alquilado debido al impedimento estérico, para esta reacción se propone un intermediario dimérico, Esquema 17.



Esquema 17. Monoalquilación de diiminas con t-butil litio.

La estructura de ambos intermediarios litiados se confirmó en el análisis de difracción de rayos-X. Figura 7.

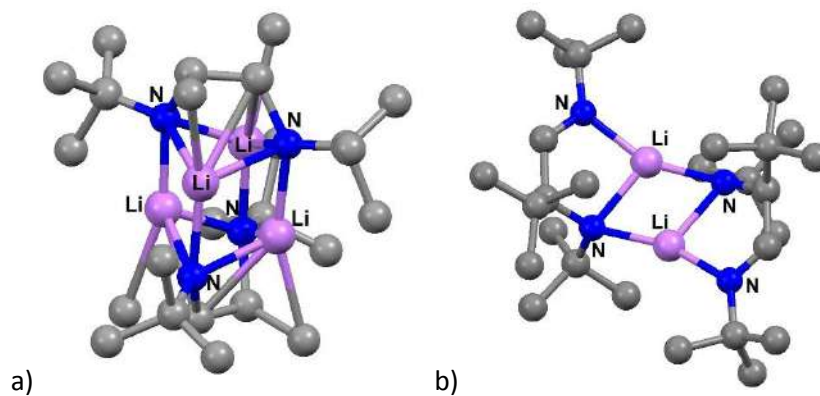
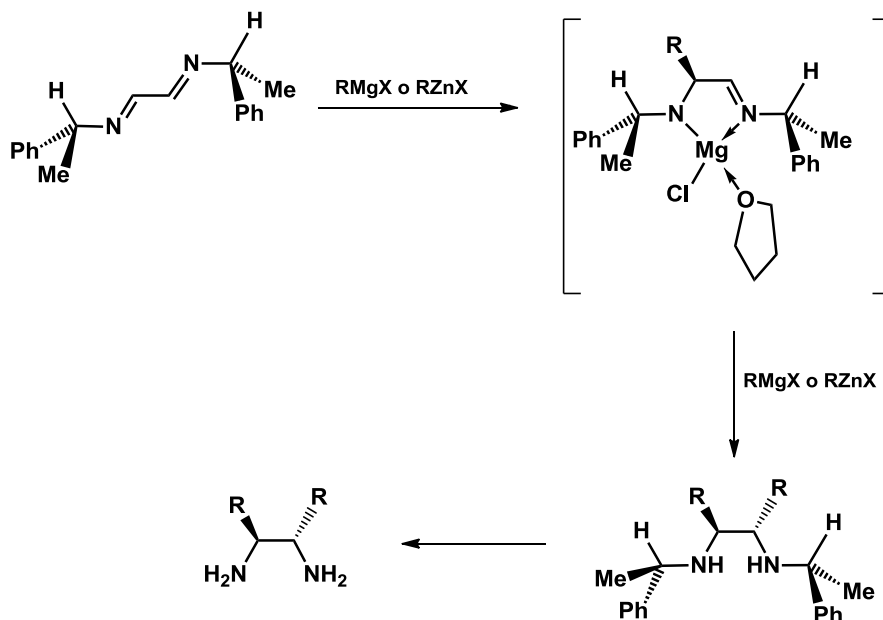


Figura 7. Intermediarios litiados de la reacción de N,N'-ditbut-1,4-diazabutadieno con metil litio (a) y t-butil litio (b).

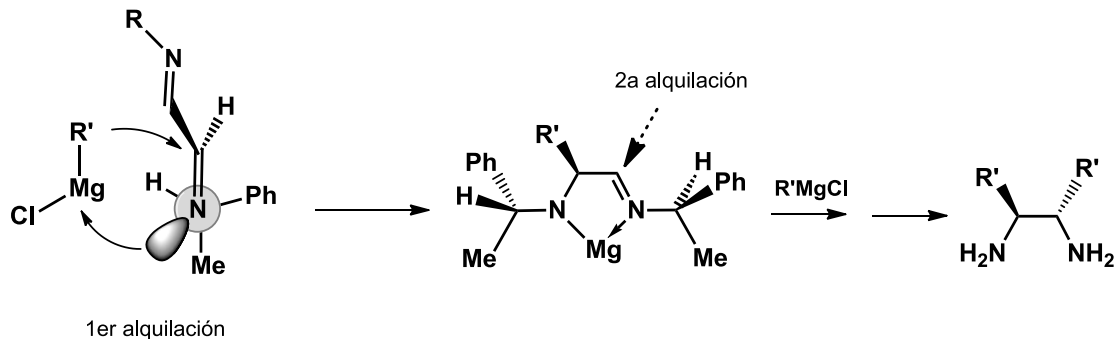
Del N,N'-di-(α -metilbencil)-1,4-diazabutadieno ópticamente puro se obtienen reacciones de alquilación estereoselectivas¹². Se discute que la reacción ocurre a través de un

compuesto de coordinación bidentado. La enantioselectividad se atribuye a la rigidez del compuesto bidentado quelato²⁸ (esquema 18).



Esquema 18. Obtención de diaminas quirales por alquilación de diiminas.

La configuración del N,N'-[α-metilbencil]-diazabutadieno determina el sentido de la primera alquilación al sistema imínico, ya que sucede por la cara menos impedida. La segunda alquilación ocurre por la cara opuesta que es la menos impedida generando selectivamente los estereoisómeros, Figura 19.



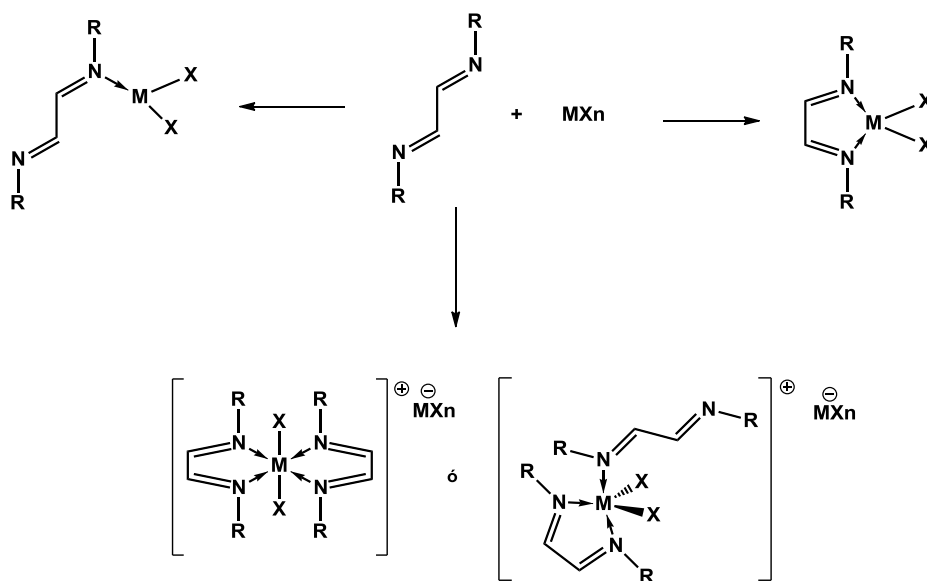
Esquema 19. Mecanismo de la dialquilación en el N,N'-di(metilbencil)-diazabutadieno.

En este capítulo se reporta la síntesis y caracterización de dieciocho compuestos de coordinación preparados con cloruros de zinc, mercurio, aluminio e indio y derivados de N,N'-β-cloroetildiiminas (**3** y **4**) y N,N'-alquildiiminas (**5** y **6**) (esquemas 1 y 2). El estudio estructural de los compuestos **10**, **20** y **21** (esquemas 1 y 2) se discute en estado sólido, por difracción de rayos-X de monocristal. Además, las estructuras de mínima energía de los compuestos **7-10**, **15**, **18** y **19** (esquemas 1 y 2) se calcularon por la teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

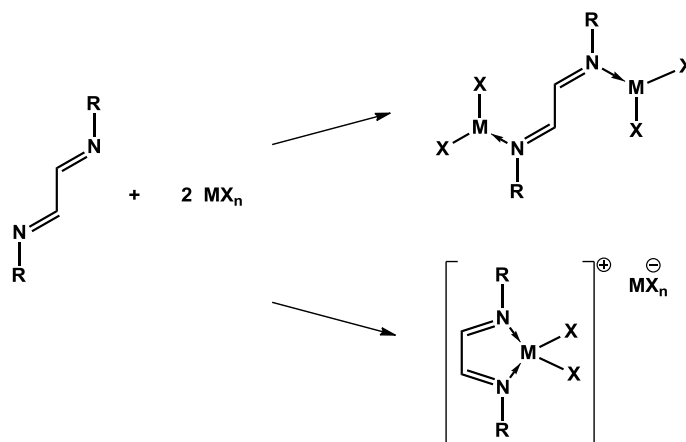
Se deduce de los antecedentes que la reactividad de los diazabutadienos con reactivos metálicos depende principalmente de las relación estequiométrica ya que se pueden obtener derivados neutros o iónicos. Se escogieron reactivos halogenados del grupo 12 con estado de oxidación (II) y del grupo trece con estado de oxidación (III). Se analizó la posible alquilación del ligante cuando se usaron derivados organometálicos de aluminio.

Algunos productos esperados para las reacciones equimolares se muestran en el esquema 20.



Esquema 20. Posibles productos de reacción usando estequiometría 1:1.

Mientras que de reacciones con estequiometría [2:1] metal:ligante se pueden formar compuestos bidentados o bidentados iónicos, Esquema 21.



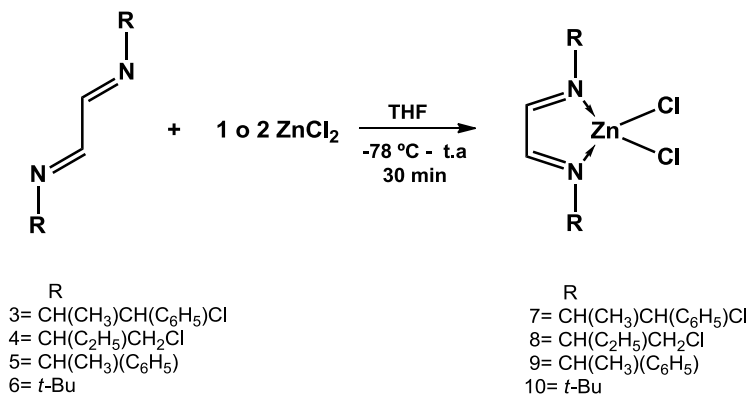
Esquema 21. Posibles productos de reacción usando estequiometría 2:1

A continuación se describen la síntesis y caracterización de los diferentes productos de las diiminas y los haluros de zinc, mercurio, aluminio e indio.

3.1 Síntesis y caracterización

3.1.1 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'-β-cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas con zinc (7-10).

Los compuestos de coordinación se prepararon de reacciones de los ligantes **3-6** con ZnCl₂ en relación metal:ligante [1:1] y [2:1], en THF a -78 ° C. En los espectros de RMN se observó que las dos relaciones estequiométricas llevan al mismo compuesto, Esquema 22.

Esquema 22. Productos de reacción de **3-6** con ZnCl₂

La espectroscopía en el infrarrojo muestra que la banda de vibración del enlace C=N en los compuestos **7-10** cambia a la zona menor número de onda debido a la formación del enlace N→Zn, como es característico en diiminas coordinadas a metales²², Tabla 2.

Tabla 2. Datos (ν , cm^{-1}) de IR (KBr) de los compuestos **7-10**

	(C=N)		(C=N)
3	1632	7	1613
4	1625	8	1606
6	1630	10	1598

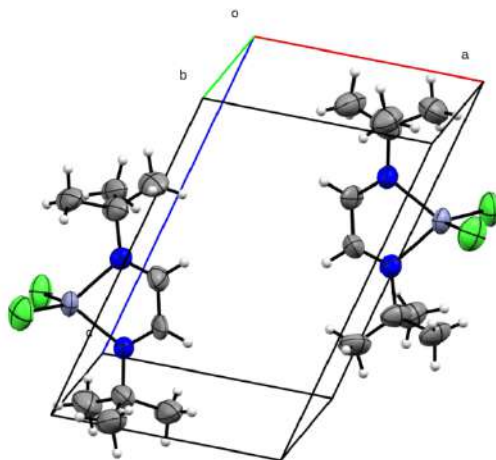
Los compuestos **7-10** se analizaron por espectrometría de masas de alta resolución (+)TOF y (-)TOF, en ningún caso se observaron los compuestos de coordinación, únicamente se obtuvieron picos para el ligante libre o imidazolios, (estos últimos son productos de autocondensación de diiminas, comportamiento que se discutirá más adelante). Se deduce que la sensibilidad a y/o reactividad a procesos de sustitución de los compuestos de coordinación impidió su observación en la espectrometría de masas.

En los compuestos **7-10**, la coordinación de zinc produce cambios en los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^1H en los espectros de RMN en CDCl_3 . La presencia de la mitad de las señales en ^{13}C y ^1H indica la formación de un compuesto simétrico. Las señales de los carbono imínicos son las que sufren mayor efecto, se desplazan a frecuencias bajas ~ 3 ppm, Tabla 3. Las señales de los otros carbonos no cambian apreciablemente con respecto a los de la diimina libre. En el espectro de ^1H , la señal del protón imínico se desplaza a frecuencias altas (~ 0.5 ppm) con respecto a la de la diimina libre.

Tabla 3. Datos de RMN ^{13}C y ^1H (CDCl_3 , δ ppm) de los compuestos 7-10.

	7	8	9	10
Diimina libre	3	4	5	6
^{13}C (C=N)	162.3	162.5	160.8	157.3
^1H (HC=N)	8.06	7.89	8.07	7.85
Diimina $\rightarrow\text{Zn}$	7	8	9	10
^{13}C (C=N)	159.4	159.7	158.4	154.6
^1H (HC=N)	8.61	8.38	8.14	8.36

El compuesto de coordinación **10** cristalizó de una solución de CHCl_3 y se determinó su estructura por difracción de rayos-X de monocristal. El compuesto **10** cristalizó en un sistema monoclinico en un grupo espacial $\text{P}2_1/m$, Figura 8.

Figura 8. Celda unitaria del compuesto **10**.

Las longitudes de los enlaces C1-N1 son 1.253(6) Å y C2-N2 de 1.265(6) Å corresponden a enlaces dobles C=N mientras que 1.475(7) Å para el enlace C1-C2 corresponde a un enlace sencillo. Estas son muy similares a las reportadas para el diazabutadieno libre²⁶ que son de 1.269(2) Å para C=N y 1.477(2) Å para C-C. La longitud de los enlaces N1-C3 y N2-C4 de 1.494(6) y 1.481(6) Å respectivamente es característica de enlaces sencillos C-N. Las longitudes de enlace N1-Zn y N2-Zn son de 2.083(4) y 2.076(3) Å respectivamente, Figura 9.

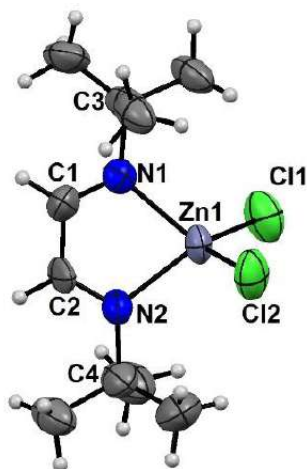


Figura 9. Estructura de rayos-X de compuesto **10**.

Sin ser un sistema aromático se mantiene la planaridad del sistema diimínico y por consiguiente del anillo generado, Figura 10.

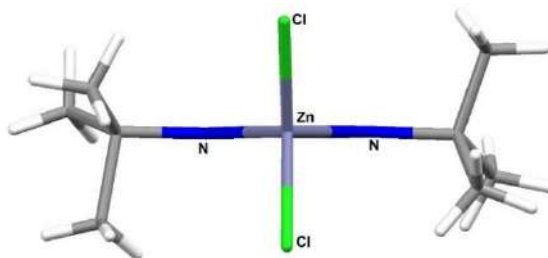


Figura 10. Planaridad del diazametalciclo generado.

El átomo de zinc tiene una geometría tetraédrica distorsionada, Figura 11. El ángulo N1-Zn-N4 es de 81.0(1)°, mientras que el de Cl-Zn-Cl es de 115.8(1)°. Esto es debido al tamaño del metal (Zn) y al ángulo de mordida del ligante.

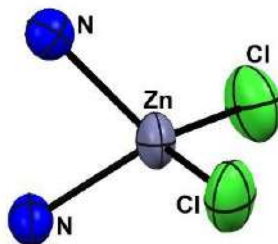


Figura 11. Geometría tetraédrica distorsionada alrededor del átomo de zinc.

Es interesante comparar las longitudes de enlace del compuesto **10** con el dianión diradical de zinc reportado⁴³, en el que se tiene un sistema deslocalizado en los dos ligantes (figura 12). Las longitudes de enlace N-Zn son más cortas y el ángulo N-Zn-N es mayor que las observadas en el compuesto **10**.

dianión diradical ⁴³		compuesto 10	
N-Zn	2.015 Å	N-Zn	2.076 (3) Å
N-Zn	2.020 Å	N-Zn	2.083 (4) Å
N-C	1.253 (6) Å	N-C	1.253 (6) Å
N-C	1.241 (8) Å	N-C	1.265 (6) Å
C-C	1.47 (1) Å	C-C	1.475 (7) Å
N-Zn-N	83.2°	N-Zn-N	81.0 (1)°

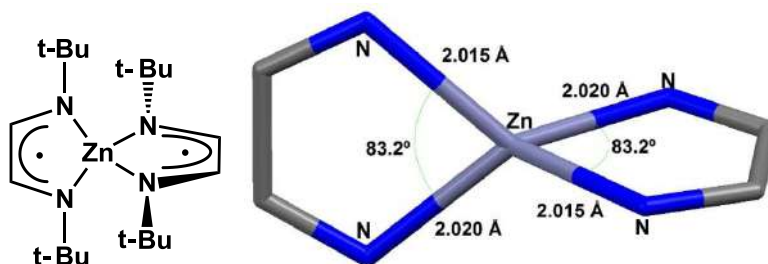


Figura 12. Compuesto espiránico diradical dianión de zinc.

Se encontraron enlaces de hidrógeno bifurcados por parte de los átomos de cloro hacia uno de los protones imínicos con distancias de 2.884 y 2.858 Å, menores a la suma de radios de van der Waals ($\sum r_{VDW} \text{ Cl-H} = 2.95 \text{ Å}$) y ángulos C-H...Cl de 135 y 131°, Figura 13.

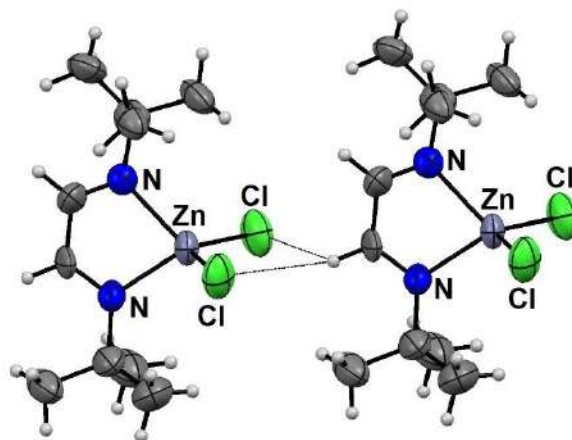
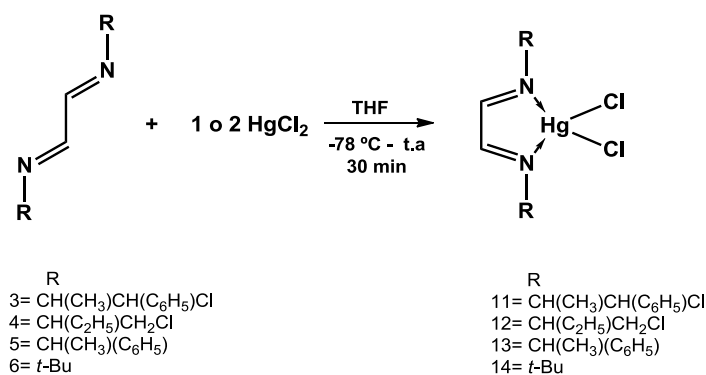


Figura 13. Enlaces de hidrógeno establecidos en la estructura de **10**.

3.1.2 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'-β-cloroetil-diiminas y N,N'-alquildiiminas con mercurio (11-14).

Los ligantes **3-6** se hicieron reaccionar con HgCl_2 en relaciones estequiométricas metal:ligante [1:1] y [2:1] en THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. En las dos reacciones se observó por RMN la formación del mismo compuesto para cada una de las diiminas (**11-14**), se propone que la diimina se comporta como un ligante quelato bidentado, Esquema 23.



Esquema 23. Síntesis de compuestos de mercurio.

Las bandas asignadas al enlace imínico ($\text{N}=\text{C}$) se observaron a menor número de onda, como se ha reportado en la literatura y similar a los observado en los compuestos de zinc.

La espectrometría de masas al igual que en los compuestos de zinc (**7-10**) la sensibilidad a reacciones de sustitución, solo se observan los picos de la diimina y/o de imidazolios.

En los espectros de ^{13}C , la señal del carbono imínico se desplaza a frecuencias bajas por la coordinación del átomo de mercurio a la diimina, 3 ppm en los compuestos **11-13** y 5.4 ppm en el **14**. En ^1H se observó una diferencia de desplazamiento a frecuencias altas en los protones imínicos de alrededor de 0.5 ppm, Tabla 4. Por lo tanto se deduce que los compuestos tienen una estructura similar a la de los de zinc.

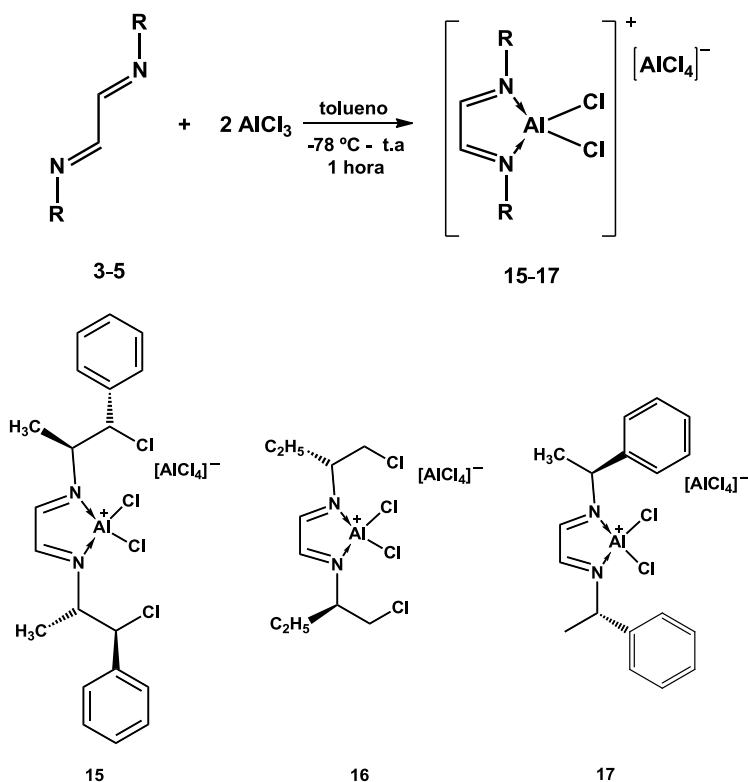
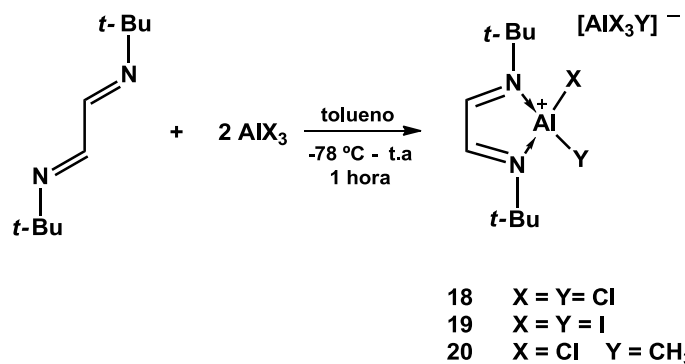
Tabla 4 Datos de RMN ^{13}C y ^1H (CDCl_3 , δ ppm) de los compuestos **11-14**

Diimina libre	3	4	5	6
^{13}C (C=N)	162.3	162.5	160.8	157.3
^1H (HC=N)	8.06	7.89	8.07	7.85
Diimina $\rightarrow\text{Hg}$	11	12	13	14
^{13}C (C=N)	158.2	160.1	158.0	151.9
^1H (HC=N)	8.33	8.08	8.31	8.37

3.1.3 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas con haluros de aluminio (**15-20**).

Las reacciones de los 1,4-diazabutadienos **3-6** con dos equivalentes de tricloruro de aluminio en tolueno, en atmósfera de N_2 y $-78\text{ }^\circ\text{C}$ dieron los compuestos de coordinación de aluminio iónicos **15-17**, Esquema 24. Mientras que las reacciones del ligante **6** con AlCl_3 , AlI_3 y AlMeCl_2 dieron los compuestos **18-20**, Esquema 25.

Los compuestos **16** y **17** son sólidos de color café que precipitan de la mezcla de reacción y que se caracterizaron por IR y análisis elemental. El compuesto **15** es el menos estable y sólo se caracterizó por RMN de ^{27}Al . Compuestos **18-20** son más estables y se aislaron como sólidos de color amarillo (**18** y **20**) y café (**19**). Se obtuvo el análisis de difracción de rayos-X del compuesto **20**.

Esquema 24. Reacción general de diiminas **3-5** con tricloruro de aluminio y sus productos **15-17**.Esquema 25. Síntesis de compuestos de coordinación de aluminio con el diazabutadieno **6**.

Los compuestos fueron caracterizados por RMN de ^{27}Al , cada espectro presenta dos señales, la del catión como una señal ancha y la del anión como una señal fina, Tabla 5.

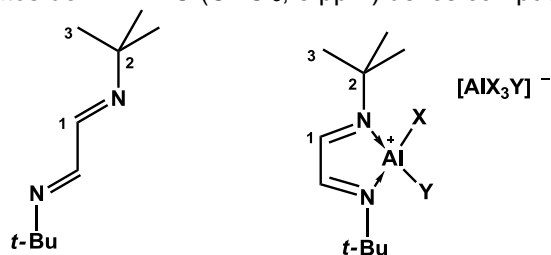
Tabla 5. Datos de RMN ^{27}Al (CDCl_3 , δ ppm) y ($\Delta_{1/2}$ Hz) de compuestos **15-20**.

	15	16	17	18	19	20
$[\text{AlXY}]^+$	+68 (3754)	+62 (3036)	+34 (1250)	+97 (3550)	+89 (2050)	+130 (2000)
$[\text{AlX}_3\text{Y}]^-$	+100.2 (80)	+100.1 (40)	+107.1 (94)	+102.0 (154)	+20.0 (137)	+102.0 (22)

La medida del ancho banda a la mitad de la altura ($\Delta_{1/2}$) de las señales fue importante para su asignación a la especie catiónica o aniónica. Las señales del catión son anchas ya que el átomo de aluminio catiónico no está en un ambiente simétrico mientras que la especie aniónica al tener mayor simetría proporciona señales finas⁵³.

A diferencia de los compuestos de coordinación neutros, en los compuestos iónicos se observa un mayor efecto en los desplazamientos de ^{13}C en el sistema imínico que se mueven a frecuencias altas ~ 5 ppm en los compuestos **18-20**. En la tabla 6 se muestran los datos de ^{13}C para los compuestos **18-20**.

Tabla 6 Datos de RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm) de los compuestos **18-20**



18 X = Y = Cl
19 X = Y = I
20 X = Cl Y = CH₃

	C1	C2	C3	C-Al
6	157.6	57.9	29.1	
18	163.5	65.8	29.7	
19	159.9	65.4	30.7	
20	162.8	64.2	29.6	-8.3/-8.9

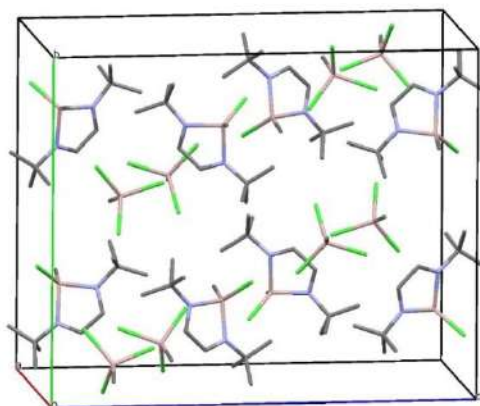
En el compuesto **20** preparado de diclorometilaluminio se observan las señales en ^{13}C de los metilos unidos al aluminio, uno de la parte catiónica y otro de la aniónica, con valores de desplazamiento negativos en -8.3 (catión) y -8.9 (anión).

La resonancia de ^1H muestra la misma tendencia en los desplazamientos de los protones imínicos que aparecen en frecuencias más altas ($\Delta\delta$ de ~ 1.5 ppm). El mismo comportamiento se observa para los protones de los metilos del *t*-butilo se desplazan ~ 0.5 ppm a frecuencias altas. En el compuesto **20** se observan las señales correspondientes a los protones de los metilos unidos al átomo de aluminio los cuales tienen desplazamientos negativos, en -0.17 (catión) y -0.53 (anión), Tabla 7.

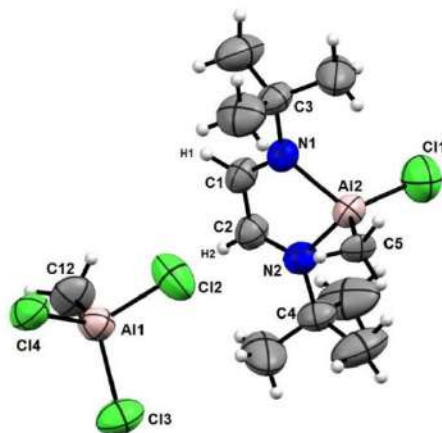
Tabla 7. Datos de RMN ^1H (CDCl_3 , δ ppm) de los compuestos **18-20**

	H1	H3	H ₃ C-Al
6	7.78	1.10	
18	9.06	1.70	
19	9.28	1.85	
20	8.98	1.62	-0.17/-0.53

El compuesto **20** cristalizó de una solución de CHCl_3 , en un sistema ortorrómbico en un grupo espacial P_{bca} con ocho moléculas en la celda unitaria, Figura 14.

Figura 14. Celda unitaria del compuesto de coordinación **20**.

Las longitudes de enlace C1-N1 de 1.284(7) y C2-N2 de 1.279(8) Å corresponden a enlaces doble C=N, mientras que el enlace C1-C2 de 1.459(9) Å corresponde a un enlace sencillo C-C, estas longitudes confirman que se mantienen el sistema diimínico. Las longitudes de enlace Al-N1 y Al-N2 son de 1.956(5) y 1.971(5) Å respectivamente, Figura 15.

Figura 15. Estructura de rayos-X del compuesto de coordinación iónico **20**.

Si se compara con las longitudes de enlace N-Al reportadas del sistema espiránico de aluminio⁴⁴ que son de 1.91 y 1.82 Å, se puede observar que el compuesto **20** tiene longitudes de enlace más largas N-Al (1.956 y 1.971 Å) ya que se tratan de enlaces de coordinación, Figura 16.

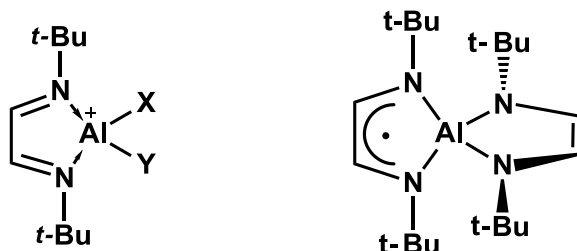


Figura 16. Diferencia entre compuesto **20** y espiránico de aluminio⁴⁴.

La geometría alrededor de los átomos de aluminio es tetraédrica distorsionada lo cual confirma lo observado en las señales de RMN de ²⁷Al, características para aluminio tetracoordinado. En el catión se observó que el ángulo N1-Al-N2 es de 84.6 (2)^o mientras que el de Cl1-Al-C5 es de 121.7 (2)^o, Figura 16. En el anión los ángulos Cl-Al-Cl están alrededor de 105^o y los ángulos C-Al-Cl son en promedio de 113^o, Figura 17.

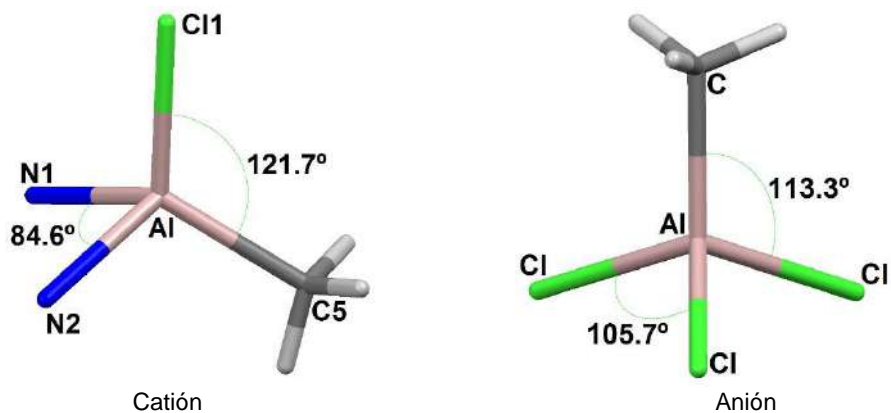


Figura 17. Geometría alrededor de los átomos de aluminio en el compuesto **20**

Se observaron dos interacciones de tipo anagósticas de dos átomos de hidrógeno al átomo de aluminio con distancias de 2.67 y 2.85 Å ($\sum_{r_{WH}} \text{H-Al} = 3.3 \text{ Å}$) y ángulos C-H...Al de 119 y 104^o, Figura 18.

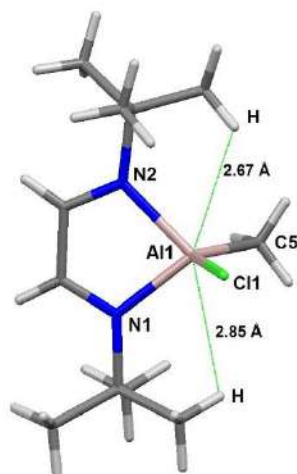


Figura 18. Interacción anagógica H...Al en el compuesto **20**

Existen dos interacciones Cl... π del sistema imínico con distancias entre Cl...C en un rango de 3.17-3.27 Å, las interacciones se dan a través de átomos de cloro de la parte aniónica con el sistema imínico de la parte catiónica, Figura 19.

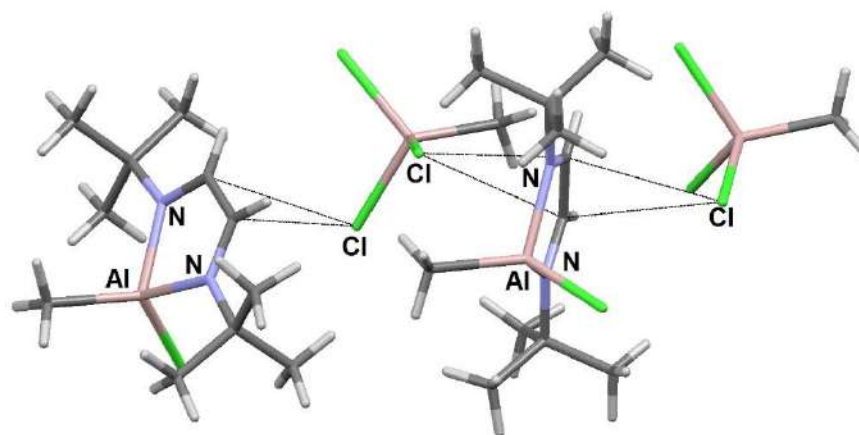
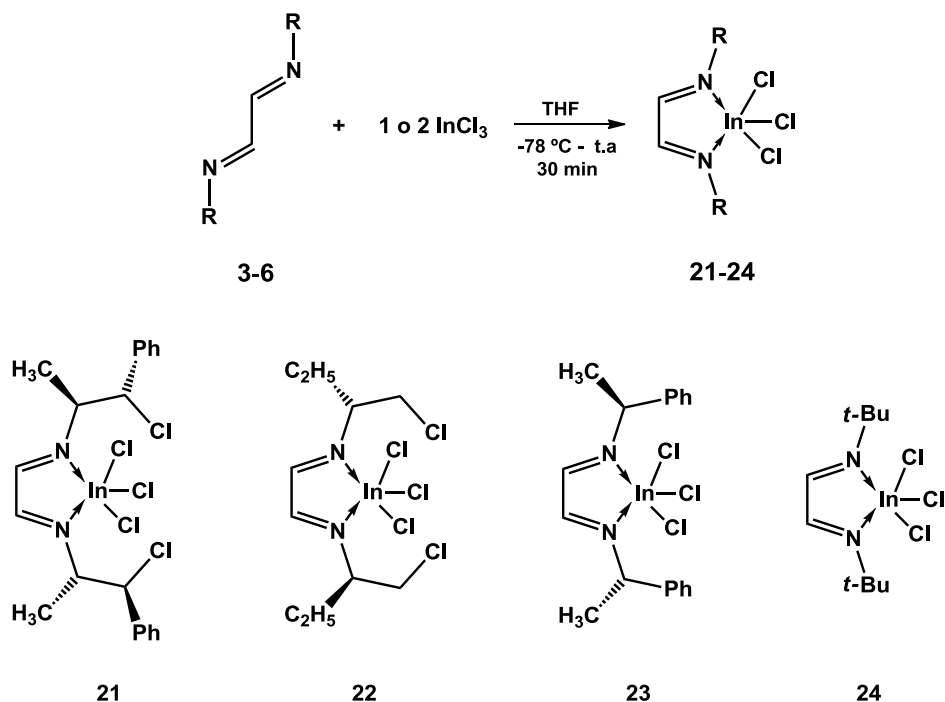


Figura 19. Interacciones intermoleculares Cl...C en el compuesto **20**.

3.1.4 Síntesis y caracterización de compuestos de coordinación de N,N'- β -cloroetildiiminas y N,N'-alquildiiminas con tricloruro de indio (21-24).

En las reacciones con tricloruro de indio con los diazabutadienos **3-6** en solución de THF a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se usaron dos relaciones estequiométricas (ligante:metal) 1:1 y 1:2. En las dos relaciones se observó la formación del mismo compuesto, Esquema 26.

Esquema 26. Síntesis de compuestos de coordinación de indio **21-24**.

La RMN ayudó a monitorear la formación de los productos, las diiminas son muy solubles en los disolventes comúnmente utilizados en la resonancia, pero los productos de reacción en algunos casos son insolubles. En las soluciones homogéneas sin precipitado las señales se ven anchas. Este fenómeno se atribuye a la presencia de un comportamiento fluxional entre el ligante y el átomo metálico.

En los compuestos de indio **21 – 24**, los espectros de ^1H y ^{13}C mostraron un ligero cambio en los desplazamientos del carbono y del protón imínico, como ocurrió con los derivados de coordinación de zinc y mercurio.

Para el compuesto **21** se hizo un seguimiento de su comportamiento fluxional en RMN, con experimentos de temperatura variable, desde $-60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $+25\text{ }^\circ\text{C}$. En el experimento de relación equimolar metal:ligante, a baja temperatura se observó la presencia de dos señales en la zona del carbono imínico, una fina en 162.6 ppm (C1) y otra ancha en 156.1 ppm (C1*), Figura 20a. Lo anterior indicaba la presencia de dos compuestos o bien la asimetría del compuesto de coordinación, por la presencia de dos señales para los carbonos imínicos. El espectro de la misma muestra a temperatura ambiente solo tiene una señal ancha para carbono imínico en 162.1 ppm (C1), Figura 20b. Este hecho permite proponer que a baja temperatura predomina una forma monocoordinada y que a

temperatura ambiente el indio se encuentra coordinado al diazabutadieno de forma quelato bidentada, Esquema 27. Este comportamiento es similar a lo reportado en los compuestos de platino³⁷.

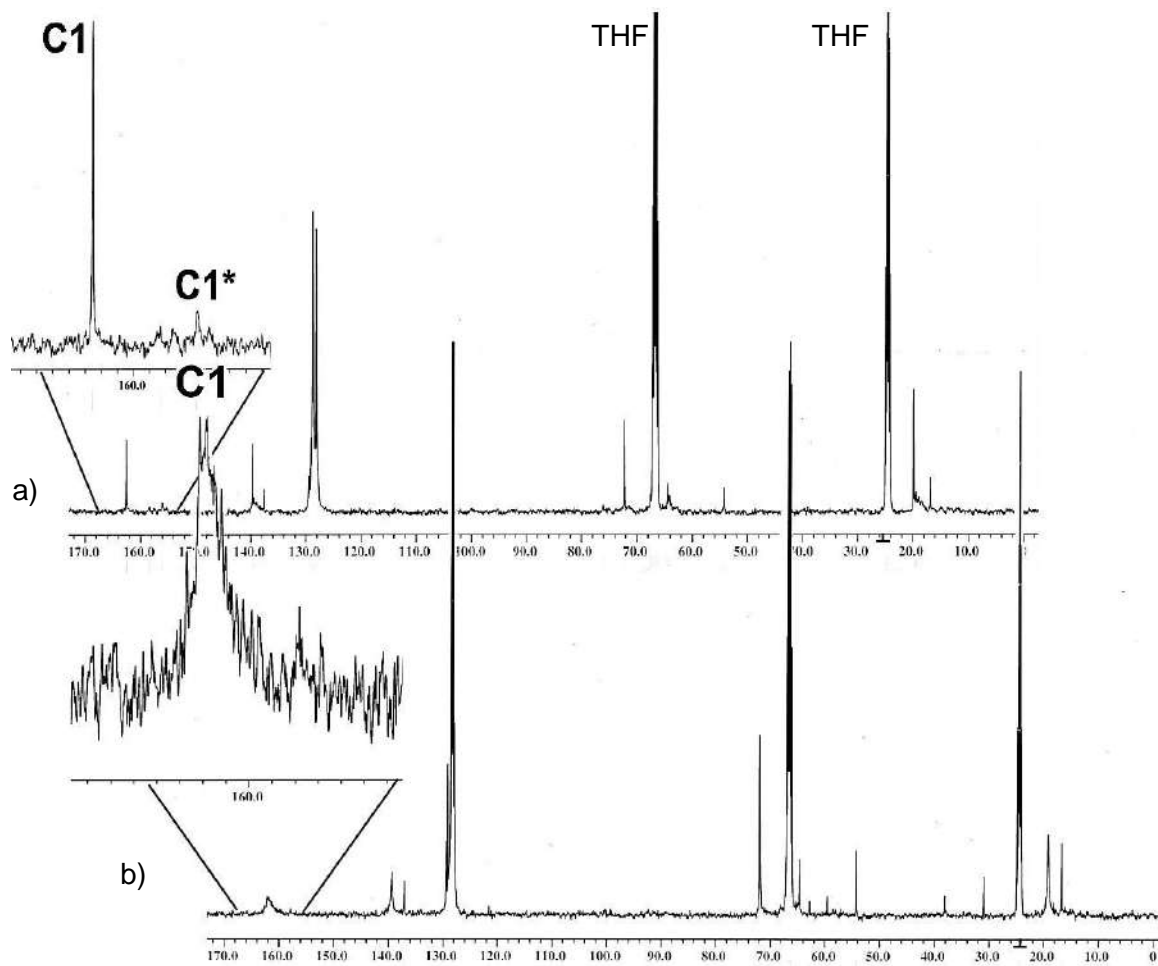
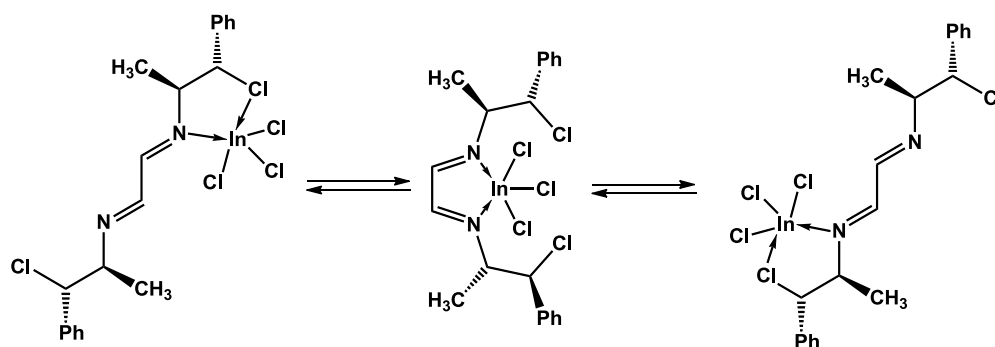


Figura 20. Espectros de reacción equimolar a: (a) $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (b) temperatura ambiente.



Esquema 27. Equilibrio propuesto para isómeros de coordinación de indio.

En el experimento de ^{13}C con dos equivalentes de InCl_3 y uno de ligante, a baja temperatura se observan tres juegos de señales. Las del compuesto monocoordinado 162.6 (fina) y 156.0 (ancha) ppm en un 30% y una tercera señal ancha en 158.1 ppm (70%) que se atribuye a un compuesto di-coordinado. Cuando la misma muestra se observa a temperatura ambiente, existen solo dos juegos de señales, uno para el monocoordinado en equilibrio en 162.1 ppm y otro en 158.0 ppm para el compuesto dicoordinado, Figura 21.

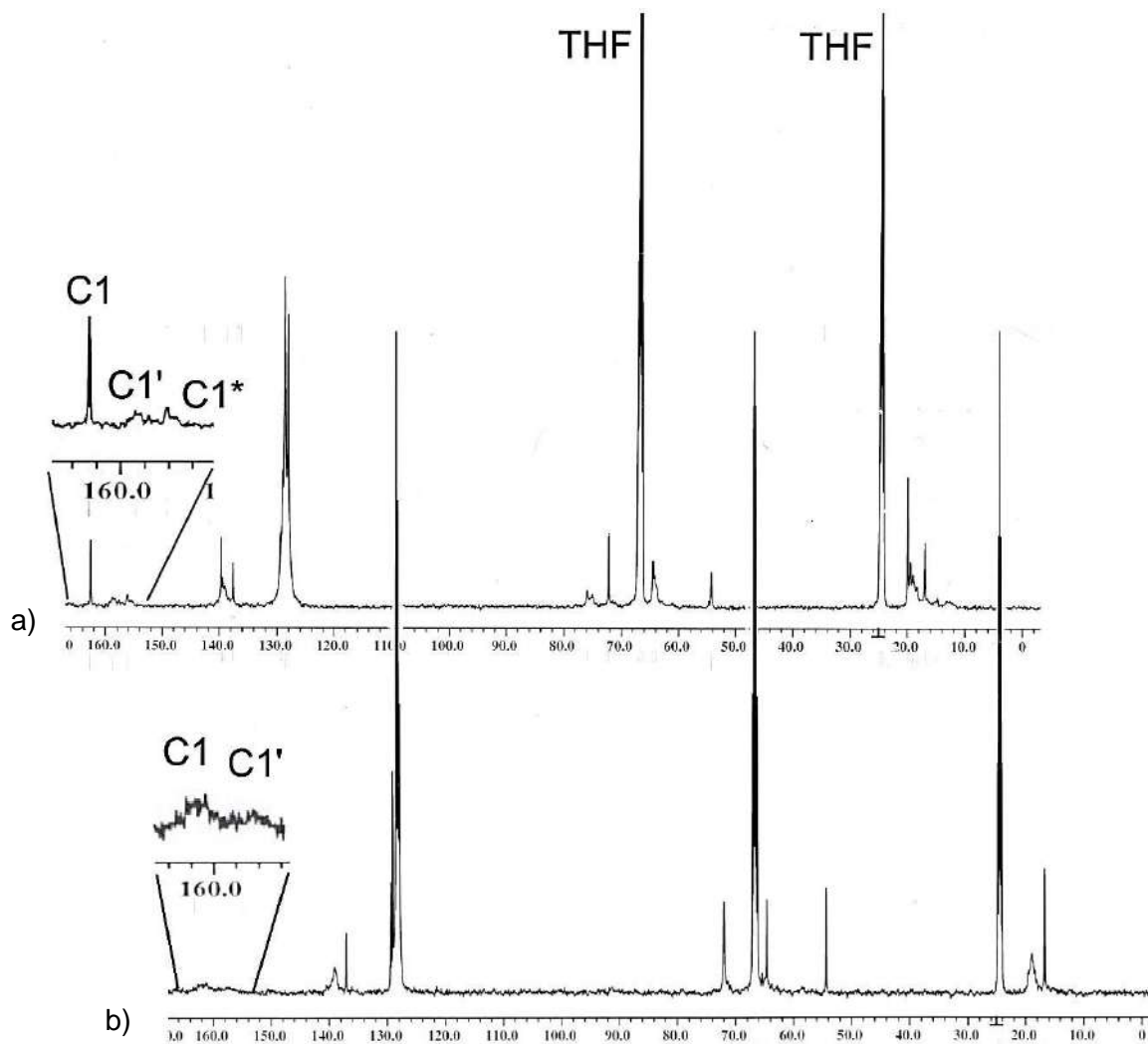


Figura 21. Espectros a: (a) $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (b) temperatura ambiente en relación 1:2 [L:In].

Para la señal del carbono imínico en 158 ppm se propone un compuesto dicoordinado en el que cada nitrógeno se coordina con átomos de indio de manera independiente, la estructura propuesta es la siguiente, Figura 22.

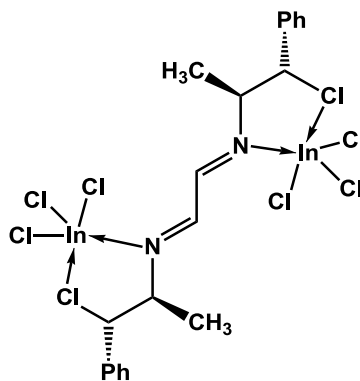
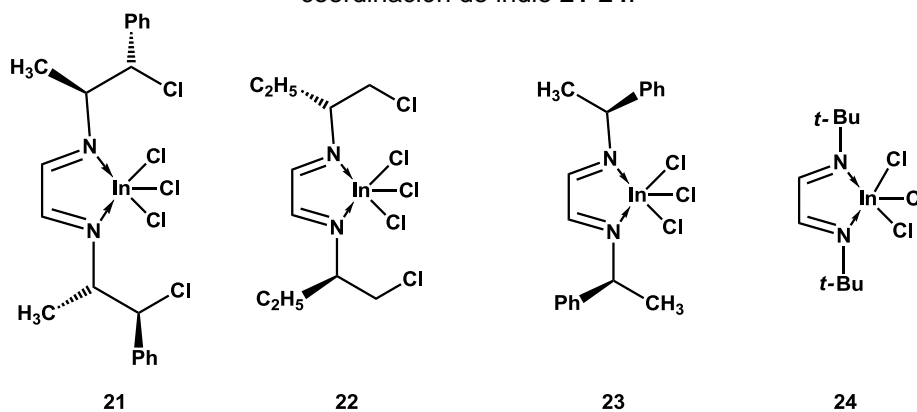


Figura 22. Compuesto bidentado propuesto para relación 2:1 [metal:ligante]

Los espectros de RMN de los compuestos de coordinación de indio **21-24**, a temperatura ambiente, muestran una diferencia de desplazamiento del carbono imínico hacia frecuencias bajas en un rango de ~3 ppm, Tabla 8. Las señales de los otros carbonos no tienen desplazamiento significativo de las señales.

Tabla 8. Señal de ^{13}C (CDCl_3 , δ ppm) del carbono imínico de las diiminas libres y compuestos de coordinación de indio **21-24**.



	3	4	5	6
Diimina libre				
^{13}C (C=N)	162.3	162.5	160.7	157.3
Diimina \rightarrow In	21	22	23	24
^{13}C (C=N)	161.9	156.2	156.6	155.4

La espectroscopía en el IR muestra dos bandas una en $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ y otra en $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ que son las asignadas para diazabutadienos en conformación *E-s-cis-E* y que se encuentran en esta conformación cuando están coordinados de forma quelato, Figura 23.

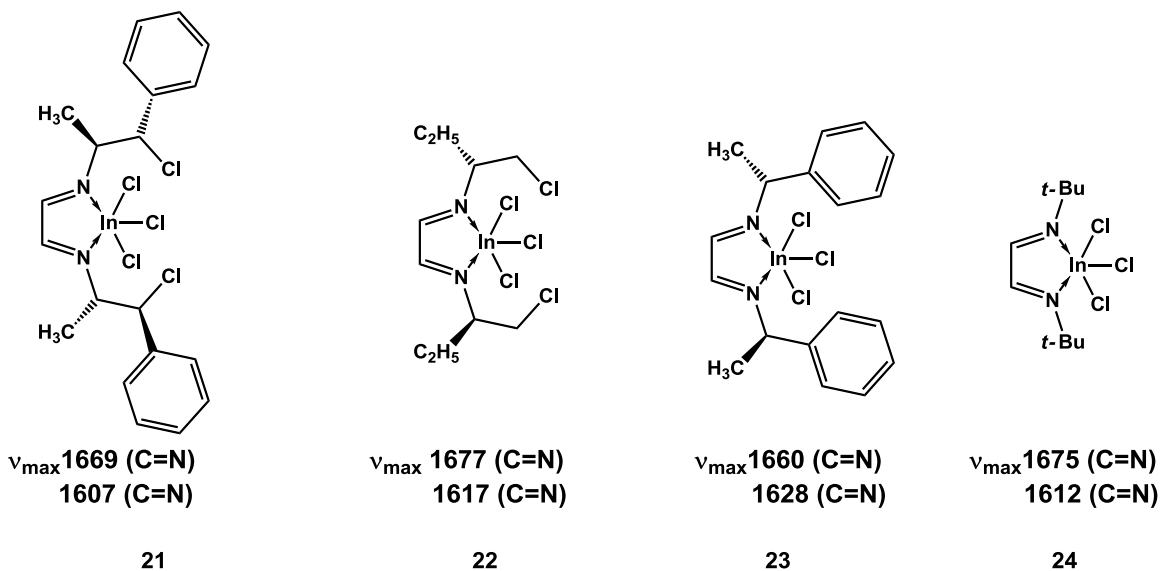


Figura 23. Bandas en el IR para los compuestos 21-24.

Del compuesto **21** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio en estado sólido por difracción de rayos-X. Este compuesto cristalizó de una solución de THF en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial $P2_12_12_1$, Figura 24.

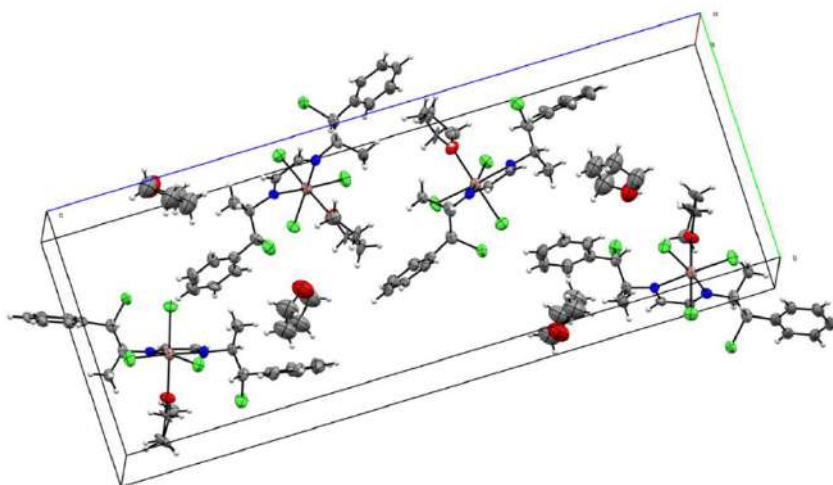


Figura 24. Celda unitaria del compuesto de coordinación de indio **21**.

El compuesto cristalizó con dos moléculas de THF, una de estas se encuentra coordinada al átomo de indio, la otra solo como disolvente de cristalización. Las longitudes de enlace N-In son de 2.313(7) Å (N1-In) y 2.380(6) Å (N2-In), semejantes a las reportadas para un sistema diazabutadieno con indio⁴¹. Las longitudes de enlace en el ligante son de 1.242(9) Å para N1-C3, 1.26 (1) Å para N2-C4 que son características de enlace doble C=N y de

1.504(10) Å para el enlace sencillo C3-C4. De acuerdo a lo anterior se confirma que se mantiene el sistema diimínico y solo se encuentra coordinado al átomo de indio, Figura 25.

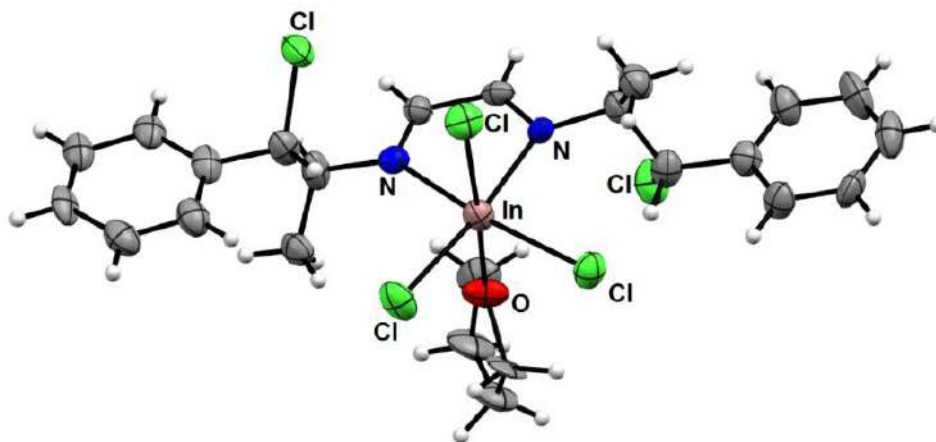


Figura 25. Estructura de rayos-X del compuesto **21**.

El átomo de indio se encuentra hexacoordinado con geometría octaédrica distorsionada, su esfera de coordinación está comprendida por tres átomos de cloro, dos átomos de nitrógenos que provienen del diazabutadieno y el oxígeno de la molécula de THF, Figura 26.

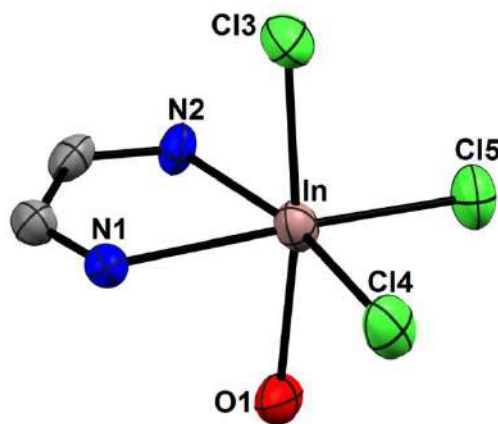


Figura 26. Geometría octaédrica alrededor del átomo de indio en el compuesto **21**.

El ángulo N1-In-N2 es de $72.2(2)^\circ$ mientras que los ángulos N1-In-Cl4 y N2-In-Cl5 son de $98.3(2)^\circ$ y $93.6(2)^\circ$. El valor del ángulo Cl3-In-O1 es de $172.4(2)^\circ$.

En los sistemas octaédricos cuando hay tres ligantes iguales alrededor del átomo metálico se producen isómeros geométricos *fac* y *mer*, La estructura del compuesto **21** corresponde a un isómero *fac* al tener los átomos de cloro (Cl3, Cl4 y Cl5) en una de las caras del octaedro, Figura 27.

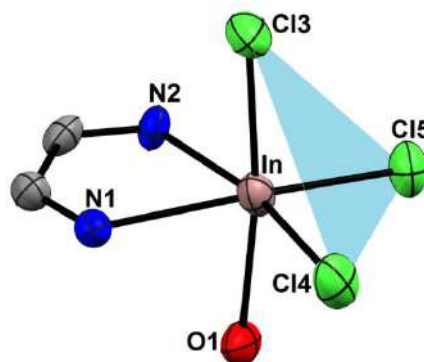


Figura 27. Isomero *fac* del compuesto de coordinación **21**.

Se encontraron interacciones cooperativas CH-Cl así como interacciones de tipo Cl- π . Se encontraron distancias Cl3...H-C3 de 2.762 Å y Cl4...H-C3 de 2.865 Å con ángulos C-H...Cl de 155 y 133° respectivamente. La distancia entre el Cl5 y los carbonos del sistema imínico de la molécula vecina son de Cl5...C3 de 3.35 Å y Cl5...C4 de 3.24 Å, Figura 28.

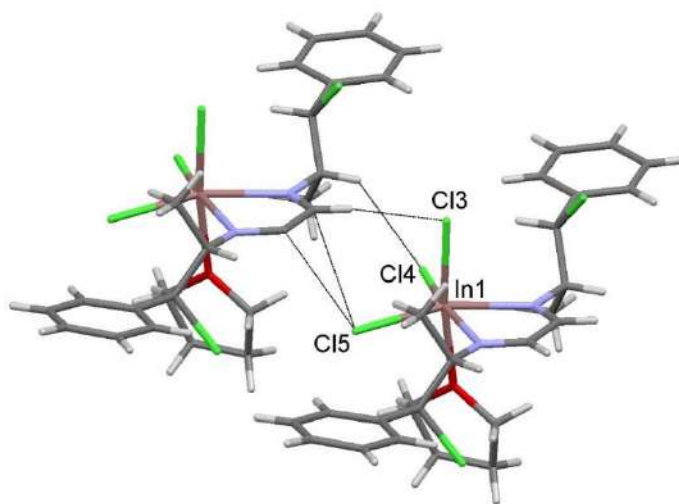


Figura 28. Interacciones intermoleculares encontradas en el compuesto **21**.

3.2 ESTUDIO ESTRUCTURAL POR CALCULOS DFT.

Las diiminas son portadoras de sustituyentes en el nitrógeno con muchos grados de libertad y con grupos alquílicos que impiden su cristalización, con la idea de conocer más acerca de la conformación más estable, se calcularon las estructuras de mínima energía por el método de teoría de funcionales de la densidad (DFT).

Los resultados espectroscópicos indican la formación de compuestos de coordinación de zinc, mercurio, aluminio e indio. Debido a que solo de tres de estos compuestos se obtuvieron los cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X se tomó la decisión de calcular las estructuras de mínima energía.

Surgió la inquietud de saber si en los diazabutadienos con átomos de cloro estos tendrían interacciones con el centro metálico. Se calculó la estructura de mínima energía de la mayor cantidad de compuestos reportados en este capítulo. A continuación se describirán los resultados de este estudio.

Un primer punto fue hacer un análisis comparativo entre las estructuras de mínima energía que arrojan los cálculos con las obtenidas por la difracción de rayos-X. Se compararon las estructuras obtenidas por difracción de rayos-X de los compuestos de coordinación de zinc **12** y aluminio **20** con las calculadas. En la siguiente figura se muestran las estructuras sobrepuestas, Figura 29.

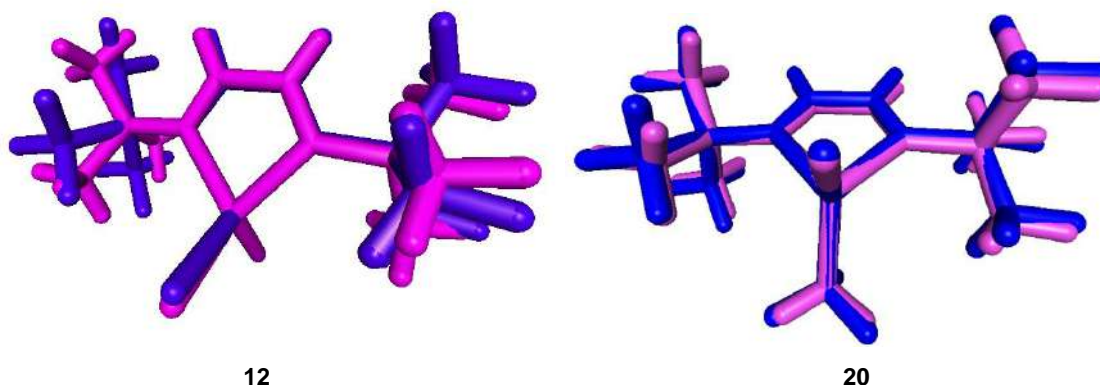


Figura 29 Comparación de estructuras de rayos-X y calculadas de los compuestos **12** y **20**.

Se puede observar que el anillo formado por el diazabutadieno y el metal ajusta muy bien en las dos estructuras. En el compuesto **12** los metilos ajustan adecuadamente y en el

compuesto **20** la estructura de mínima energía coincide muy bien con la estructura de rayos-X.

Se hicieron los cálculos de las estructuras de mínima energía de los compuestos que no cristalizaron para conocer la conformación y si existieran interacciones, a continuación se describen.

Con el diazabutadieno **3** se obtuvieron los compuestos de coordinación **7** (Zn), **11** (Hg), **15** (Al) y **21** (In) de este último se tiene también la estructura de rayos-X. Los compuestos **7**, **15** y **21** fueron calculados.

En el compuesto **7** se observa que los átomos de cloro de los sustituyentes se encuentran en lados opuestos. Los átomos de cloro en los sustituyentes no están dirigidos al centro metálico, Figura 30.

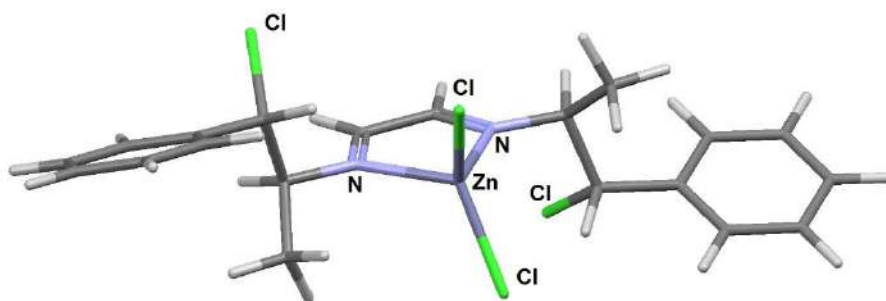


Figura 30. Estructura de mínima energía para el compuesto **7**.

La geometría alrededor del átomo de zinc es tetraédrica distorsionada, muy similar a lo observado en la estructura de rayos-X del compuesto **12**, Figura 31.

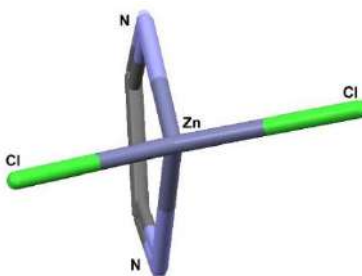


Figura 31. Geometría alrededor del átomo de zinc tetraédrica distorsionada.

En el catión del compuesto de aluminio **15** se observa muy similar al anterior de zinc en el fragmento del diazabutadieno. La geometría alrededor del átomo de aluminio es tetraédrica. Se encontraron posibles interacciones de tipo anagóstico C-H...Al con distancias de 3.08 Å y ángulos de 97°, muy similar a lo observado en la estructura de rayos-X del compuesto 20, Figura 32.

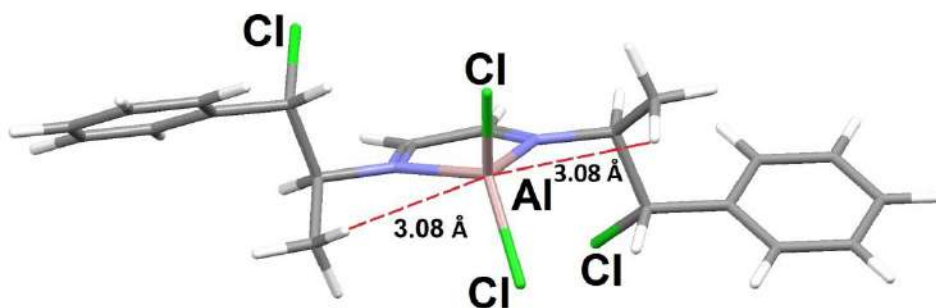


Figura 32. Estructura de mínima energía para el compuesto iónico **15**.

Para el compuesto de coordinación **21** se muestra la estructura de mínima energía y de rayos-X, Figura 33.

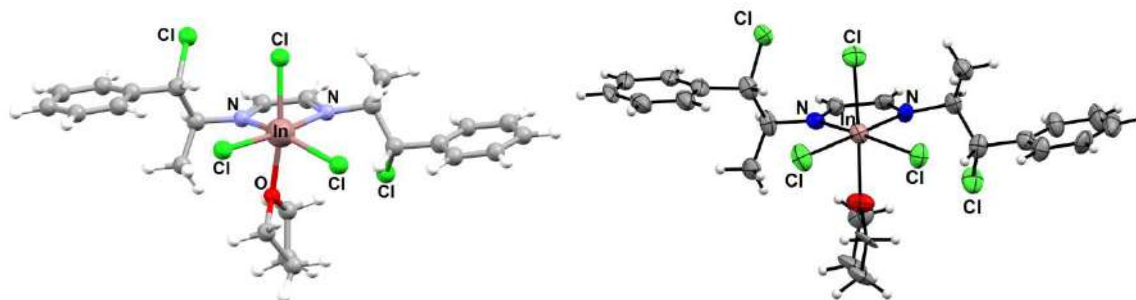


Figura 33. Estructura calculada y de rayos-X del compuesto de coordinación **21**.

Las distancias N-In son de 2.335 Å y 2.402 Å, similares a las de la estructura de rayos-X que son de 2.314 Å y 2.380 Å. El ángulo N-In-N en la estructura calculada es de 71.5° mientras que en rayos-X se tiene un ángulo de 72.18°.

Se puede observar que la geometría de la estructura calculada está más distorsionada que la observada en rayos-X, el ángulo Cl-In-O en la estructura calculada es de 165° mientras que en la estructura de rayos-X es de 172°, Figura 34.

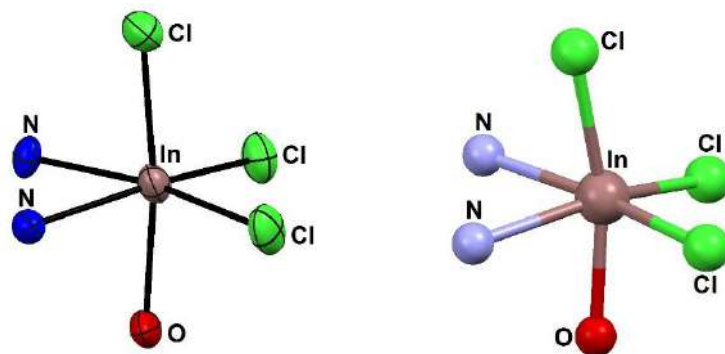


Figura 34. Geometría octaédrica del átomo de indio en la estructura de rayos-x y estructura calculada.

Se hizo el cálculo del compuesto de coordinación sin tomar en cuenta la molécula de disolvente. Se logró obtener una estructura de mínima energía en donde el indio se encuentra pentacoordinado sin embargo se propone una interacción estabilizante, de uno de los cloros de los sustituyentes hacia el indio con una distancia $\text{Cl}\cdots\text{In}$ de 2.883 Å con un ángulo de 91° , Figura 35.

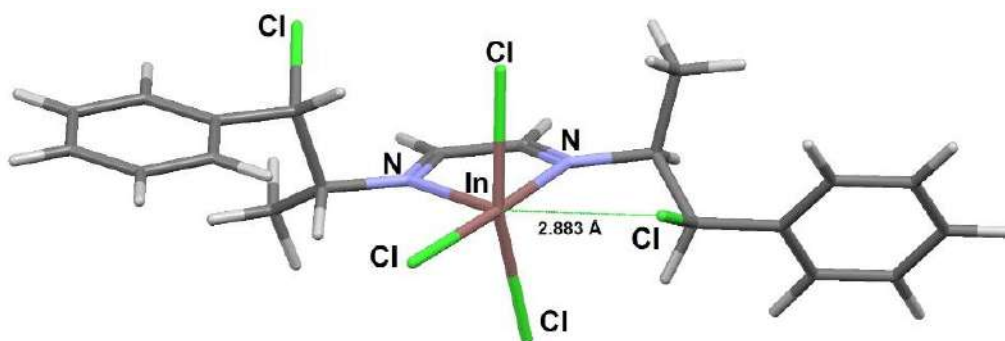


Figura 35. Estructura de mínima energía con indio pentacoordinado.

De esta manera el átomo de indio se encuentra hexacoordinado con una geometría octaédrica distorsionada, Figura 36.

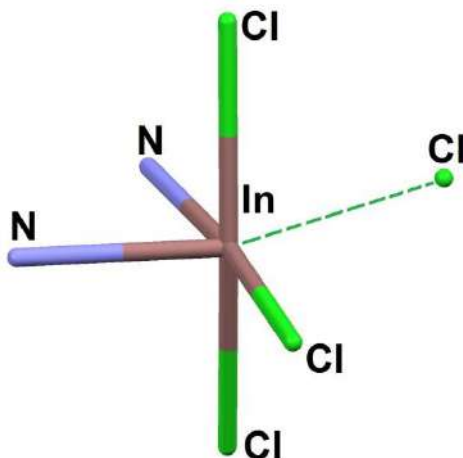


Figura 36. Geometría de indio hexacoordinado en la estructura calculada.

De acuerdo a lo observado en RMN cuando se usa una relación estequiométrica diimina:indio [1:2] a baja temperatura se observó el compuesto quelato así como señales que corresponden a un compuesto dicoordinado puente. Para conocer si esta estructura es posible, se hizo el cálculo de esta molécula que dio la estructura de mínima energía. Se observa que en la estructura se mantiene la conformación de la diimina. En esta estructura se observa distancias cortas Cl...In de 3.61 Å con ángulos C-Cl...In de 71°, que se proponen como interacciones estabilizantes, Figura 37.

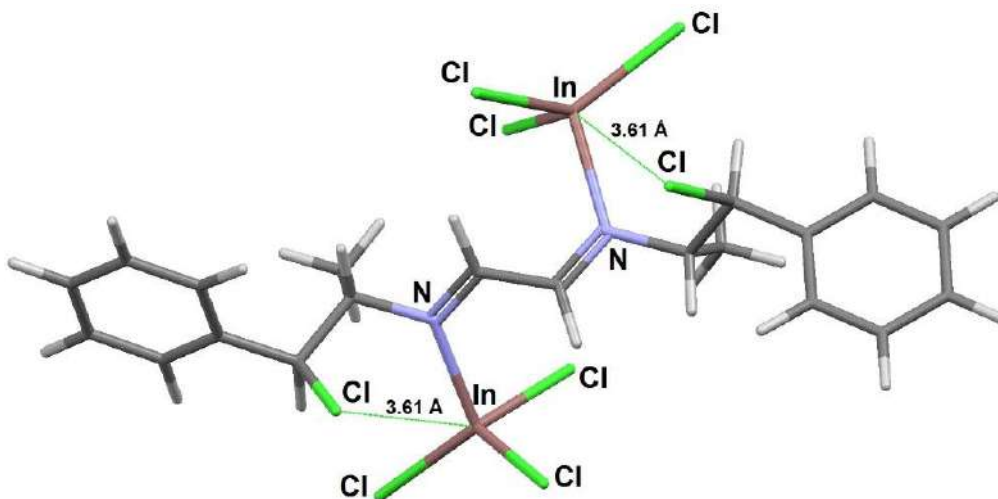


Figura 37. Estructura calculada del compuesto dicoordinado puente de indio.

Se observa que uno de los ángulos Cl-In-Cl es más grande debido al acercamiento del cloro del sustituyente al átomo de indio, Figura 38.

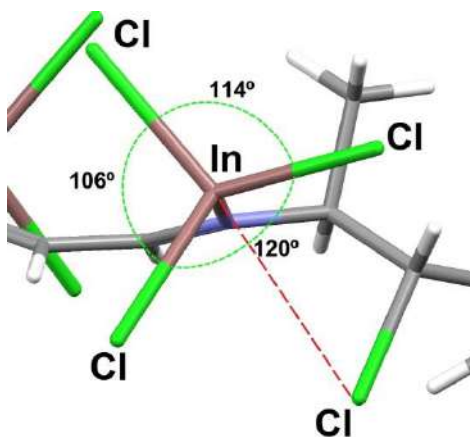


Figura 38. Ángulos alrededor del átomo de indio.

4. CONCLUSIONES.

Se encontraron las condiciones para la síntesis de compuestos de coordinación de Zn(II), Hg(II), Al(III) e In(III), derivados de los N,N'-dialquil-1,4-diazabutadienos **3-6**. Estos nuevos compuestos son altamente reactivos e inestables, por lo que para su análisis en solución por RMN y en estado sólido por IR y difracción de rayos-X se manejaron en atmósfera inerte y seca. La reactividad ante procesos de sustitución impidió que los compuestos se analizaran por espectrometría de masas TOF de alta resolución.

Se determinó que en los compuestos de coordinación, los diazabutadienos se enlazan a los metales como quelato bidentado. Hecho que fue determinado en solución por RMN. Este modo de coordinación fue confirmado por espectroscopía de IR y por difracción de rayos-X, en estado sólido.

En las condiciones de reacción estudiadas, se estableció que la naturaleza del compuesto metálico depende del metal usado, se obtuvieron compuestos iónicos de aluminio y compuestos neutros de zinc, mercurio o indio. Además, se resolvió la primera estructura de rayos-X de un derivado diamagnético de diazabutadieno coordinado a un átomo de indio.

El análisis de las estructuras de rayos-X permitió encontrar interacciones no clásicas de tipo anagóstico C-H...Al en el compuesto de coordinación **20**.

Por RMN se estableció un comportamiento fluxional en los compuestos de coordinación de indio, no descrito antes para metales del grupo principal.

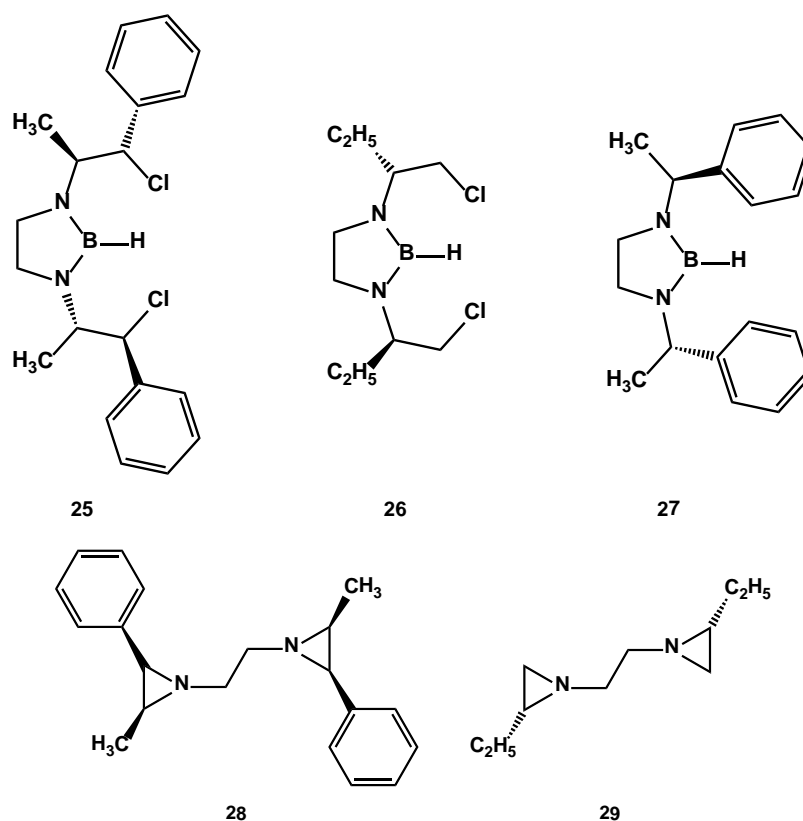
Los cálculos por el método DFT se validaron al llegar a estructuras de mínima energía similares a las obtenidas por difracción de rayos-X. Además, los cálculos permitieron estudiar las estructuras de los compuestos que no dieron cristales adecuados para la difracción de rayos-X y estudiar las interacciones estabilizantes que en ellas se presentan.

CAPÍTULO 3

Reacciones de N,N'-β-cloroetildiiminas y N,N'-α-metilbencildiimina con reactivos de boro

1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se reporta las reacciones de los N,N'-dialquil-1,4-diiminas con agentes reductores derivados de boro de diferente naturaleza, el borano dimetilsulfuro y el borohidruro de sodio. El estudio da información sobre la competencia que se puede establecer entre la reacción de reducción de los dobles enlaces y la reacción de sustitución de los átomos de cloro en las estructuras diimínicas. Los nuevos compuestos se caracterizaron por IR, espectrometría de masas, RMN de ^1H , ^{13}C y ^{11}B y las nuevas estructuras de boro se optimizaron mediante cálculos DFT para determinar la influencia de los átomos de cloro en la estructura.



Esquema 1. Compuestos reportados en este capítulo.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Heterociclos de nitrógeno y boro.

Se planteó la síntesis de heterociclos que contienen átomos de boro y nitrógeno en anillos aromáticos con seis electrones π , con el interés de comparar su estructura con la de los imidazoles C-H (que se discutirán en el siguiente capítulo). La investigación de la analogía entre los enlaces C-C y C-N ha sido abordada anteriormente⁵⁴. El artículo más clásico es la preparación del boraceno, formado por tres unidades N-B y que es isoelectrónico del benceno⁵⁴, Figura 1.

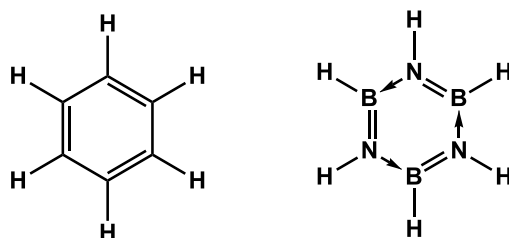


Figura 1. Benceno y boraceno.

Otro ejemplo es el ciclo azaboronilo en el que un fragmento C=C del anión ciclopentadienilo se substituye por uno B-N⁵⁵. La sustitución de grupos C=C por unidades B-N permite la síntesis de nuevos heterociclos isolobales con los de carbono pero con diferente polarización electrónica, Figura 2.

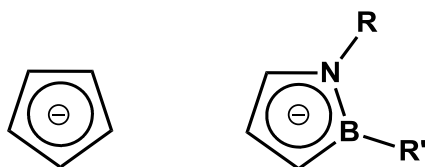


Figura 2. Ciclopentadienilo y azaboracinilo.

Los 1-H-1,3,2-diazaboroles se pueden considerar isolobales del pirrol⁵⁶, por sustitución de dos átomos de carbono sp^2 por uno de boro y otro de carbono, Figura 3.

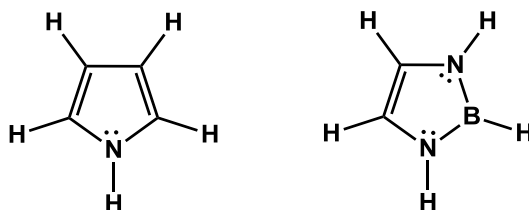
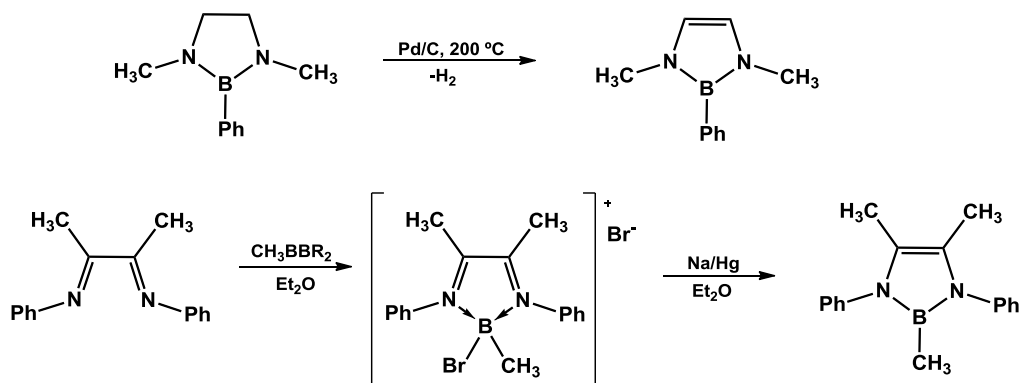


Figura 3. Pirrol y 1-H-1,3,2-diazaboroles, son estructuras isolobales.

La química de los diazaboroles se desarrolló rápidamente⁵⁷. En un principio, el interés se centraba principalmente en la síntesis y elucidación estructural de la nueva clase de heterociclos. Recientemente su estudio se ha concentrado en su reactividad⁵⁷.

Los primeros métodos para la síntesis de diazaboroles se basaron en la deshidrogenación de diazaborolidinas o reducción de sales de diazaborolio^{56,58}, Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis de diazaborolios y diazaborolinas.

El uso de hidruros de boro en la reducción de grupos carbonilos ha tenido desde los sesentas un gran impacto en la síntesis química y permitió reacciones regio y estereoselectivas con rendimientos altos que permitieron mejorar sensiblemente la síntesis de moléculas complejas⁵⁹.

Los hidruros de boro, como el borano (BH_3) o borohidruro de sodio (NaBH_4), han sido modificados en casi todas las formas imaginables para generar cientos de derivados, con diversa reactividad y selectividad^{60,61}.

2.2 Oxazaborolidinas y diazaborolidinas.

Se han hecho numerosos estudios de mezclas de borano o borohidruro de sodio con 1,2-dioles, 1,2-aminoalcoholes o 1,2-diaminas como agentes reductores en reducciones enantioselectivas de carbonilos⁶², Figura 4.

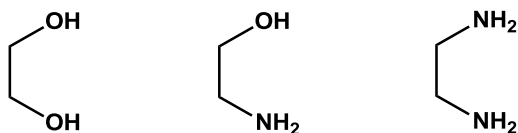
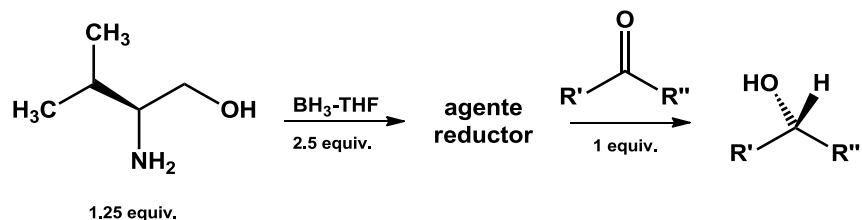


Figura 4. 1,2-diol, 1,2-aminoalcohol, 1,2-diamina.

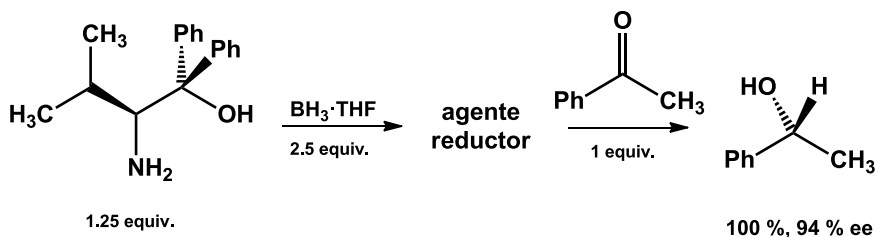
Aunque al principio se reportaban buenos porcentajes de regio y enantioselectividad, la reducción de estos sistemas tenía un uso limitado debido a que las especies reactivas se desconocían y en muchos casos eran insolubles. No se tenía ninguna información acerca del mecanismo que permitía la enantioselectividad⁶³.

El primer reporte del uso de agentes reductores enantioselectivos de boro describe el uso de una mezcla de un aminoalcohol ópticamente activo, el (S)-valinol y $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ en una relación 1:2, en THF y a 30 °C. En estas condiciones, la reducción de cetonas a alcoholes secundarios dio rendimientos muy cercanos al 100 % con excesos enantioméricos de 10 a 73 %⁶⁴, Esquema 3.



Esquema 3. Uso de aminoalcoholes quirales en reducciones catalíticas

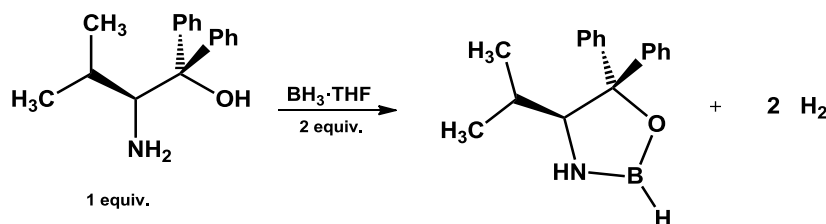
Con el (S)-2-amino-3-metil-1,1-difenilbutan-1-ol se logró reducir la acetofenona a (R)-1-feniletanol con un rendimiento del 100 % y un exceso enantiomérico del 94 %⁶⁵, Esquema 4.



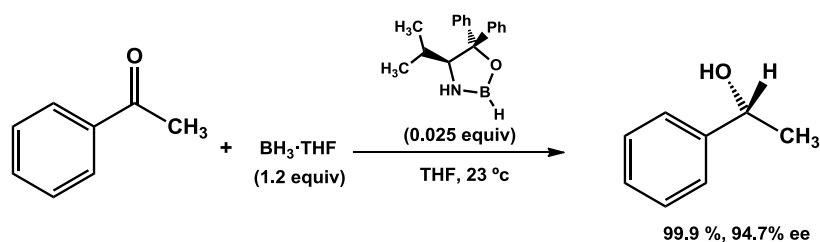
Esquema 4. Reducción enantioselectiva de la acetofenona.

A pesar de los buenos rendimientos y la enantioselectividad de las reacciones, no se tenía claro ni el mecanismo ni la estructura del agente reductor. Un estudio reportó que la

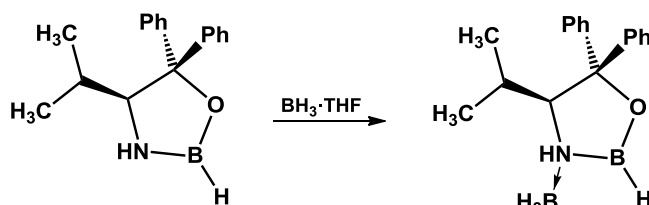
reacción de un aminoalcohol con dos equivalentes de $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ produjo dos equivalentes de hidrógeno gaseoso y la oxazaborolidina. La estructura del heterociclo se determinó por RMN, IR y espectrometría de masas⁶⁶, Esquema 5.



La oxazaborolidina por sí misma no reduce cetonas, la reducción solo se lleva a cabo con un exceso de $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (0.6 equivalentes). En estas condiciones, la reacción es rápida a temperatura ambiente y produce un exceso enantiomérico del 94.7%⁶⁷. Se determinó que la reacción también tiene lugar con cantidades catalíticas de oxazaborolidina con exceso enantiomérico y buenos rendimientos, Esquema 6.



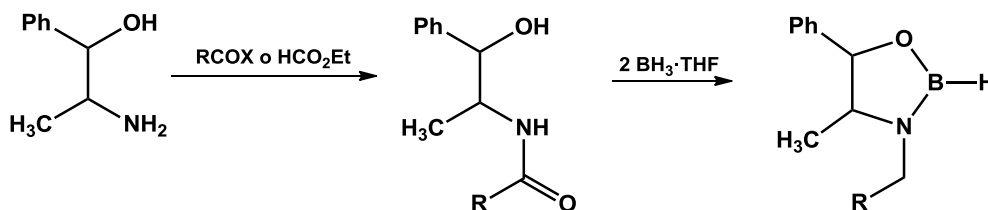
La explicación de la alta enantioselectividad menciona la coordinación de una segunda molécula de borano al nitrógeno de la oxazaborolidina⁶⁶, Esquema 7.



Este intermediario generó interés en el estudio de los compuestos de coordinación de las oxazaborolidinas, catalizadoras de reducciones enantioselectivas.

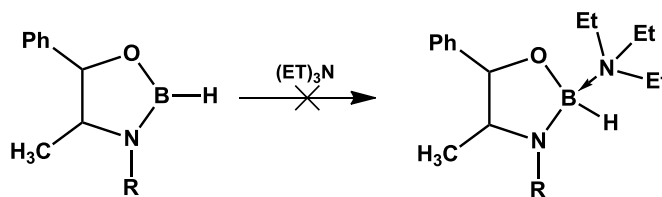
En las oxazaborolidinas los átomos de oxígeno y nitrógeno dan densidad electrónica al boro por retrocoordinación. Los átomos de N y O donadores pierden algunas de sus propiedades básicas y el boro su acidez. Lo anterior ha justificado la exploración de la estructura y capacidad coordinante de estos heterociclos.

Se hicieron estudios con aminoalcoholes que contienen más de un centro estereogénico, como con derivados de la efedrina. Se sintetizaron oxazaborolidinas con sustituyentes de diferente volumen en el nitrógeno, por reducción con $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ de amidas derivadas de norefedrina o norpseudofedrina⁶⁸, Esquema 8.



Esquema 8. Formación de oxazaborolidinas a partir de aminoalcoholes

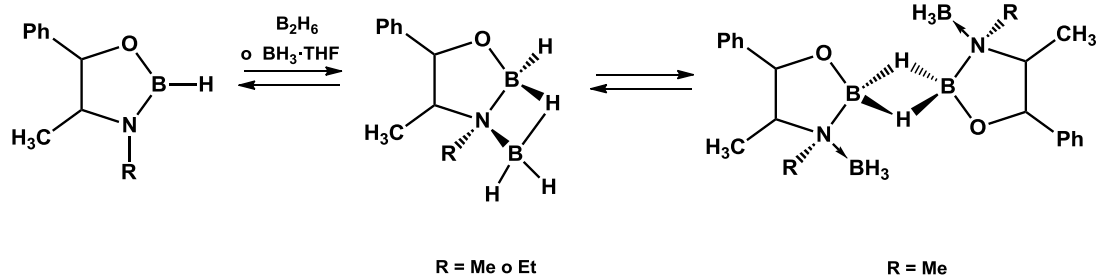
Se estudió la acidez del boro en estas oxazaborolidinas⁶⁹ por adición de bases como la trietilamina, pero no se observó la coordinación $\text{N} \rightarrow \text{B}$, Esquema 9. El comportamiento inerte del boro se atribuyó a la fuerte retrocoordinación en el fragmento O-B-N del heterociclo.



R = Me o Et

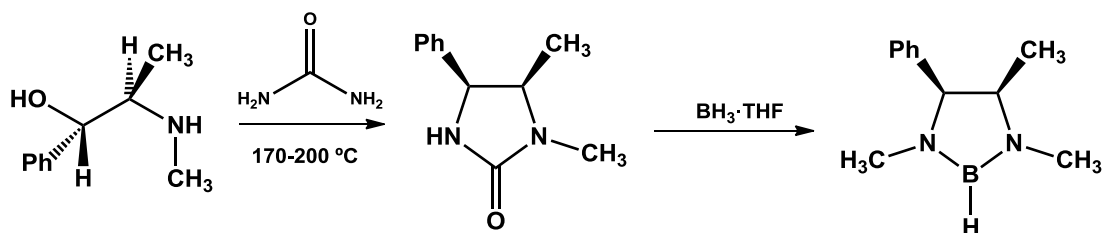
Esquema 9. Reacción de oxazaborolidinas con bases.

La reacción de la oxazaborolidinas con $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ o diborano (B_2H_6) llevó a la formación de compuestos de coordinación $\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$, como mostró la RMN de ^{11}B , Esquema 10.



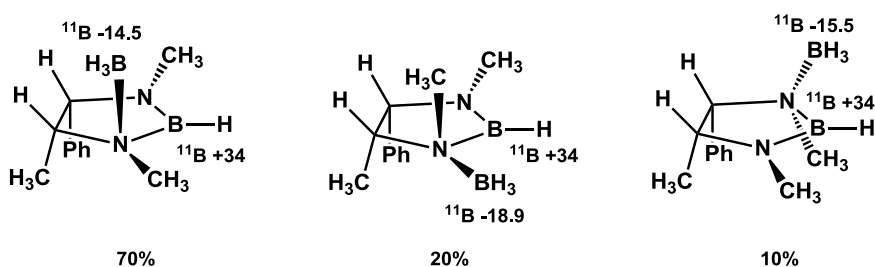
Esquema 10. Reacción de oxazaborolinas con borano o diborano.

Se estudiaron otros heterociclos como las diazaborolidinas⁷⁰, algunas de estas fueron sintetizadas como se muestra en el esquema 11.

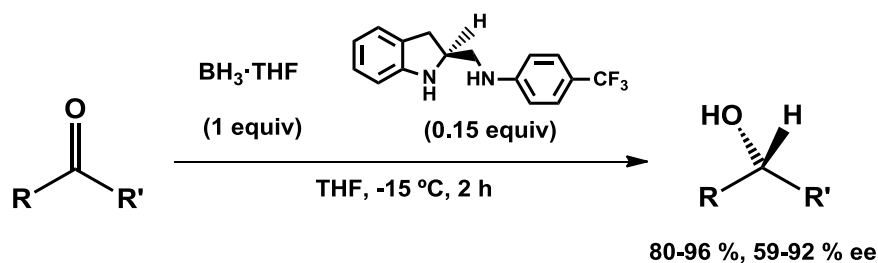


Esquema 11. Síntesis de diazaborolidinas.

La adición del borano a estas diazaborolidinas da tres isómeros, debido a la fijación de la configuración del nitrógeno por la coordinación del BH₃. La RMN de ¹¹B, ¹H y ¹³C permitieron la elucidación de las estructuras, Figura 5.

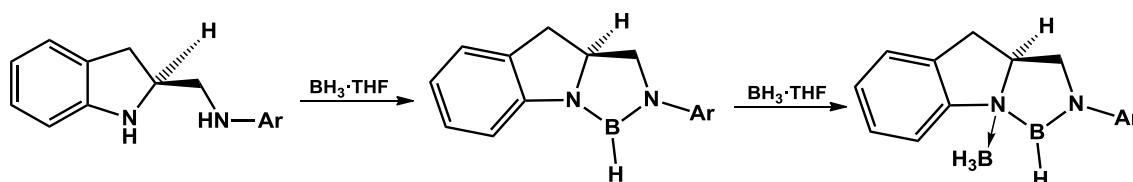
Figura 5. Asignación de los isómeros formados por ¹¹B.

La diaminas ópticamente activas con protones N-H ácidos dan diazaborolidinas, que son usadas en reducciones enantioselectivas de carbonilos⁷¹, Esquema 12).



Esquema 12. Uso de diaminas quirales en reducciones catalíticas de cetonas.

Se propone que se genera una diazaborolidina que en un segundo paso se coordina al borano en exceso, el cual es el grupo activo en la reducción, Esquema 13.



Esquema 13. Formación de catalizador activo a la reducción de cetonas.

2.3 Diazaboroles y diazaborolidinas nucleofílicas.

El anión del diazaborol es un compuesto isoeléctrico a los carbenos N-heterociclos, Figura 6.

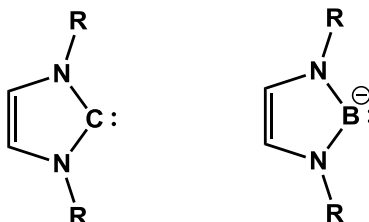
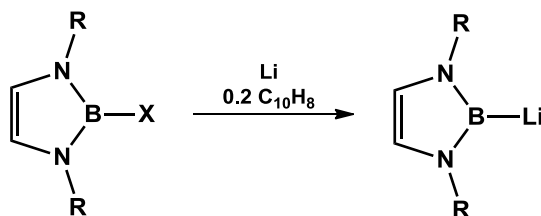


Figura 6. Carbeno N-heterociclo y anión de diazaborol son isoeléctricos.

La carga negativa en el diazaborolio le da un carácter nucleofílico al átomo de boro modificando su característico comportamiento electrófilico. Así se abre un nuevo campo en la química del boro.

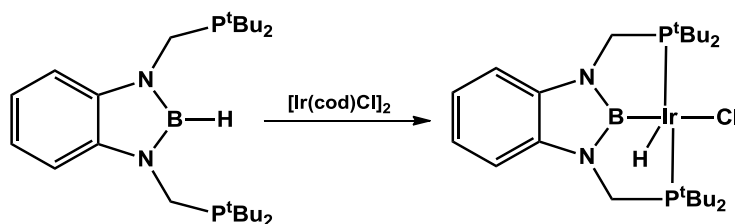
Se preparó el anión de diazaborol a partir de los halogenuros haciendo la reacción con litio metálico en presencia de cantidades catalíticas de naftaleno⁷², Esquema 14.



Esquema 14. Obtención de diazaboroluro de litio.

Con este método se lograron obtener los compuestos litiados de diazaboroles y diazaborolidinas, los cuales han sido probados como nucleófilos y bases de Lewis⁷³.

Recientemente se han desarrollado diazaboroles que en los sustituyentes contengan grupos fosfina para su uso en catálisis⁷⁴, usándolos como ligante tipo pinza PBP con metales de transición como iridio y rodio. Para obtener el compuesto de iridio se hace reaccionar el diazaborol en donde hay adición oxidativa vía B—H, Esquema 15.

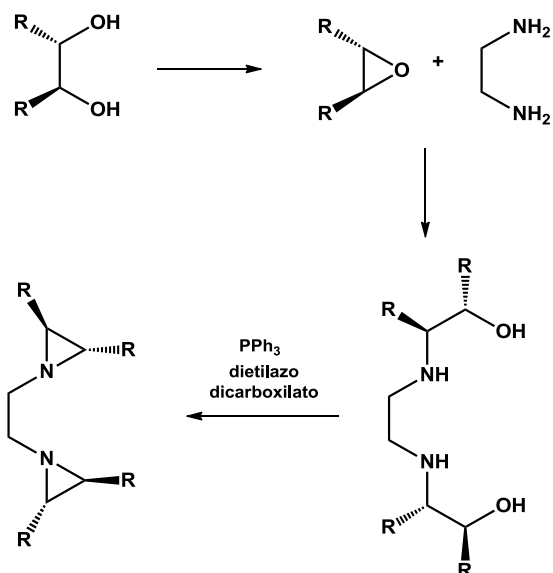


Esquema 15. Compuesto diazaborol usado como ligante tipo pinza PBP.

El interés de los ligantes tipo pinza resalta en la capacidad σ -donadora. Se conoce que los ligantes de tipo borol tienen una mayor capacidad σ -donadora que otros ligantes aniónicos de elementos del segundo periodo tales como carbono, nitrógeno y oxígeno⁷⁵. Este ligante mostró una mayor capacidad σ -donadora que los ligantes PCP.

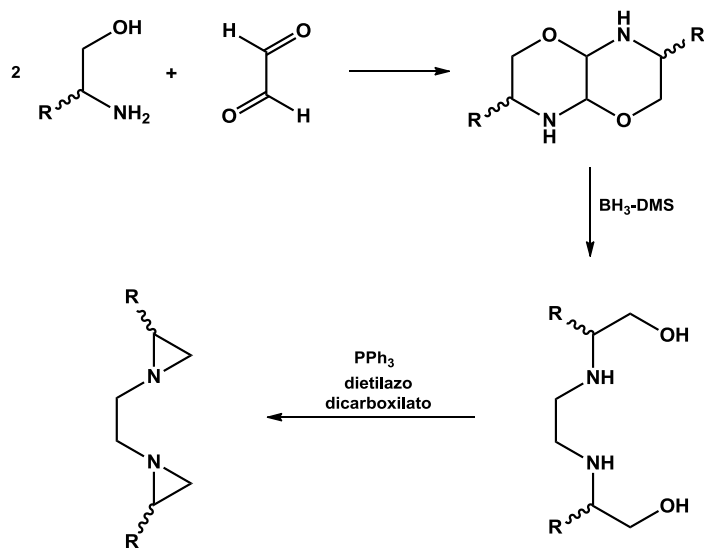
2.4 Bisaziridinetanos.

Se han reportado la síntesis de bisaziridinas quirales a partir de epóxidos, los cuales pueden ser obtenidos a partir de dioles asimétricos. El epóxido se hace reaccionar con 1,2-etilendiamina. La amina producida se trata con trifenilfosfina y dietilazodicarboxilato para generar la bisaziridinetano (reacción de Mitsunobu)⁷⁶, Esquema 16.



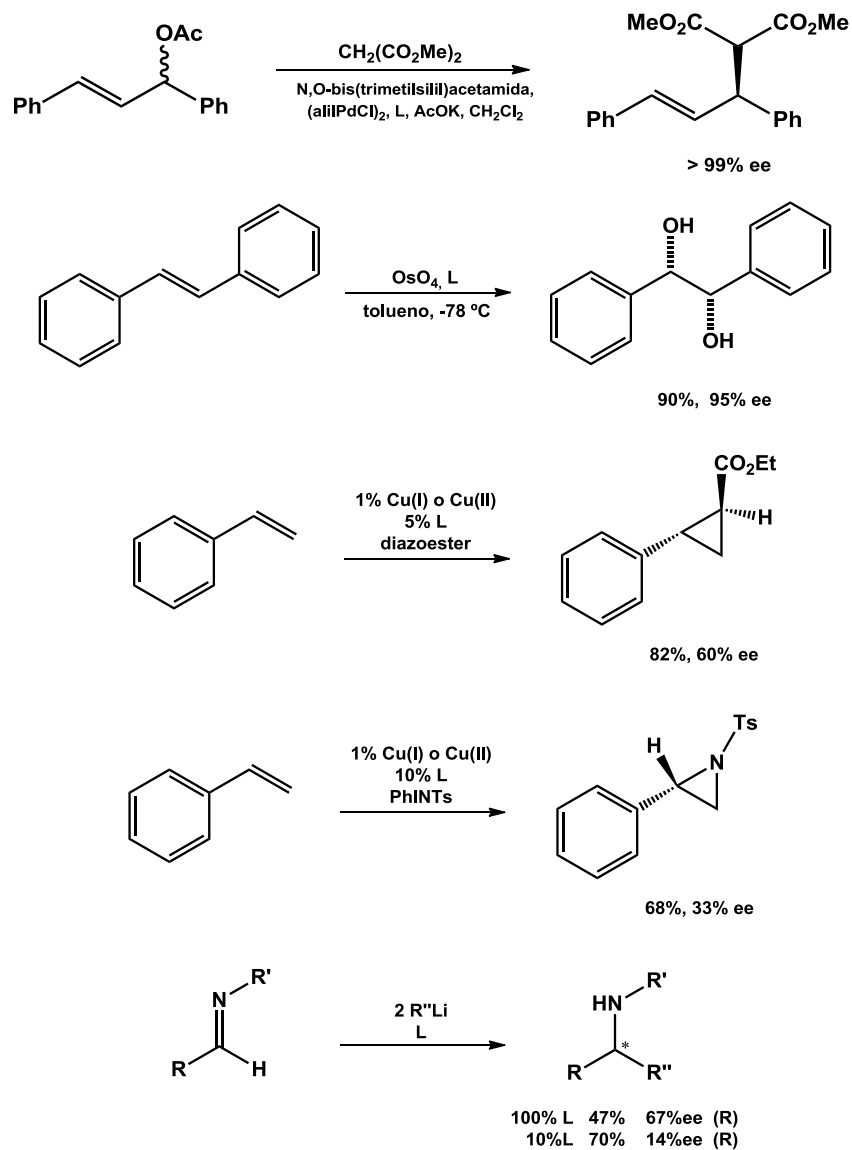
Esquema 16. Diaziridinetanos partiendo de dioles asimétricos.

Otro método de síntesis de bisaziridinas es a partir de etanolaminas. Las etanolaminas reaccionan con glicoxal para generar oxazino-oxazinas³⁰, las cual en condiciones de reducción con borano conducen a las dihidroxi etilenediaminas. La dihidroxi etilenediamina en condiciones de reacción de Mitsunobu genera el bisaziridinetano⁷⁷, Esquema 17.



Esquema 17. Diaziridinetanos a partir de etanolaminas

Los bisaziridinetanos ópticamente activos tienen interés en catálisis, por ejemplo en alquilaciones alílicas asimétricas con paladio⁷⁸. También se han usado en reacciones de dihidroxilación asimétrica de olefinas usando el tetraoxido de osmio, en la ciclopropanación y aziridinación de estireno usando cobre (I) o (II) y en la adición asimétrica a iminas con organolitios⁷⁹, Esquema 18.



Esquema 18. Reacciones catalíticas en donde se ha usado la 1,2-bis(2,3-difenil)aziridiniletano (L).

Se han estudiado las propiedades citotóxicas de algunos compuestos con grupos aziridonios. La acción citotóxica de este tipo de grupos es debida a la formación de enlaces covalentes entre sus grupos alquilo (por apertura del ciclo aziridínico) y diversas

moléculas nucleofílicas presentes en las células. Actúan preferentemente a nivel del ADN y de las bases nitrogenadas.

Los compuestos que han mostrado citotoxicidad son las 4,5-diaziridin-1,2-benzoquinonas, Figura 7, con mayor efecto antitumoral que las 1,4-benzoquinonas, estas últimas deben su citotoxicidad a sus propiedades redox⁸⁰.

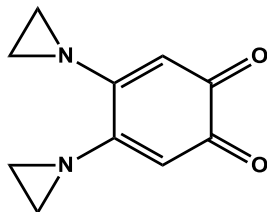


Figura 7. 4,5-diaziridin-1,2-benzoquinonas

El mayor carácter básico de los nitrógenos permite un ataque electrófilico más fácil, lo que determina la velocidad de apertura del ciclo de aziridinio y aumenta su capacidad de alquilación.

En este capítulo se reportan los heterociclos: diazaborolidinas **25-27** y bisaziridinetanos **28** y **29**. Los nuevos compuestos se caracterizaron por IR, espectrometría de masas, RMN de ¹H, ¹³C y ¹¹B. Las estructuras de las tres diazaborolidinas **25** y **27** se calcularon por métodos DFT.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Síntesis y caracterización.

3.1.1. Síntesis de diazaborolidinas (25-27).

Cuando la reducción se hizo con una solución de BH₃·DMS en atmosfera inerte y THF a baja temperatura (-78 °C) se obtuvieron los compuestos diazaborolidinas **25-27**, Esquema 19.

3.1.2. Caracterización de diazaborolidinas (25-27).

Los espectros de IR muestran las bandas características de los enlaces N-B y B-H están alrededor de 2526 cm^{-1} (bs, ν B-H) y 1490 cm^{-1} (s, ν B-N) respectivamente.

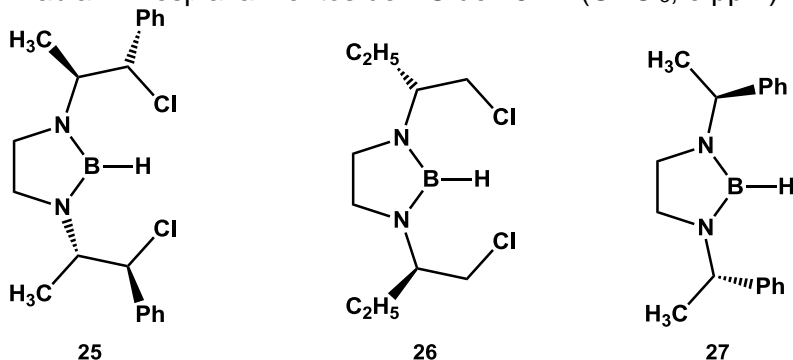
La RMN de ^{11}B es indispensable para la elucidación de la estructura de las diazaborolidinas. Los espectros muestran una señal doble en + 27 ppm para el grupo B-H⁸¹, los desplazamientos de ^{11}B de las diazaborolidinas sintetizadas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Desplazamientos de ^{11}B de diazaborolidinas **25-27** (CDCl_3 , δ ppm)

25	+ 27.7 (d)
26	+ 27.8 (d, 122.3 $J_{\text{B-H}}$)
27	+ 26.2 (d)

La espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los compuestos **25-27** ya no muestran las señales atribuidas al protón y al carbono imínico. En tabla 2 se muestran los desplazamientos en ^{13}C de las diazaborolidinas **25-27**.

Tabla 2. Desplazamientos de ^{13}C de **25-27** (CDCl_3 , δ ppm).



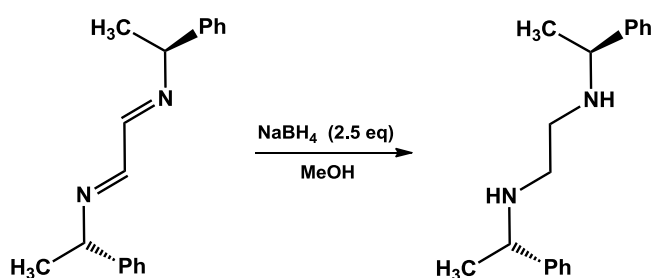
	C1	C2	C3	C4	C5
3	162.3	72.3	67.5	20.1	
4	162.5	73.6	47.5	26.5	10.5
5	160.7	69.7	24.1		
25	45.6	58.5	66.4	17.7	
26	45.1	59.4	49.9	24.0	10.5
27	48.4	57.4	24.2		

Las señales correspondientes al carbono imínico se encuentran alrededor de los 160 y 162 ppm para las diiminas **3-5**. Se observa que los desplazamientos de carbono de la diazaborolidina corresponden a carbonos saturados con desplazamientos entre 48 y 45

ppm para **25-27**. El C-2 base del nitrógeno se desplaza de ~8-14 ppm a frecuencias bajas.

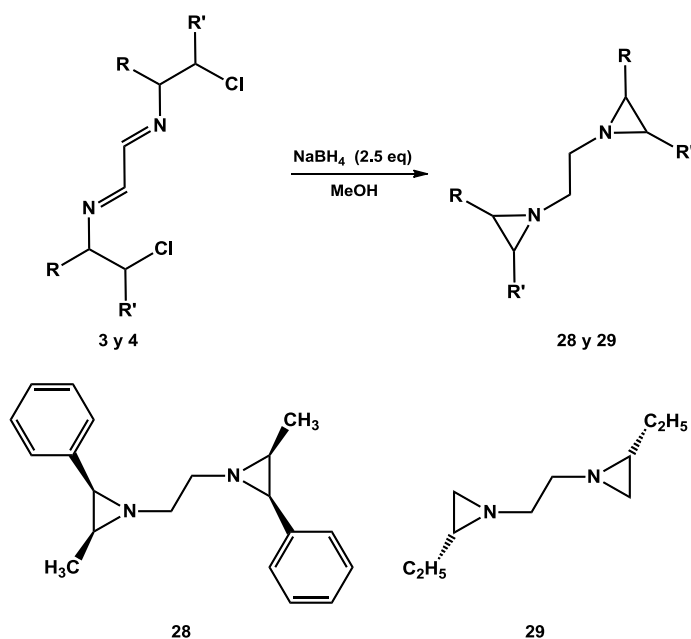
3.1.3. Síntesis de bisaziridinetanos (**28** y **29**).

Con borohidruro de sodio en metanol y temperatura ambiente se pueden reducir los diazabutadienos⁸². En estas condiciones el N,N'-di(metilbencil)-diazabutadieno **5** da como producto la N,N'-bis(1-feniletil)etan-1,2-diamina, Esquema 20.



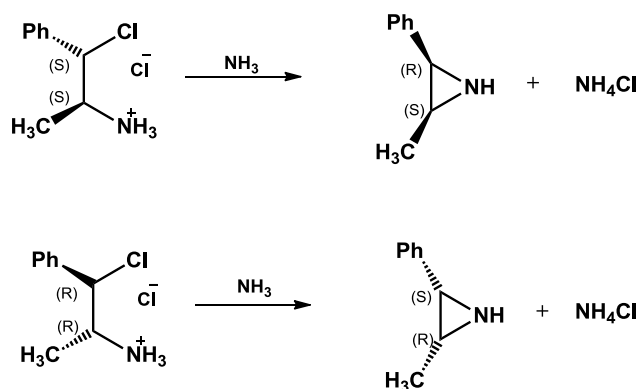
Esquema 20. Reducción de diazabutadienos a diaminas usando borohidruro de sodio.

Sin embargo, la reacción de los N,N'-β-cloroetil-diazabutadienos **3** y **4** con borohidruro de sodio producen los bisaziridinetanos **28** y **29**, Esquema 21.



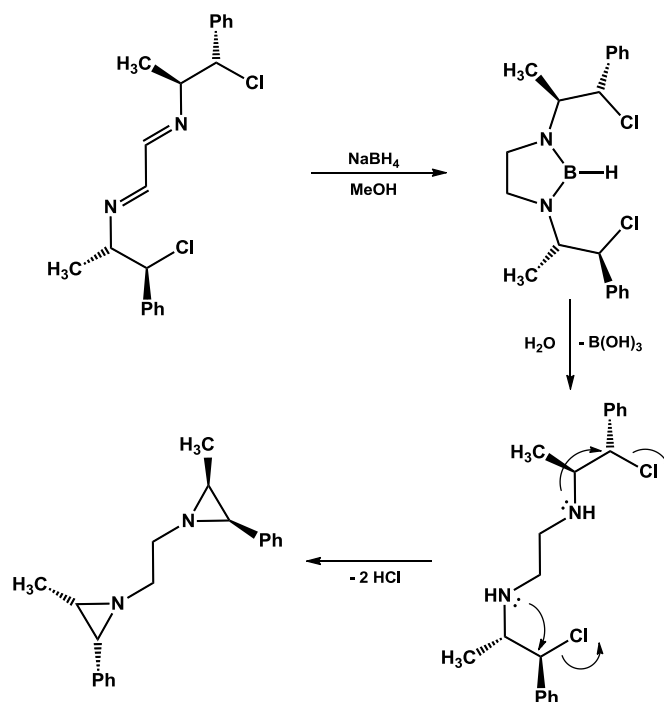
Esquema 21. Síntesis de bisaziridinetanos.

El mecanismo propuesto para la formación de los bisaziridinetanos implica la ciclación vía eliminación de cloro debido a la naturaleza básica del reactivo. Muy similar a lo que sucede con el clorhidrato de 2-amino-1-cloro-1-fenilpropano, cuando esta se trata con amoníaco se obtiene la aziridina, por eliminación y neutralización del cloruro de hidrógeno. La ciclación por ataque del nitrógeno es de tipo S_N2 ya que se observa la inversión de la configuración en el carbono cuando este es un centro estereogénico. Existen reportes de la formación de aziridinas en conformación *trans* con los clorhidratos de (R,R)-2-amino-1-cloro-fenilpropano y (S,S)-2-amino-1-cloro-fenilpropano para formar la (R,S)-3-metil-2-fenilaziridina y (S,R)-3-metil-2-fenilaziridina respectivamente, Esquema 22.



Esquema 22. Ciclación de clorhidratos de 2-amino-1-cloro-fenilpropano ópticamente activos.

Los N,N'- β -cloroetil-diazabutadienos que se tratan con un exceso de borohidruro de sodio (1:2.5), pueden dar en un primer paso las diazaborolinas y posteriormente los diaminetanos. Estos puede llevar a cabo la ciclación por ataque del par de electrones de los átomos de nitrógeno y eliminación de cloruro de hidrógeno, Esquema 23.



Esquema 23. Mecanismo propuesto para la formación de bisaziridinetanos

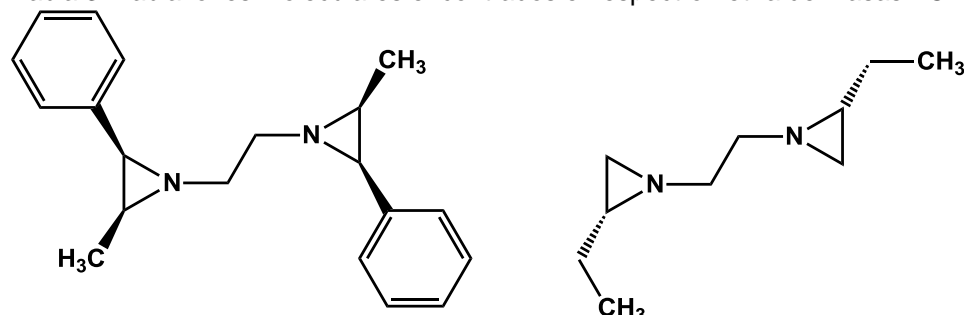
3.1.4. Caracterización de bisaziridinetanos (28 y 29)

La estructura de los bisaziridinetanos fue elucidada por las diferentes técnicas espectroscópicas. Se esperaba obtener los productos de reducción de las diiminas, las diazaborolidinas o en su caso las etanodiaminas.

En los espectros de IR no se observaron las bandas correspondientes a los enlaces B-N y N-H, lo que indicó que los productos de la reacción no eran las diazaborolidinas ni las etanodiaminas las cuales serían el producto de la reducción completa de los diazabutadienos.

La espectrometría de masas mostró los picos correspondientes para los bisaziridinetanos protonados, el ion molecular encontrado para **28** y **29** se muestran en la tabla 3.

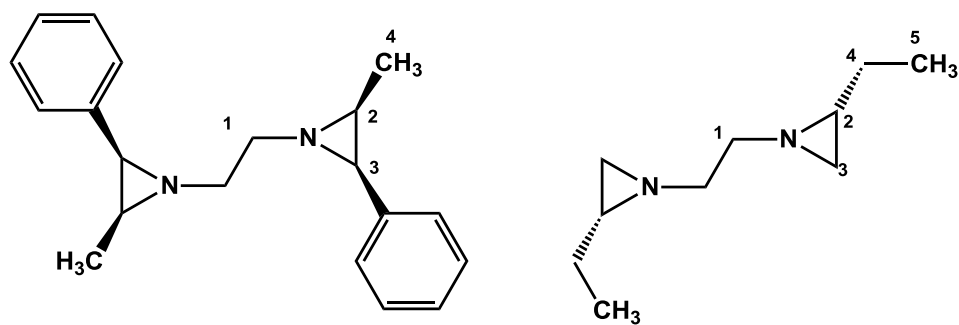
Tabla 3. Tabla iones moleculares encontrados en espectrometría de masas TOF



		(+)TOF, m/z (uma): calculado	(+)TOF, m/z (uma): encontrado
28	$[C_{20}H_{25}N_2]^+$	293.2012	293.2013
29	$[C_{10}H_{21}N_2]^+$	169.1699	169.1702

El resultado de la espectrometría de masas proporciona evidencia de la formación de las bisaziridinas al no encontrar ion cloro en los iones moleculares encontrados, por lo que la eliminación de cloro en la reacción con borhidruro de sodio era una posibilidad.

En los espectros de RMN de ^{13}C y 1H no se observaron las señales correspondientes al carbón y protón imínico por lo que se supuso que se trataba de un producto de reacción entre la diimina y el borohidruro de sodio.

Tabla 4. Desplazamientos de ^{13}C de **28** y **29** ($CDCl_3$, δ ppm).


	C1	C2	C3	C4	C5
28	60.9	41.6	46.6	12.9	
29	60.6	40.9	33.6	25.8	11.4

Los desplazamientos de C2 y C3 en el compuesto **28** son muy similares a la aziridina obtenida del clorhidrato de (S,S)-1-cloro-1-fenil-2-metil-etilamina **1**. Cuando **1** se trató con

solución de amoníaco se obtuvo el isómero *cis* de la aziridina, la estructura fue confirmada por los datos de ^{13}C , los desplazamientos para el isómero *cis* y *trans* son diferentes, Figura 9.

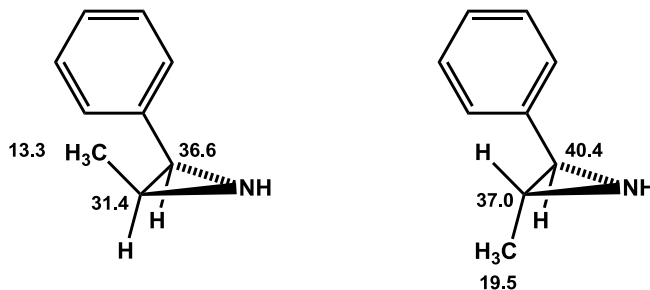


Figura 9. Desplazamientos de ^{13}C de aziridinas *cis* y *trans*.

El análisis de los desplazamientos de ^{13}C para los dos isómeros (*cis* y *trans*) de la aziridina permite proponer que en el bisaziridinetano **28**, los sustituyentes se encuentran en relación *cis*, ésto debido al desplazamiento del metilo C4 que se observa a frecuencias bajas. Su desplazamiento se atribuye al efecto desprotector del anillo aromático vecino.

La configuración del anillo de la aziridina permite proponer que el mecanismo de ciclación ocurre por vía $\text{S}_{\text{N}}2$, con inversión de la configuración del carbono base del cloro. La formación de estos compuestos es interesante ya que es un método apropiado para la síntesis de bisaziridinetanos.

3.2. Estudio estructural por cálculos DFT.

Se hizo el cálculo de las estructuras de mínima energía de las diazaborolidinas **25-27**, a continuación se discuten los resultados observados.

Las estructuras de mínima energía de **25** y **26** muestran la conformación de los N-sustituyentes, en la que los átomos de cloro se orientan en posiciones opuestas. Se observa que el anillo generado no es plano, esto es consecuencia de pasar de un sistema insaturado a uno saturado por la reducción del sistema imínico con borano, Figura 10.

Además, en las estructuras de **25** y **26**, los protones base del cloro de los sustituyentes se encuentran dirigidos hacia el hidruro por probables interacciones estabilizantes protón-hidruro⁸³, con distancias de 2.15 Å (**25**) y 2.14 Å (**26**) Figura 10.

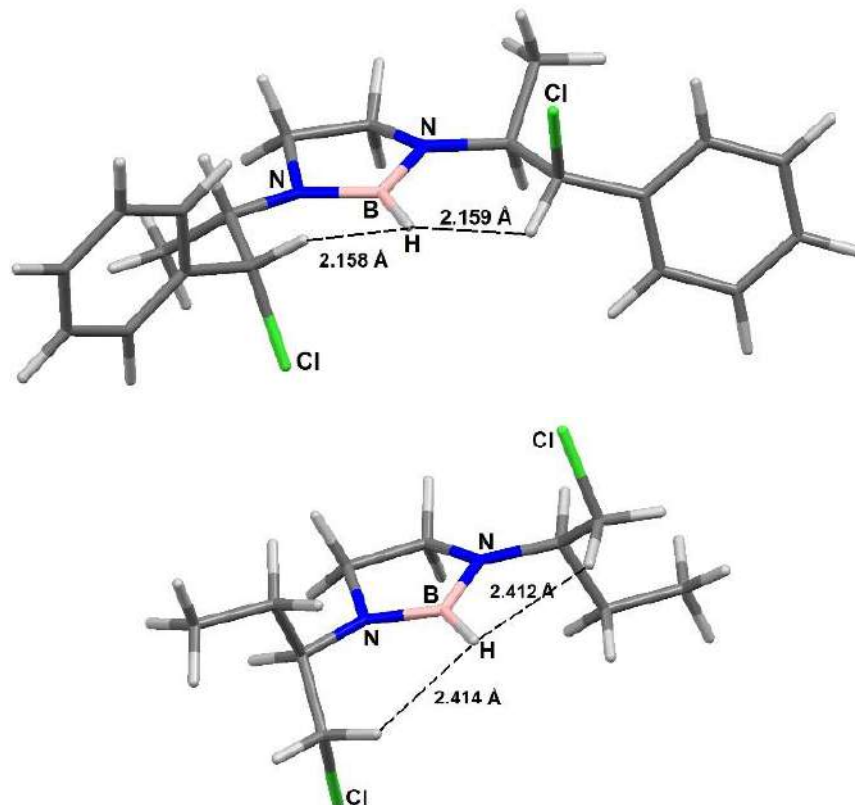


Figura 10. Estructuras de mínima energía de diazaborolidinas **25** y **26**.

En la diazaborolidina **27** se observa que los sustituyentes metilbencilos se encuentran alternados y los protones que se encuentran en el carbono bencílico están dirigidos y con posible interacción al hidruro con distancias de 2.6 Å, Figura 11.

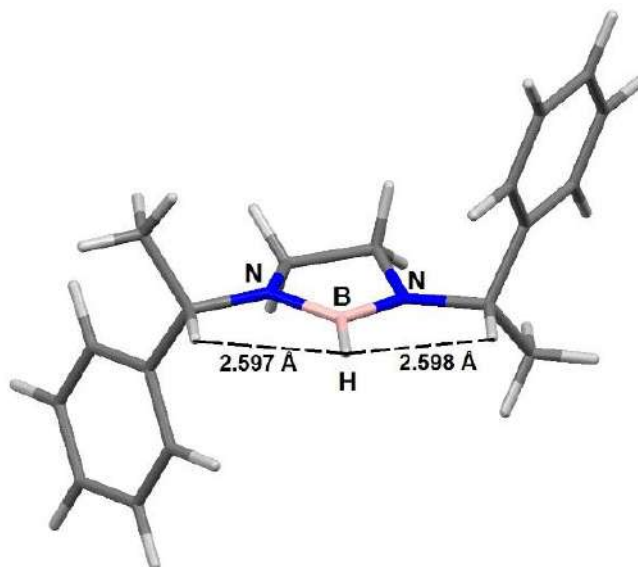


Figura 11. Estructura de mínima energía de diazaborolidina **27**.

El mapa de potencial electrostático de las diazaborolidinas **25** y **26** permite ver que las zonas de mayor densidad electrónica son los átomos de cloro. Se observa que los hidrógenos que se encuentran en una zona de menor densidad electrónica tiene una posible interacción con el hidruro, Figura 12.

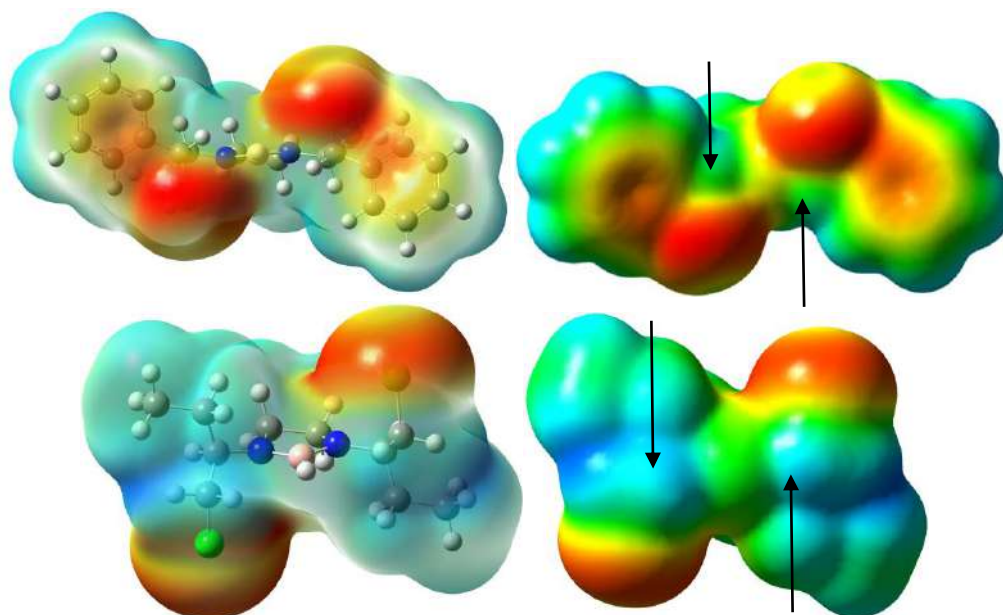


Figura 12. Mapa de potencial electrostático de diazaborolidinas **25** y **26**.

En el mapa de potencial electrostático de la diazaborolidina **27** se observan las zonas de las interacciones $H^+ \cdots H^-$, Figura 13. La zona del hidruro presenta una coloración amarilla que indica una mayor densidad electrónica y en la de los protones, la coloración azul de menor densidad.

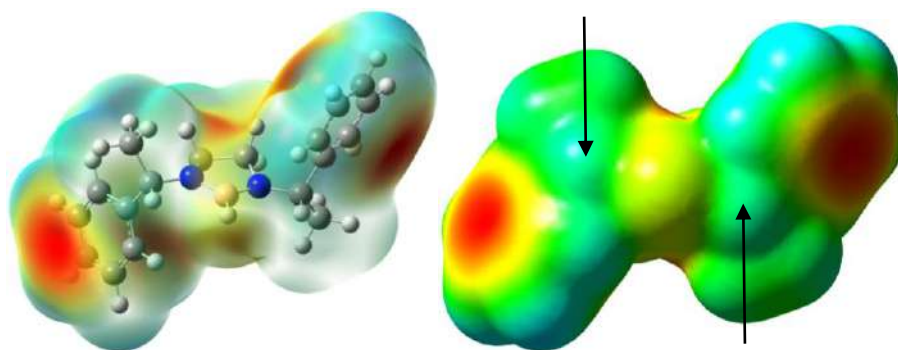


Figura 13. Mapa de potencial electrostático de diazaborolidina **27**.

Cuando se hicieron las reacciones de las diiminas con uno y dos equivalentes de borano-dimetilsulfuro, no se observaron los compuestos de coordinación diazabutadieno $N \rightarrow BH_3$. Para averiguar porque no se observaron, se calculó la estructura de mínima energía de los compuestos mono-coordinados, Figura 14.

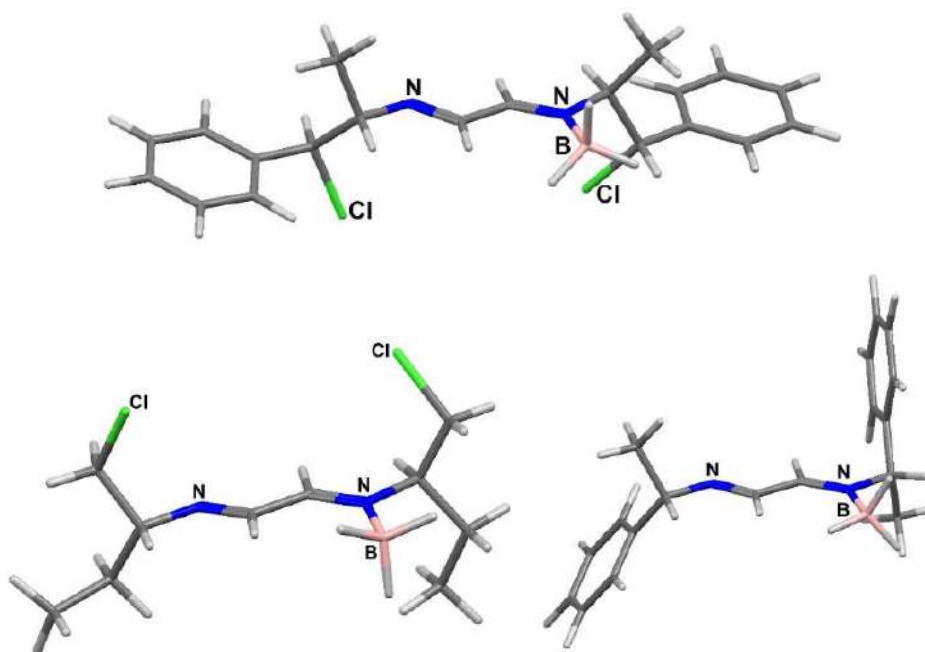


Figura 14. Estructuras de mínima energía de compuestos de coordinación diazabutadieno $\rightarrow BH_3$.

Dado que los mono-coordinados y las diazaborolidinas son isómeros de posición, la comparación de la energía de estos sistemas permitió entender su estabilidad. La diferencia de energía de formación (ΔG_f) entre las diazaborolidinas y los aductos diazabutadieno $N \rightarrow BH_3$ muestra que las primeras son más estables por 219 kJ mol^{-1} (**25**), 236 kJ mol^{-1} (**26**) y por 235 kJ mol^{-1} (**27**). Tabla 5.

Tabla 5. Diferencia de energía de formación (ΔG_f) entre diazaborolidinas y aductos (kJ mol^{-1})

	ΔG_f diazaborolidina	ΔG_f aducto	$\Delta\Delta G_f$
25	-4810789	-4810570	219
26	-3803735	-3803499	236
27	-2190508	-2190273	235

El mapa de potencial electrostático de los aductos diazabutadieno $N \rightarrow BH_3$ permite analizar la distribución electrónica. La coordinación del borano a un nitrógeno del diazabutadieno desplaza la densidad electrónica hacia el nitrógeno coordinado que modifica incluso la densidad del cloro vecino, Figura 15. Este cambio notable en la distribución electrónica explica la alta susceptibilidad del dieno.

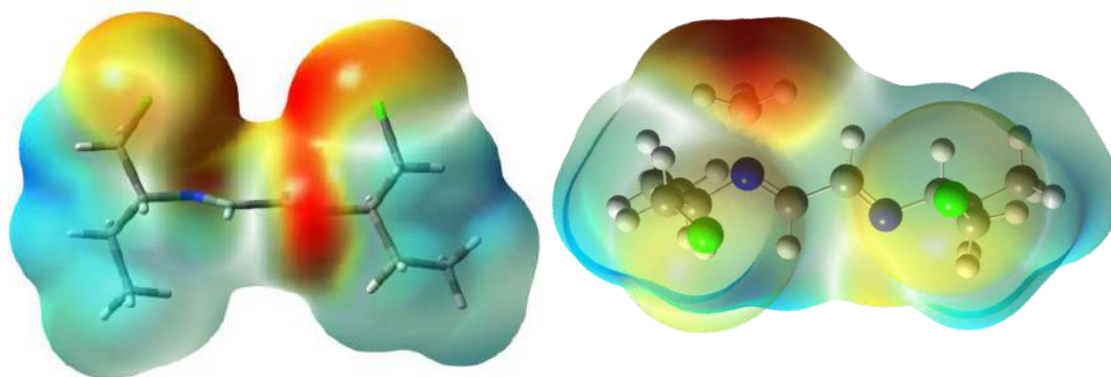


Figura 15. Potencial electrostático de diimina libre y diimina coordinada a borano.

4. CONCLUSIONES.

Se encontraron las condiciones de reacción para la síntesis de tres diazaborolidinas (**25-27**) y dos bisaziridinetanos (**28** y **29**) nuevos. Estas condiciones llevaron a reacciones selectivas y con buenos rendimientos.

La reacción de los diazabutadienos con el borano-dimetilsulfuro genera ciclos de boro de cinco miembros, de tipo diazaborolidina, debido a que el borano es un reductor ácido. Los diazabutadienos clorados generaron bisaziridinetanos al reaccionar con el borohidruro de sodio. Se establece que la naturaleza básica del reductor induce la eliminación del cloro y la formación de ciclos de aziridinas.

Los cálculos permitieron estudiar la conformación del anillo y de los sustituyentes en las tres diazaborolidinas. También, se observaron las interacciones estabilizantes $H^+ \cdots H^-$ intramoleculares con distancias menores a 2.5 Å, las cuales se confirmaron por los mapas de potencial electrostático que indican las zonas nucleófilas (H^-) y electrófilas (H^+) de la molécula.

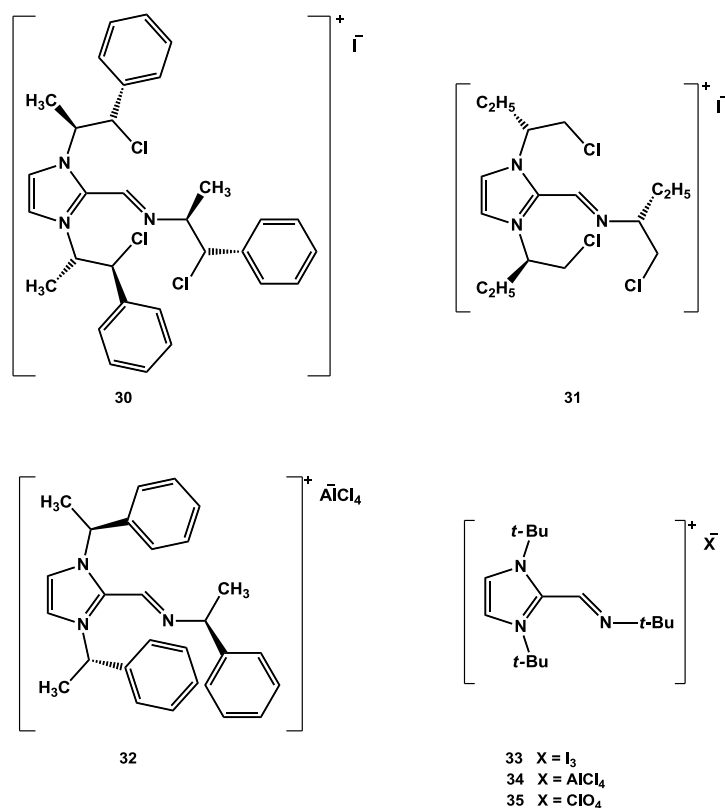
El estudio teórico sobre la estabilidad de los derivados de boro por comparación de la energía relativa de los isómeros estructurales de las diazaborolidinas y los mono-aductos $N-BH_3$ de los diazabutadienos mostró que los mono-aductos son de mayor energía que las diazaborolidinas. Hecho que explica porque los mono-aductos no pudieron ser aislados. El análisis del mapa de potencial electrostático muestra que la mono-coordinación hace perder densidad electrónica, lo que lo hace al dieno más susceptible a ataque nucleofílico de los hidruros.

CAPÍTULO 4

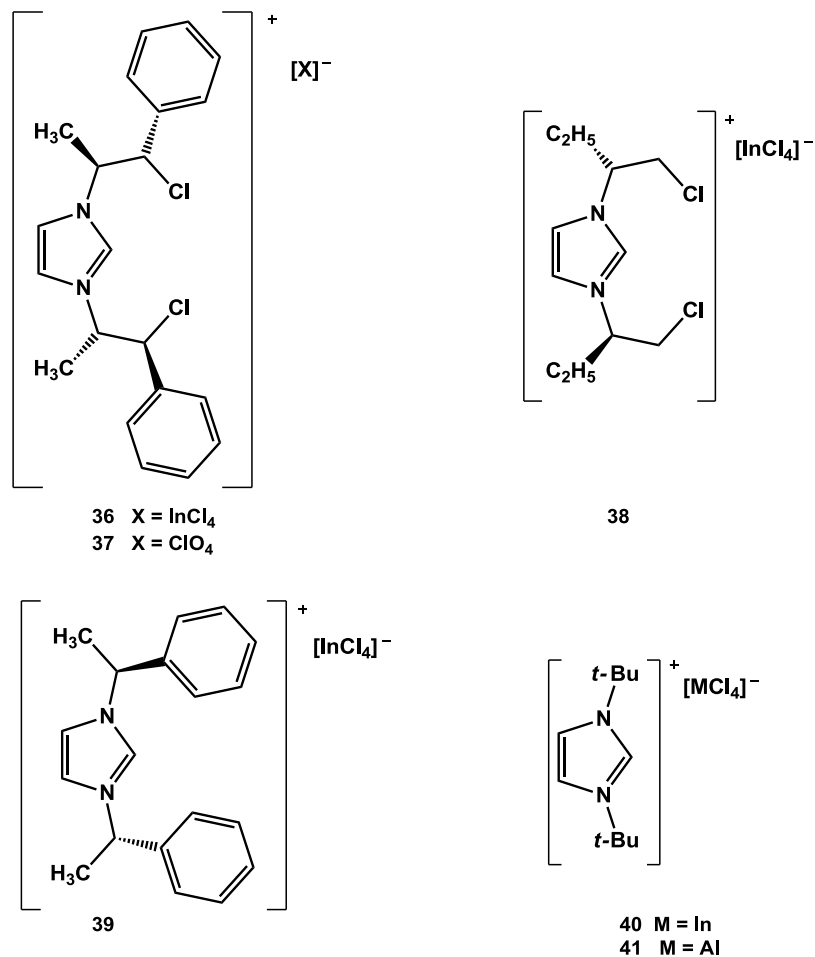
Síntesis de N,N'-di-β-cloroetil-2-(N''-β-cloroetilmetaimin)imidazolios, N,N'-dialquil-2-(N''-alquilmetaimin)imidazolios, N,N'-di-β-cloroetil-imidazolios y N,N'-dialquil-imidazolios

1. INTRODUCCIÓN.

En este capítulo se reporta la búsqueda de las condiciones ideales para la síntesis de imidazolios a partir de la reacción de N,N'-dialquil-1,4-diiminas con haluros de aluminio o de indio. Los compuestos se caracterizaron por IR, espectrometría de masas, RMN de ^1H y ^{13}C y los compuestos cristalinos por difracción de rayos-X de monocristal. El análisis estructural se complementó con la optimización de las estructuras usando cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT).



Esquema 1. N,N'-di-β-cloroetil-2-(N''-β-cloroetil)metaimin-imidazolios (**30,31**) y N,N'-alquil-2-(N''-alquil)metaimin-imidazolios (**32-35**)



Esquema 2. N,N'-di-β-cloroetil-imidazolios(36- 38) y N,N'-dialquil- imidazolios(39-41)

2. ANTECEDENTES.

2.1 Imidazolios.

El imidazol es un heterociclo aromático de cinco miembros con átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3, Figura 1.

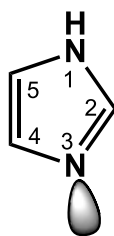
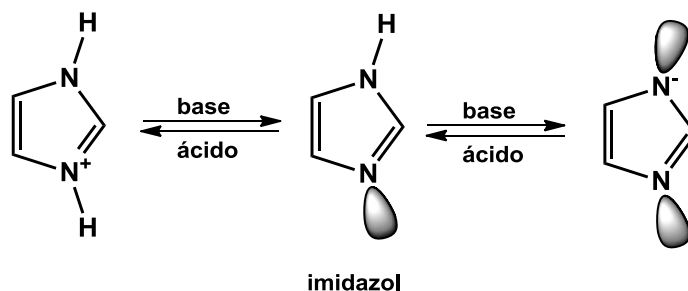


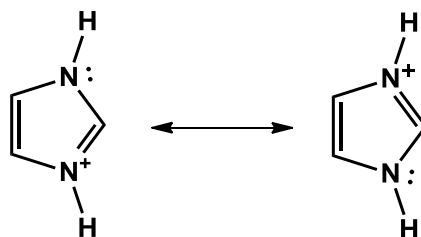
Figura 1. 1H-imidazol.

La aromaticidad del imidazol se debe a los seis electrones en orbitales π de los carbonos y del nitrógeno N1. El imidazol es anfótero, es decir puede funcionar como ácido o base. Como ácido, su pKa es 14.5, menos ácido que los ácidos carboxílicos y fenoles, pero ligeramente más ácido que los alcoholes. Como base, el pKa del ácido conjugado es de ~ 7 , por lo tanto es aproximadamente sesenta veces más básico que la piridina (8.6). La protonación de N3 produce el catión imidazolio simétrico, Esquema 3.



Esquema 3. Comportamiento anfotérico del imidazol.

El imidazolio se estabiliza por deslocalización de la carga sobre los dos átomos de nitrógeno, dando lugar a dos estructuras de resonancia equivalentes y de la misma energía, Esquema 4.



Esquema 4. Formas resonantes del ion imidazolio.

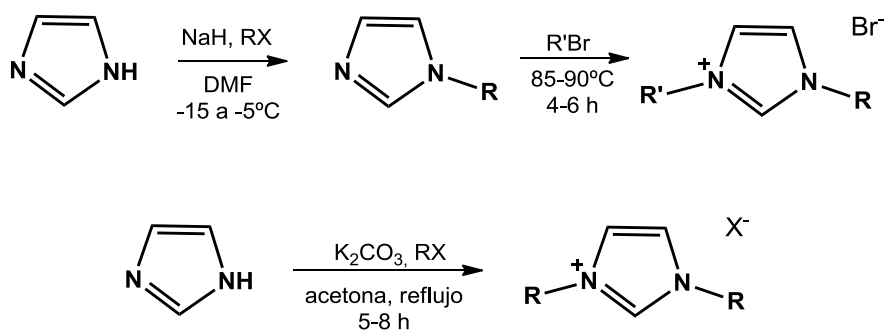
Los derivados del imidazol tienen propiedades farmacológicas y juegan un papel importante en los procesos bioquímicos⁸⁴. Los imidazoles sustituidos se usan como agentes terapéuticos⁸⁵, fungicidas⁸⁶ y herbicidas⁸⁷ y también como reguladores del crecimiento de plantas⁸⁸. Los imidazolios tienen uso como líquidos iónicos⁸⁹ y para la obtención de carbenos N-heterocíclicos⁹⁰.

Existen diversos reportes para la síntesis de imidazoles⁹¹. Muchas de ellas tienen una o más desventajas tales como el uso de temperaturas elevadas, de catalizadores ácidos, de períodos de reacción prolongados y bajos rendimientos. Las reacciones de imidazolios

utilizan disolventes polares como etanol, metanol, ácido acético, dimetilformamida y dimetilsulfóxido que dificultan el manejo de los productos.

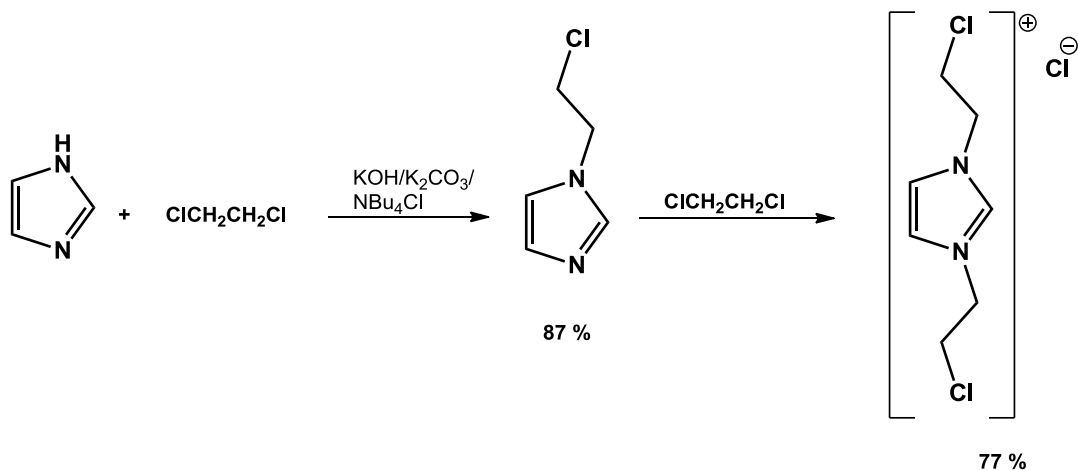
Hay dos métodos generales para generar imidazolios sustituidos, uno por reacciones de adición al nitrógeno del imidazol y otro por la síntesis del imidazolio portando directamente los sustituyentes.

El método de adición al nitrógeno del imidazol se ha utilizado para la obtención de imidazolios simétricos y asimétricos⁹², Esquema 5.



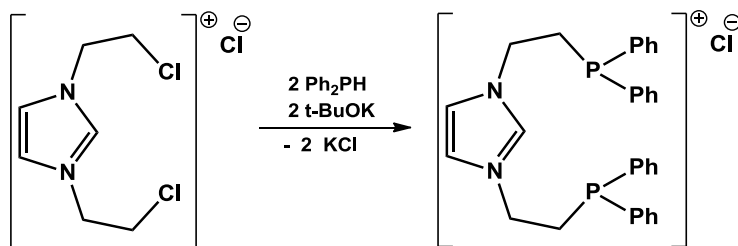
Esquema 5. Adición al nitrógeno como método para alquilación de imidazolios.

Se han sintetizado imidazolios con sustituyentes clorados por alquilación del imidazol con 1,2-dicloroetano en dos pasos⁹³, Esquema 6.



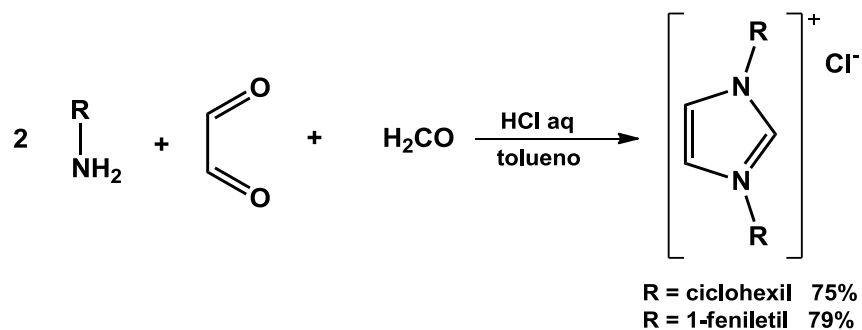
Esquema 6. Obtención de N-β-cloroalquil y N,N'-di(β-cloroalquil) imidazolios.

Los imidazolios con cadenas alquílicas en los nitrógenos se usan como intermediarios de compuestos tipo pinza con dos grupos fosfinas. Los átomos de cloro se sustituyen por reacción con difenilfosfina en presencia de *ter*-butóxido de potasio⁹⁴, Esquema 7.



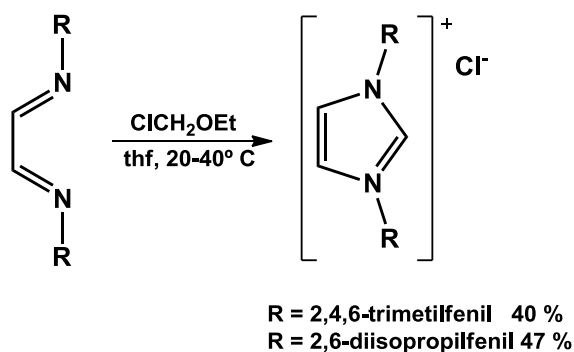
Esquema 7. Intercambio de halógenos por grupos fosfina en el imidazolio.

Otros métodos de síntesis de imidazolios simétricos utilizan la reacción de aminas primarias con glicoxal, formaldehído y ácido clorhídrico⁹⁵, Esquema 8.



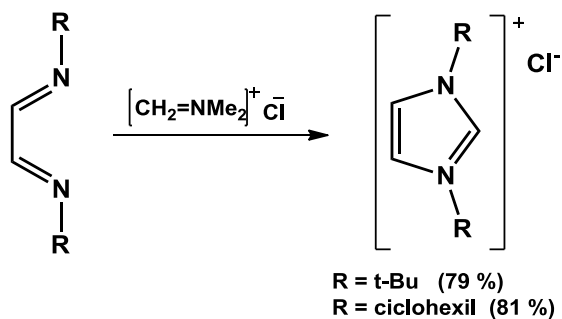
Esquema 8. Síntesis de imidazolios simétricos.

Los N,N'-dialquil-1,4-diazabutadienos se han utilizado como intermediarios para sintetizar imidazolios simétricos. Los primeros artículos reportan rendimientos menores de 50 %⁹⁶, Esquema 9.



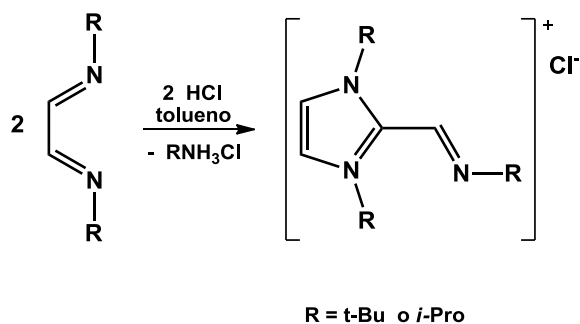
Esquema 9. Obtención de imidazolios a partir de diiminas

Recientemente se reportó un método con rendimientos de ~80%⁹⁷, es la reacción del diazabutadieno con una sal de iminio, Esquema 10.



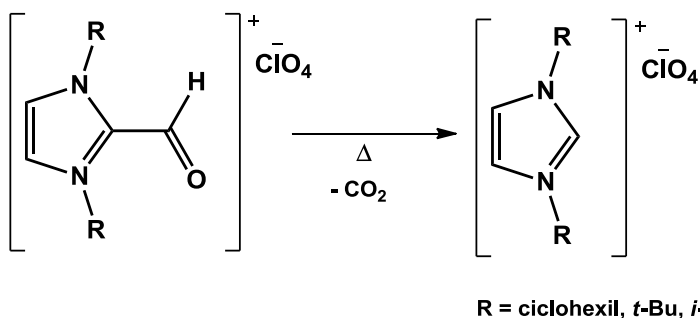
Esquema 10. Obtención de imidazolios a partir de diiminas y sal de iminio.

También se han preparado imidazolios 1,2,3 sustituidos por la reacción de N,N'-di-*t*-butil-1,4-diazabutadieno y N,N'-di-isopropil-1,4-diazabutadieno con ácido clorhídrico gaseoso y seco en tolueno⁹⁸, Esquema 11.



Esquema 11. Obtención de imidazolios 1,2,3 sustituidos.

La reacción de diiminas con una solución de ácido perclórico en ácido acético forma los 2-formil-1,3-dialquil-imidazolios. El calentamiento de éstos genera la descarboxilación para dar N,N'-dialquil-imidazolios⁹⁹, Esquema 12.



Esquema 12. Descarboxilación de 2-formil-1,3-dialquil-imidazolios.

2.2. Uso de imidazolios como líquidos iónicos.

Las sales de imidazolios han sido ampliamente utilizadas como líquidos iónicos⁸⁹. Estos compuestos se mantienen en fase líquida a temperatura ambiente. La mayoría de éstos tienen como cationes orgánicos imidazolios, pirrolidionios, piridonios, fosfonios y amonios. Los aniones pueden ser inorgánicos como cloruros, tetrafluoroboratos y hexafluorofostatos. Recientemente se han descrito algunos aniones orgánicos como el trifluorometilsulfonato o el trifluoroetanoato, Figura 2.

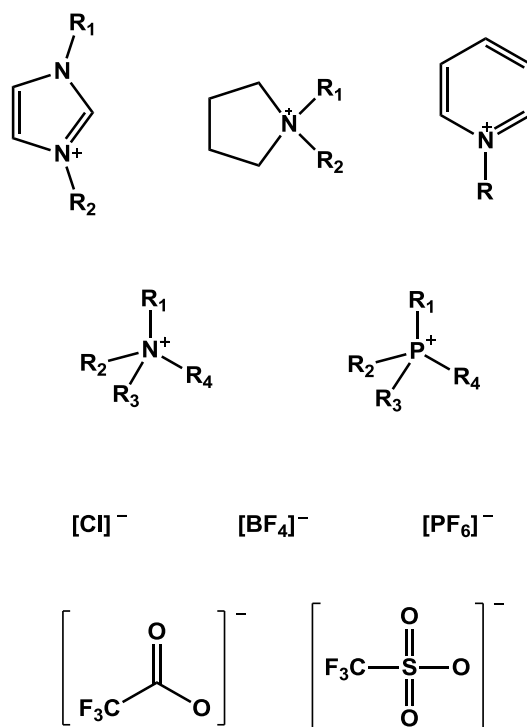


Figura 2. Cationes y aniones comúnmente utilizados en líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos tienen presión de vapor muy baja, propiedad determinante para su uso como sustitutos ideales de los disolventes orgánicos convencionales y volátiles. Se han preparados líquidos iónicos con diversas propiedades físicas por modificación de la estructura de iones. Esto ha permitido diseñar un sistema líquido-disolvente iónico optimizado para procesos determinados, esto puede ser considerado como "diseño de disolventes".

Los líquidos iónicos surgieron como un reemplazo potencial para los disolventes orgánicos en procesos catalíticos en micro o macro escalas¹⁰⁰. Desde hace tres décadas se ha reportado del uso de líquidos iónicos en una amplia gama de reacciones, como

alquilaciones¹⁰¹, reacciones Diels-Alder¹⁰², hidrogenación de compuestos aromáticos¹⁰³, hidrogenaciones catalíticas¹⁰⁴, etc.

Se han descrito los “líquidos iónicos con tareas específicas” (TSILs) que son los portadores de un grupo funcional y son usados como medio de reacción, como reactivos y/o catalizadores¹⁰⁵.

Los líquidos iónicos se usan en química analítica, en métodos de extracción, en cromatografía de gases y líquidos, espectroscopía en el IR, fluorescencia y RMN, en sensores electroquímicos, electroforesis capilar y espectrometría de masas¹⁰⁶.

2.3 Uso de imidazolios para generar carbenos N-heterociclos.

La química de los carbenos N-heterocíclicos y de los carbenos coordinados con metales de transición se conoce desde los setentas. A principios de los noventas se aisló el primer carbeno libre¹⁰⁷. De particular importancia fue el descubrimiento de que los carbenos N-heterociclos son mejores donadores σ que las fosfinas dio gran impulso a su uso como ligantes, Figura 3.

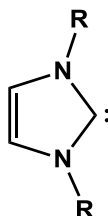
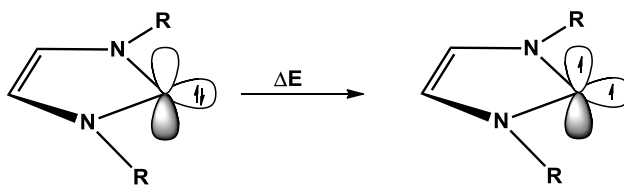


Figura 3. Carbeno N-heterociclo.

Los carbenos N-heterocíclicos (NHC) se coordinan a metales de transición formando compuestos esencialmente inertes¹⁰⁸, son diferentes de los otros dos tipos conocidos en organometálica (carbenos de Fisher y de Schrock).

La estabilidad de los carbenos NHC se describe a menudo en términos de la diferencia de energía entre el estado fundamental singulete y el estado excitado triplete. Los carbenos estables tienen una diferencia característica entre los estados singulete y triplete de más de 272 kJ mol^{-1} , Esquema 13. Cuando esta diferencia es pequeña hay una fuerte tendencia para que el carbeno se dimerice y forme tetraaminetileno, Figura 4.



Esquema 13. Diferencia energética entre el estado singulete y triplete en los carbenos.

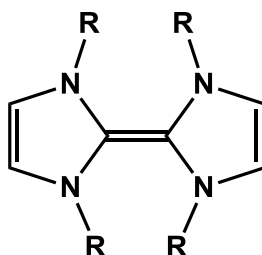


Figura 4. Dímero de carbeno.

El primer carbeno aislado fue el 1,3-diadamantil-1H-imidazol-2-ilideno¹⁰⁷ con sustituyentes voluminosos. El efecto estérico es responsable de la estabilidad y de la ausencia de dimerización, sin embargo con métodos más cuidadosos se logró aislar el carbeno con sustituyentes N,N'-dimetilo¹⁰⁷, Figura 5.

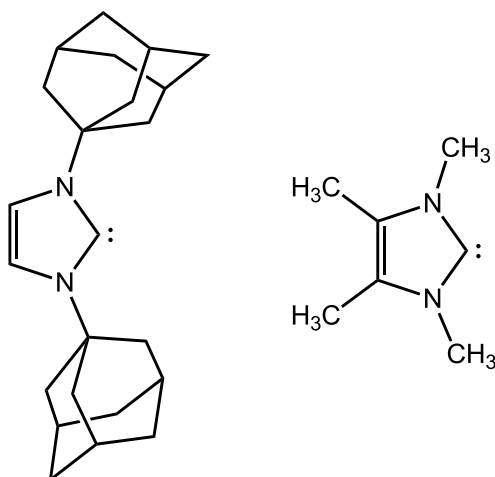
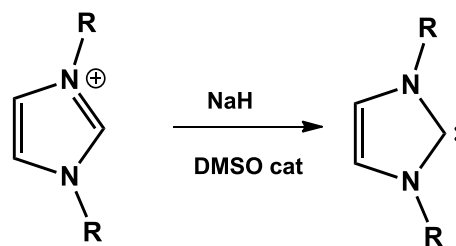


Figura 5. Carbenos aislados con diferentes efectos estéricos.

Estos dos carbenos se sintetizaron a partir de la reacción de las sales de imidazolio correspondientes con NaH en presencia de cantidades catalíticas de DMSO¹⁰⁷, Esquema14.



Esquema 14. Obtención de carbenos a partir de sales de imidazolio.

Los resultados de estudios computacionales indicaron que la estabilidad de los carbenos se debe también a efectos electrónicos entre los átomos de nitrógeno y el carbeno, como la deslocalización de los cuatro electrones π de los átomos de nitrógeno entre tres orbitales π (dos llenos del N y uno vacío del C)¹⁰⁹. La estabilización se debe a la atracción de la densidad electrónica del carbeno por los átomos de nitrógeno y a la retrodonación de tipo π de los átomos de nitrógeno al carbeno a través de los orbitales p, Figura 6.

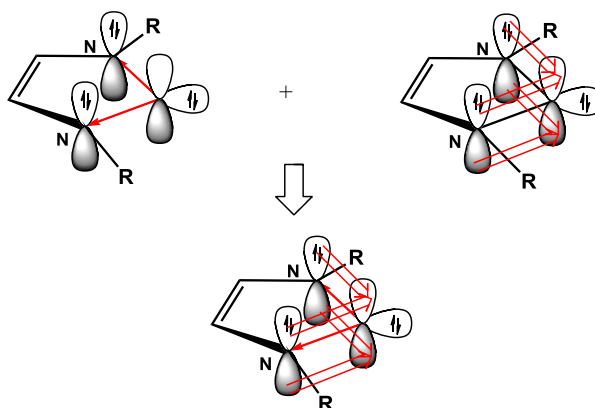


Figura 6. Efectos electrónicos que estabilizan a los carbenos.

La presencia del doble enlace C=C en el ciclo estabiliza adicionalmente al anillo por ~ 83 kJ mol⁻¹. Las interacciones π hacen más estables a los compuestos insaturados, Figura 7.

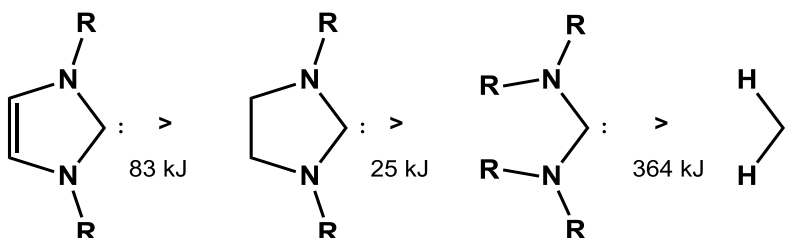


Figura 7. Estabilidad de diferentes carbenos

Diferentes estudios espectroscópicos han revelado la estrecha relación entre los carbenos NHC y las fosfinas¹¹⁰. Ambos tipos de compuestos presentan una fuerte donación σ con poco carácter de retrodonación π , pero en general los compuestos carbenos NHC son mejores donadores σ que las fosfinas (el par de electrones de su orbital sp^2 es capaz de sustituir a ligantes como aminas, éteres y fosfinas coordinadas a iones metálicos), dando como resultado centros metálicos electrónicamente más ricos. La nueva clase de ligantes es altamente versátil, estos son capaces de formar enlaces con metales duros y blandos.

Al igual que en las fosfinas hay parámetros para describir el efecto estérico de los carbenos. En las fosfinas se utiliza el ángulo (θ) de cono de Tolman (Figura 8a) y en los carbenos se usan dos ángulos, ángulo de longitud (A_L) y ángulo de altura (A_H)¹¹⁰, Figura 8b.

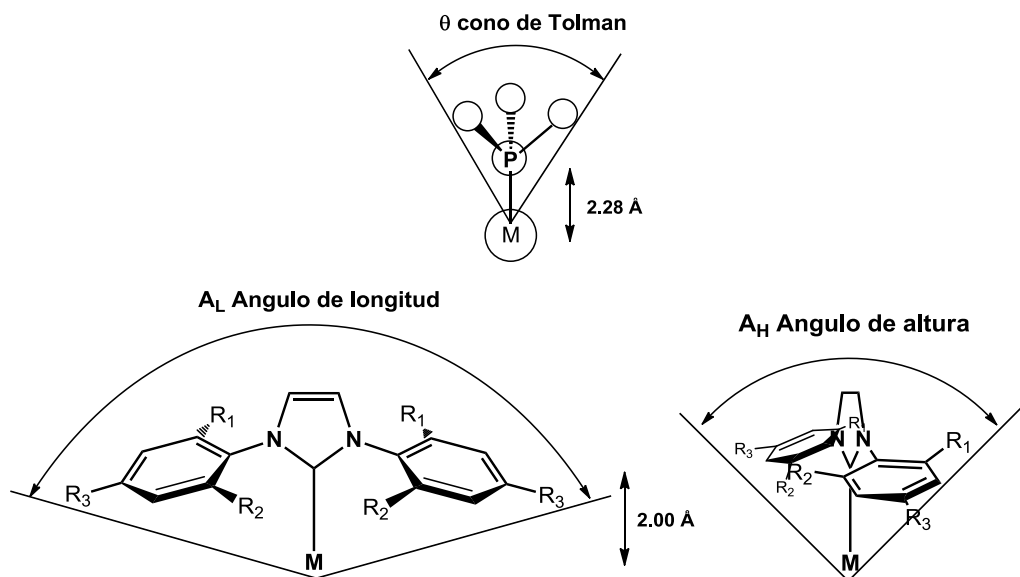


Figura 8. Ángulos en fosfinas y carbenos para describir el efecto estérico.

El efecto estérico en los carbenos está descrito en parámetros de $\%V_{bur}$ (percent buried volume) se define como el porcentaje de volumen ocupado por el ligando en una esfera¹¹⁰, Figura 9.

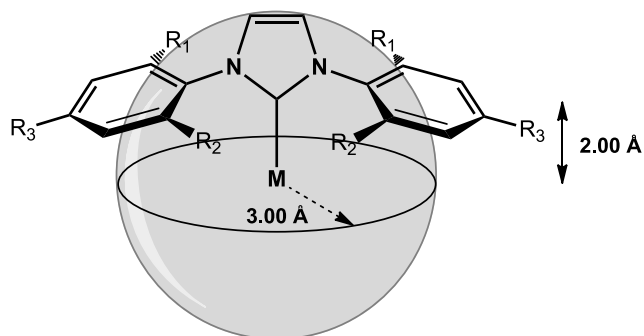


Figura 9. Porcentaje de volumen ocupado por el ligante %V_{bur}

Se tiene el valor de %V_{bur} de algunos de los carbenos comúnmente utilizados en la química organometálica¹¹⁰, Tabla 1.

Tabla 1. Comparación de valores de %V_{bur} en compuestos [(NHC)CuCl], [(NHC)AgCl] y [(NHC)AuCl] (distancia M–NHC = 2 Å)¹¹⁰

	%V _{bur} Cu	%V _{bur} Ag	%V _{bur} Au
ICy	28.8	27.7	27.4
IPr	47.6	46.5	44.5
IMes	36.3*	36.1	36.5

*(NHC)CuBr

Los carbenos N-heterociclos se usan en un extenso número de reacciones catalíticas¹¹¹, en muchas de ellas los carbenos son enantioméricamente puros y enantioselectivos¹¹². Los carbenos tridentados tipo pinza, se han utilizado en compuestos de plata, paladio y rutenio^{95,113}, Figura 10. Este último utilizado en reacciones de transferencia de hidrógeno catalizada en hidrogenación enantioselectiva de cetonas¹¹³.

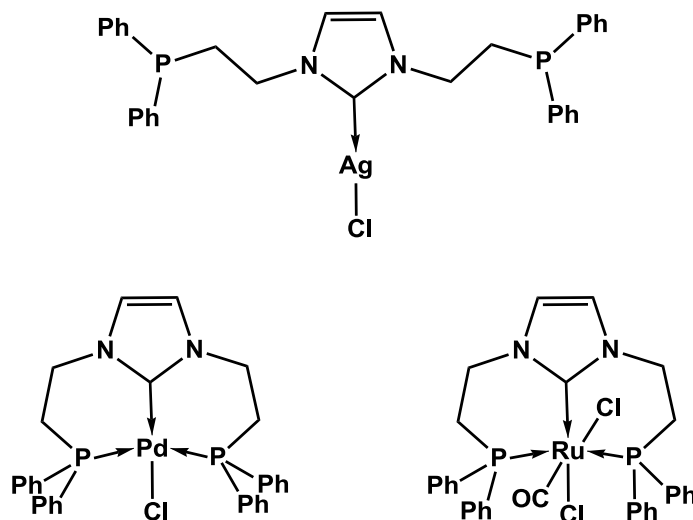


Figura 10. Ejemplos carbenos tipo pinza.

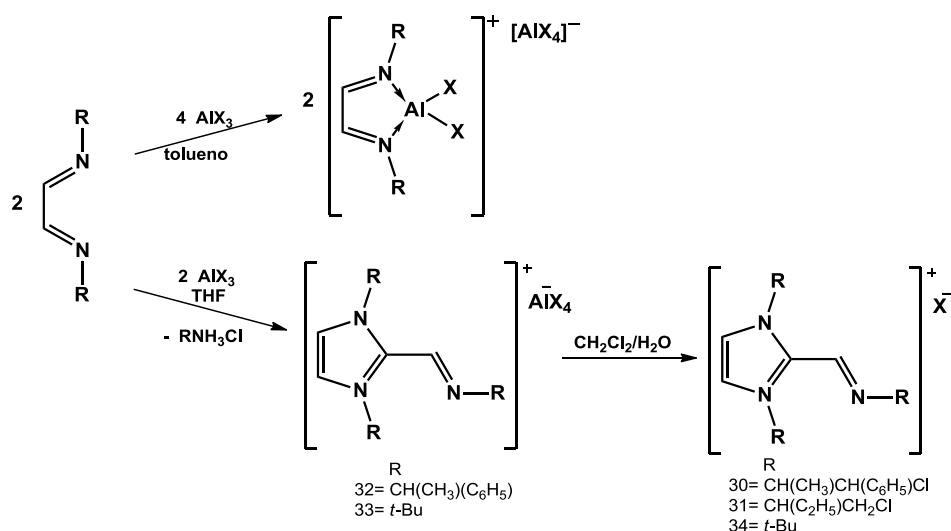
En este capítulo se reporta la síntesis de los haluros y tetrahalometalatos de N,N'-di-β-cloroetil-2-(N''-β-cloroetil)metaimin-imidazolios (**30** y **31**), N,N'-alquil-2-(N''-alquil)metaiminimidazolios (**32-35**), N,N'-di-β-cloroetil-imidazolios(**36-38**) y N,N'-dialquil-imidazolios (**39, 40**). Los compuestos se caracterizaron por IR, espectrometría de masas, RMN de ^1H y ^{13}C y por difracción de rayos X de monocristal. También se optimizaron las estructuras por la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Síntesis y caracterización

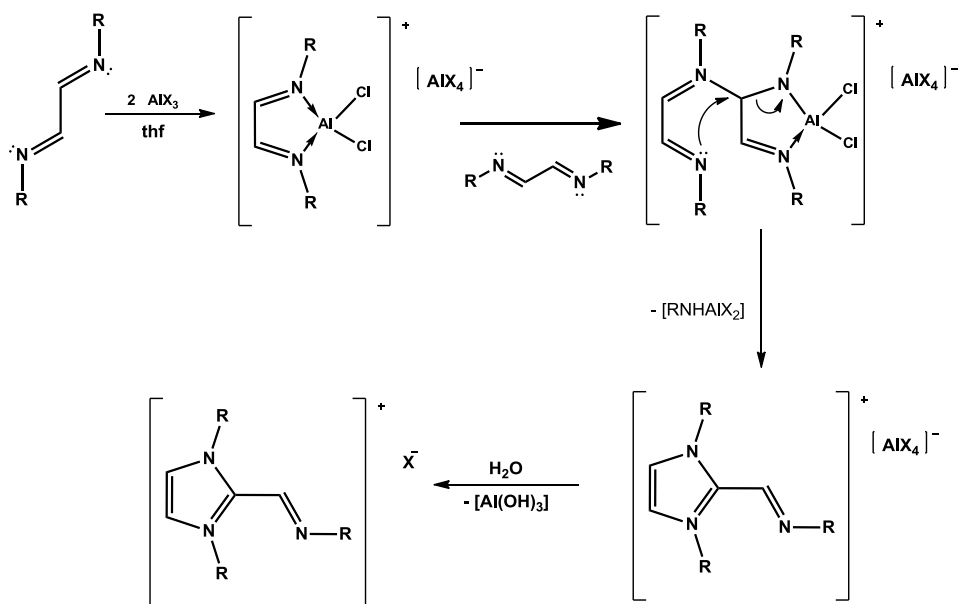
3.1.1 Síntesis de N,N'-di-β-cloroetil-2-(N''-β-cloroetil)metaimin imidazoles y N,N'-dialquil-2-(N''-alquil)metaimin imidazoles (30-35)

La reacción de N,N'-di-β-cloroetil-1,4-diazabutadienos (**3** y **4**) y N,N'-dialquil-1,4-diazabutadienos (**5** y **6**) con halogenuros de aluminio en THF condujo a los N,N'-di-β-cloroetil-2-(N''-β-cloroetil)metaiminimidazolios (**30** y **31**) y N,N'-dialquil-2-(N''-alquil)metaiminimidazolios (**32-34**). Resultado diferente de las reacciones en tolueno que conducen a los compuestos de coordinación. La precipitación de estos compuestos de coordinación evita la continuación de la reacción que conduce a los imidazolios, Esquema15.



Esquema 15. Reacción de diazabutadienos con halogenuros de aluminio.

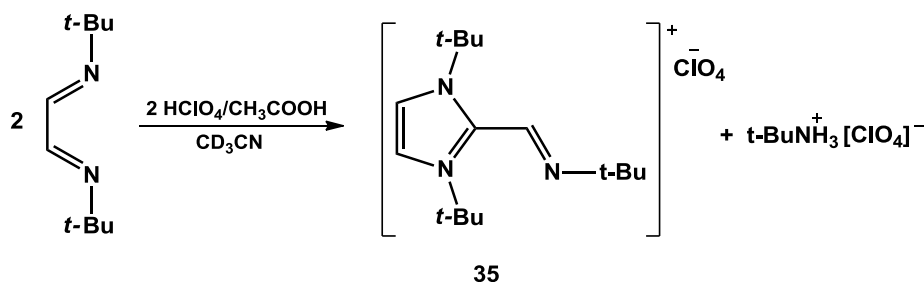
El mecanismo de reacción propuesto para la obtención de imidazolios se muestra en el esquema 16.



Esquema 16. Mecanismo propuesto para la obtención de N,N'-dialquil-2-(N''-alquil)metaiminimidazolios

En el mecanismo se propone que el compuesto de coordinación iónico reacciona con otra molécula de diazabutadieno, dando como resultado la ciclación y formación del anillo imidazólico.

Otra reacción que generó este tipo de imidazolio fue la de N,N'-di-*t*-butil-1,4-diazabutadieno **6** con una solución de ácido perclórico, Esquema 17. Esta reacción se hizo con el interés de analizar la protonación de los diazabutadienos. Se hizo reaccionar el diazabutadieno **6** con una solución 1 M de ácido perclórico en ácido acético. Se encontró que en estas condiciones ocurre la ciclación que condujo al N,N'-di-*t*-butil-2-(N''-*t*-butil)metaiminimidazolio **35**. Este resultado fue observado al monitorear la reacción por RMN. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de la mezcla de reacción mostraron señales para el imidazolio **35** y perclorato de *t*-butilamonio.

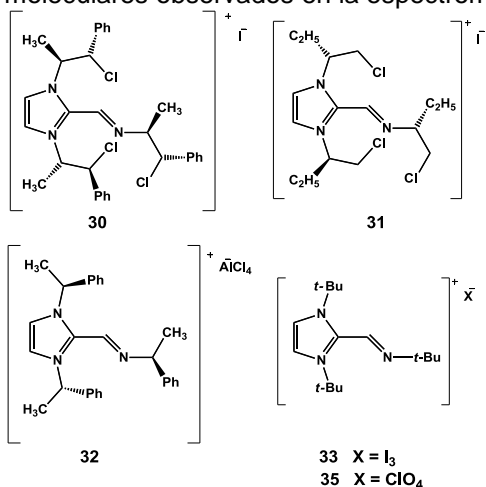


Esquema 17. Reacción de diazabutadienos con solución de ácido perclórico

3.1.2 Caracterización de N,N'-di-β-cloroetil-2-(N''-β-cloroetil)metaimin imidazoles y N,N'-dialquil-2-(N''-alquil)metaimin imidazoles.

En la espectrometría de masas, los cationes se observaron. Los espectros de masas de alta resolución muestran los picos de los cationes y el patrón isotópico. A continuación se muestra la tabla de iones moleculares correspondientes a los imidazoles y sus aniones.

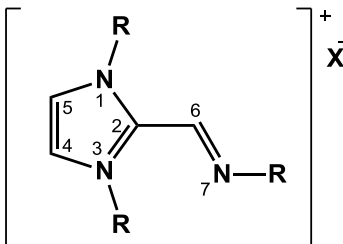
Tabla 2. Tabla iones moleculares observados en la espectrometría de masas TOF.



	(+)TOF, <i>m/z</i> (uma): calculada	(+)TOF, <i>m/z</i> (uma): encontrada		(-)TOF, <i>m/z</i> (uma): calculada	(-)TOF, <i>m/z</i> (uma): encontrada
30 [C ₃₁ H ₃₃ N ₃ Cl ₃] ⁺	552.1734	552.1742	30 [I] ⁻	126.9045	126.9106
31 [C ₁₆ H ₂₇ N ₃ Cl ₃] ⁺	366.1265	366.1275	31 [I] ⁻	126.9045	126.9055
32 [C ₂₈ H ₃₀ N ₃] ⁺	408.2435	408.2436	32 [AlCl ₄] ⁻	166.8569	N.O.
33 [C ₁₆ H ₃₀ N ₃] ⁺	264.2434	264.2436	33 [I] ⁻	126.9045	126.9048
35 [C ₁₆ H ₃₀ N ₃] ⁺	264.2434	264.2435	35 [ClO ₄] ⁻	98.9485	98.9491

Los espectros de resonancia magnética de ^{13}C y ^1H y los experimentos APT y de correlación COSY y HETCOR permitieron elucidar las estructuras de los imidazolios sintetizados. Las señales características en ^{13}C son las de los carbonos C4 y C5 del ciclo imidazólico que aparecen juntas alrededor de 120 ppm. La señal de C2 se encuentra entre 138 y 140 ppm. Por un experimento de APT (Attached Proton Test) se determinó que C2 es un carbono cuaternario. Una señal alrededor de 145 ppm se asignó al carbono imínico (C6) del sustituyente en la posición 2 del imidazolio.

Tabla 3 Desplazamientos de ^{13}C (CDCl_3 ; δ en ppm) de anillo imidazólico y carbono imínico de **30-35**.



	C4 y C5	C2	C6
30	121.9	138.5	145.3
31	121.2	138.7	145.4
32	121.3	137.1	143.8
33	119.8	140.5	145.6
34	119.5	140.2	145.4
35	119.3	140.1	146.1

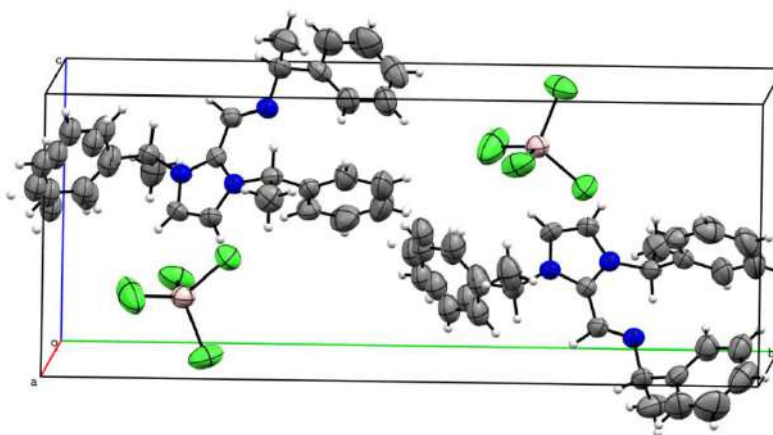
Las señales de los carbonos de los sustituyentes en N1 y N3 tienen un desplazamiento diferente de los carbonos del sustituyente en N7. Las señales se encuentran en una relación de intensidad 2:1. Las señales del sustituyente en N7 son muy similares a las de la diimina libre, mientras que los carbonos de los sustituyentes de N1 y N3 se encuentran en frecuencias más bajas con respecto a las de la diimina libre.

Los espectros de ^1H muestran las señales del protón imínico a frecuencias altas (H6) y a menores frecuencias los protones H4 y H5 del anillo imidazólico.

Tabla 4. Desplazamientos de ^1H (δCDCl_3 ppm) de anillo imidazólico y protón imínico de **30-35**.

	H4 y H5	H6
30	8.99	9.11
31	7.71	8.53
32	7.53	8.43
33	7.42	8.36
34	7.43	8.37
35	7.50	8.36

Se realizó el estudio en estado sólido de los imidazolios **32-34** por difracción de rayos X. El imidazolio **32** cristalizó de una solución de CHCl_3 en un sistema cristalino monoclinico. Tiene un grupo espacial P2_1 con dos moléculas en la celda unitaria, Figura 11.

Figura 11. Celda unitaria para el imidazolio **32**.

La deslocalización electrónica del anillo se confirma por las longitudes de enlace. La longitud de C1-C2 es de 1.338(6) Å, intermedia entre un enlace doble y sencillo. Las longitudes de C2-N2 y C1-N1 de 1.368(5) Å y 1.374(5) Å también son intermedias entre enlace C-N doble y sencillo. Los enlaces N1-C3 y N2-C3 son de 1.344(5) Å y 1.345(5) Å son un poco más cortos debido a que C3 se encuentra unido a los dos nitrógenos, Figura 12. Estas longitudes de enlace son consistentes con los datos reportados en otros

imidazolios⁸⁹. El enlace imínico C4-N3 de 1.243(5) Å es más corto por ser un doble enlace localizado C=N.

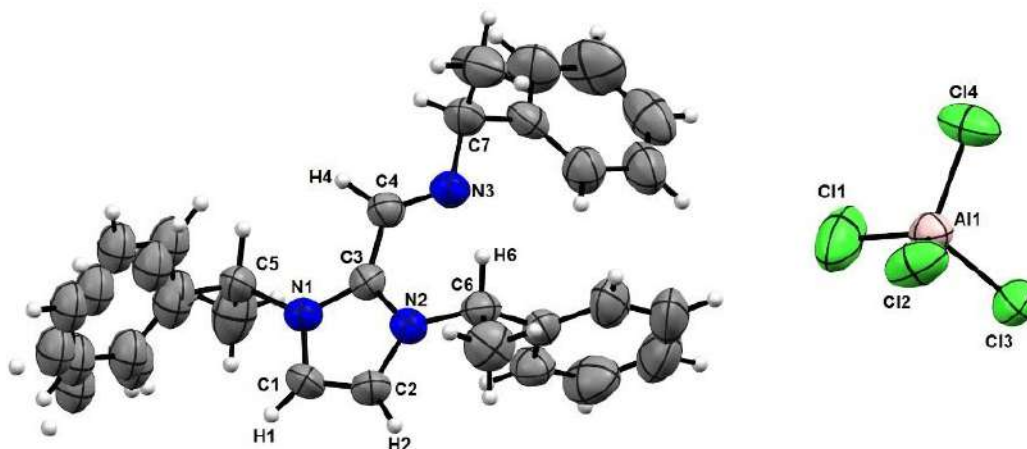


Figura 12. Estructura de rayos X del imidazolio **32**.

Las longitudes de los enlaces N1-C5, N2-C6 y N3-C7 de 1.503(5) Å, 1.483(5) Å y 1.467(5) Å respectivamente, son características de enlaces sencillos N-C. Se encontró una interacción estabilizante de tipo puente de hidrógeno entre un hidrógeno bencílico y el N3 perteneciente al grupo imínico, con una distancia de 2.453 Å y un ángulo C-H...N de 111°, Figura 13.

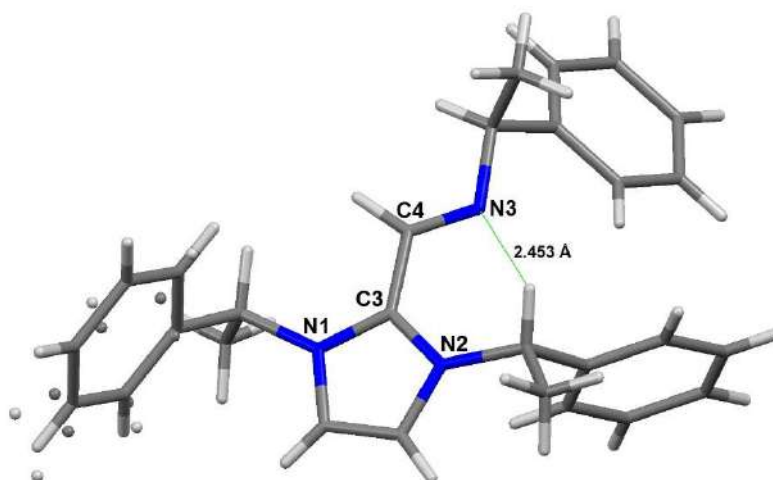


Figura 13. Puente de hidrógeno intramolecular en el imidazolio **32**.

Este enlace de hidrógeno da rigidez a los sustituyentes de N2 y N3. En cambio el sustituyente en N1 se observa desorden molecular en el fenilo por tener mayor grado de libertad.

El enlace de hidrógeno fuerza al enlace imínico C6-N7 a estar en el plano del anillo imidazólico. El ángulo de torsión N3-C2-C6-N7 es de 15° , Figura 14.

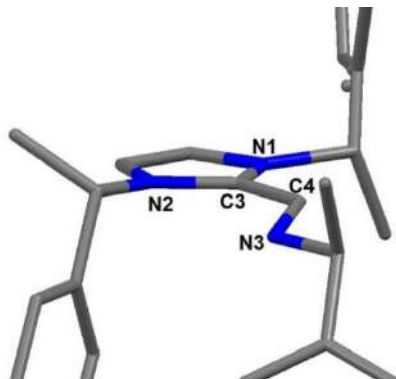


Figura 14. Sistema imínico coplanar al anillo imidazólico.

Los imidazolios que tienen como sustituyentes los *t*-butilos cristalizaron con dos aniones diferentes, el imidazolio **33** con tetracloroaluminato y el imidazolio **34** con triyoduro.

El imidazolio **33** cristalizó de una solución de CHCl_3 , se obtuvo en un sistema cristalino ortorrómbico en un grupo espacial Pbca , con ocho moléculas en la celda unitaria, Figura 15.

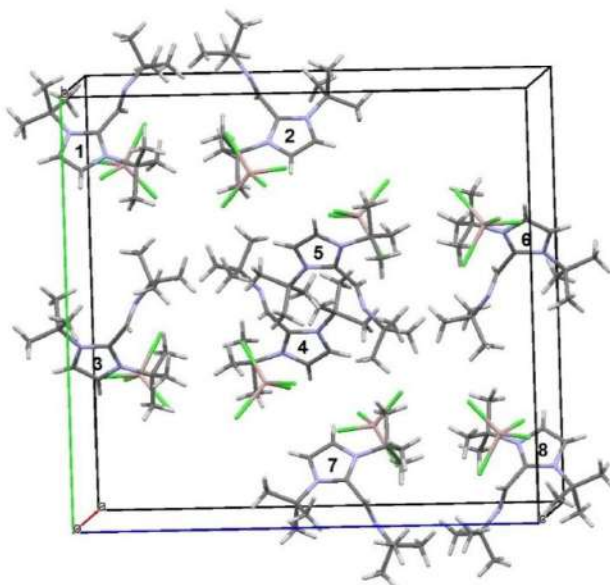


Figura 15. Celda unitaria de **33** con 8 moléculas.

Las longitudes de enlace del anillo imidazólico son similares a las del compuesto anterior: C1-N1 (1.367 Å), C2-N1 (1.352 Å), C1-C2 (1.346 Å), N1-C3 (1.342 Å) y N2-C3 (1.349 Å). El enlace imínico C4-N3 (1.230 Å) también corresponde a un enlace doble localizado, Figura 16.

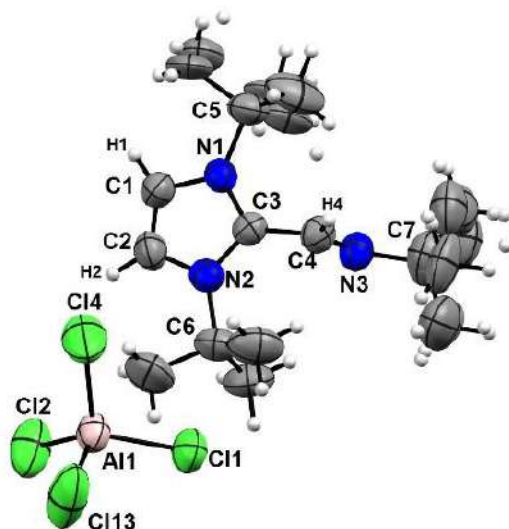


Figura 16. Estructura de rayos X del imidazolio **33**.

A diferencia del imidazolio **32**, en el compuesto **33**, el enlace imínico está perpendicular al anillo del imidazolio, el ángulo de torsión N1-C3-C4-N3 es de 85.2°, Figura 17.

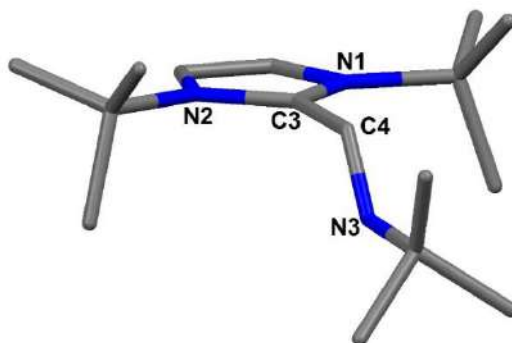


Figura 17. Sistema imínico perpendicular al anillo de imidazolio.

La diferencia en la conformación del compuesto **32** con respecto al **33** se debe a efectos estéricos y a la posibilidad en **32** de generar enlaces de hidrógeno. Más adelante se comentará acerca de la contribución estérica, electrónica y formación de enlaces de hidrógeno examinados en el estudio teórico de estas moléculas.

Se observaron algunas distancias cortas CH... π (2.611 y 2.432 Å) entre dos hidrógenos de t-butilos y el carbono imínico C4. También se observó una interacción Cl... π (3.493 Å) de uno de los cloros del anión con el anillo imidazólico, Figura 18.

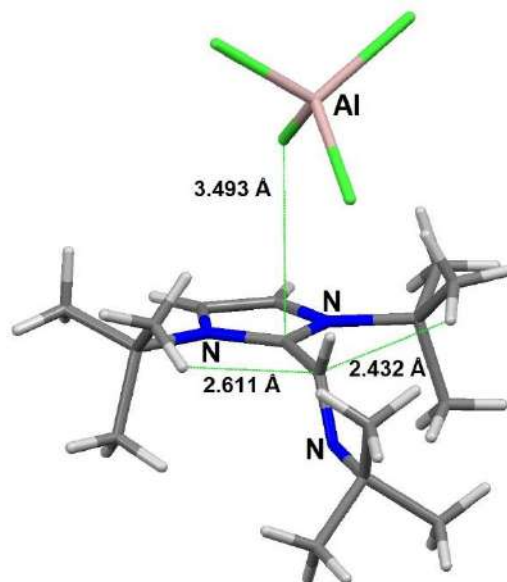


Figura 18. Interacciones intra e intermoleculares encontradas en el imidazolio **33**.

El imidazolio **34** cristalizó de una solución de metanol, en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial $P2_{1/n}$, con cuatro moléculas en la celda unitaria, Figura 19.

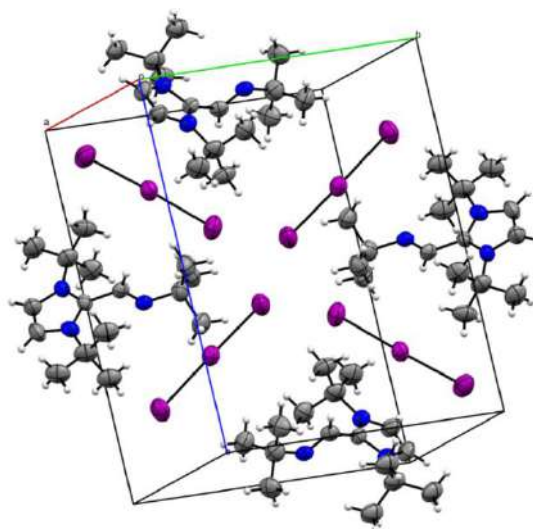


Figura 19. Celda del cristal del imidazolio **34**.

Las longitudes de enlace son muy similares a las del imidazolio **33** [C1-C2 (1.299 Å), N1-C1 (1.396 Å), N2-C2 (1.402 Å), N1-C3 (1.283 Å), N2-C3 (1.341 Å) C4-N3 (1.256 Å)]. El anión triyoduro tienen longitudes de enlace de 2.965 y 2.891 Å y se encuentra lineal teniendo un ángulo I-I-I de 177.9°, Figura 20.

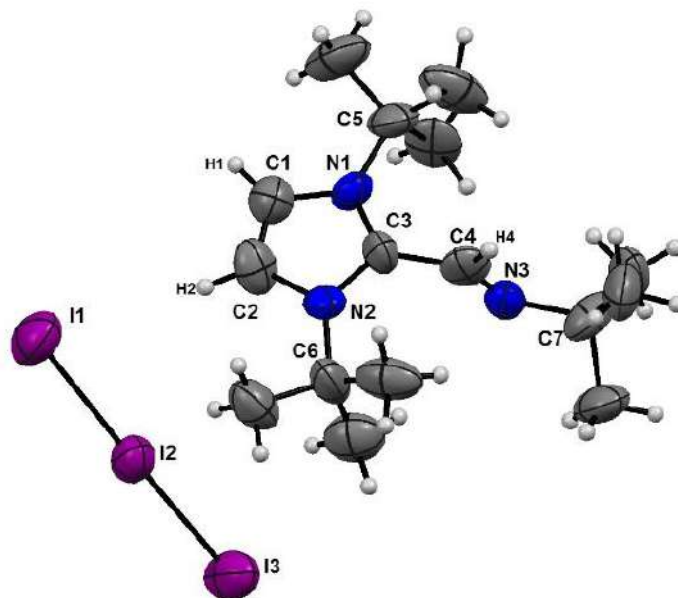


Figura 20. Estructura de rayos X de imidazolio **34**.

En el compuesto **34**, el doble enlace C=N también se encuentra perpendicular al anillo imidazólico. El ángulo de torsión N1-C3-C4-N3 es de 90.6°, Figura 21.

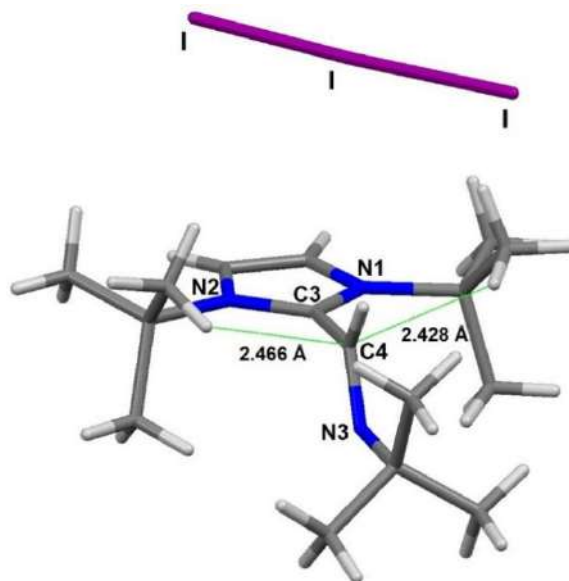
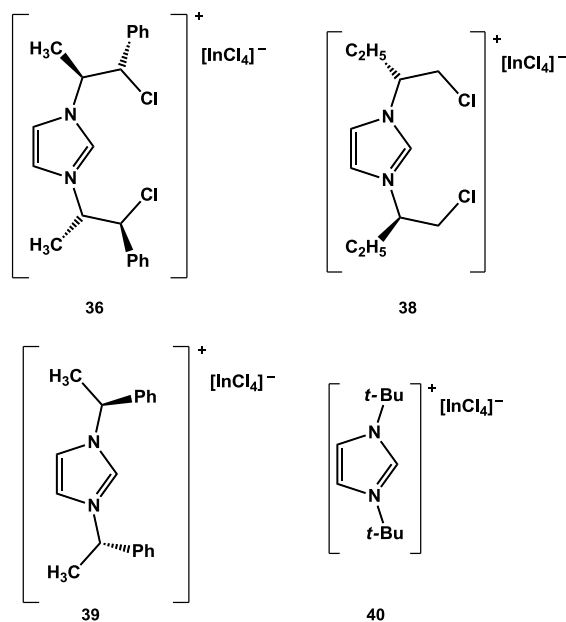
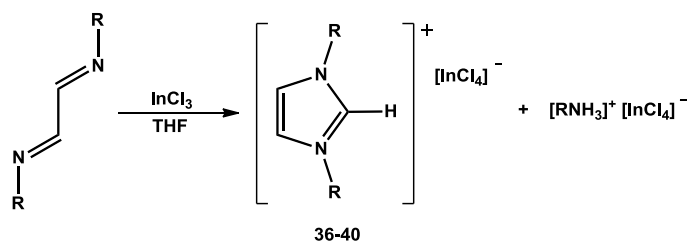


Figura 21. Interacciones H... π encontradas en la estructura de **34**

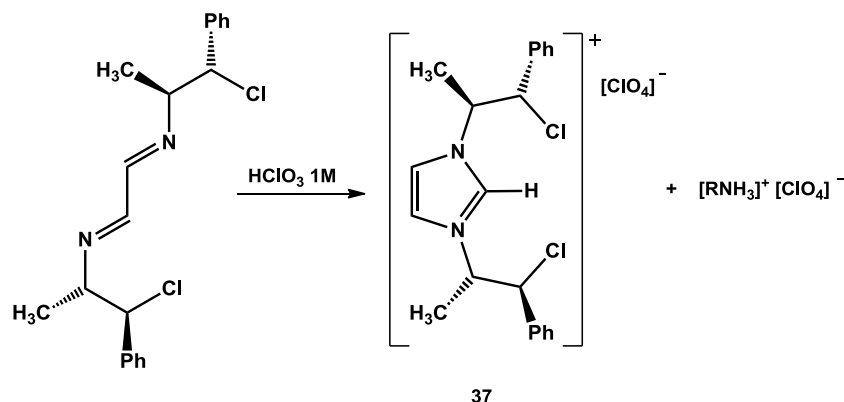
3.1.3 Síntesis de N,N'-di-β-cloroetil-imidazolios y N,N'-dialquil-imidazolios (36-40).

La reacción de diazabutadienos con tricloruro de indio en THF a temperatura ambiente generó imidazolios 1,3 sustituidos. En las mezclas de reacción se identificaron los imidazolios acompañados de la sal de amonio correspondientes, Esquema 17.



Esquema 18. Obtención de imidazolios por reacción de diazabutadienos con tricloruro de indio.

El rendimiento fue bueno para **38** (98 %) y menor para **36** (25 %), **39** (21 %) y **40** (25 %). El diazabutadieno **3** reacciona con la solución de ácido perclórico generando el imidazolio **37** disustituido, Esquema 18. La identificación de los imidazolios se hizo como se describe a continuación.

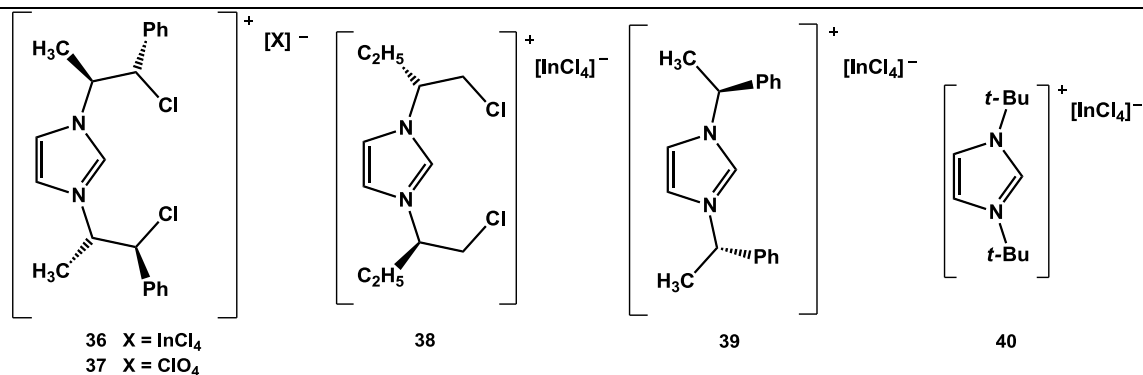
Esquema 19. Reacción de diazabutadieno **3** con solución de ácido perclórico

3.1.4 Caracterización de N,N'-di-β-cloroetil-imidazolios (**36-38**) y N,N'-dialquil-imidazolios (**39** y **40**).

En los espectros en el IR se observaron las bandas características del anillo imidazólico en las regiones de 1700 y 1550 cm^{-1} . Por espectrometría de masas se observaron los diferentes cationes (imidazolios) y aniones. En la tabla 5 se reportan los valores calculados y encontrados en los espectros de masas TOF.

Tabla 5. Tabla de iones moleculares encontrados en espectrometría de masas TOF

cation	(+)TOF, m/z (uma): calculada	(+)TOF, m/z (uma): encontrada	anión	(-)TOF, m/z (uma): calculada	(-)TOF, m/z (uma): encontrada
36 $[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_2]^+$	373.1238	373.1231	36 $[\text{InCl}_4]^-$	254.7798	254.7794
37 $[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_2]^+$	373.1238	373.1228	37 $[\text{ClO}_4]^-$	98.9485	98.9491
38 $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}_2]^+$	249.0919	249.0924	38 $[\text{InCl}_4]^-$	254.7798	254.7802
39 $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2]^+$	277.1699	277.1703	39 $[\text{InCl}_4]^-$	254.7798	254.7754
40 $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2]^+$	181.1699	181.1704	40 $[\text{InCl}_4]^-$	254.7798	254.7754

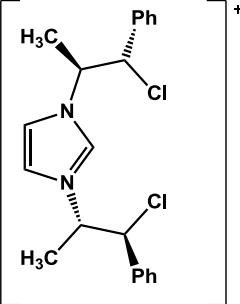


La RMN muestra desplazamientos característicos para imidazolios particularmente para los carbonos del anillo. Al ser una molécula simétrica solo se observa un juego de señales para los sustituyentes de los cuales los núcleos más afectados son los adyacentes a los nitrógenos del imidazolio, debido a la carga positiva del anillo los núcleos se desprotegen y las señales se desplazan a frecuencias menores.

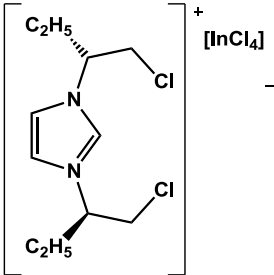
Las señales de los carbonos 4 y 5 del anillo imidazólico se observan en los espectros de ^{13}C alrededor de 121 ppm y el carbono 2 alrededor de 135 ppm. En los sustituyentes, el carbono unido al átomo de nitrógeno se desplaza a frecuencias bajas alrededor de 8 ppm.

Tabla 6 Desplazamientos de ^{13}C (CDCl_3 ; δ en ppm) de imidazolios **36-40**.

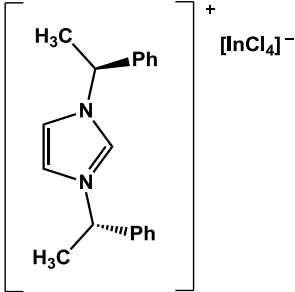
	C4 y C5	C2
36	121.2	138.4
37	120.7	135.5
38	121.8	136.9
39	122.4	135.0
40	120.7	130.2



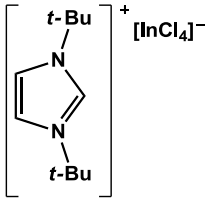
36 X = InCl_4
37 X = ClO_4



38



39

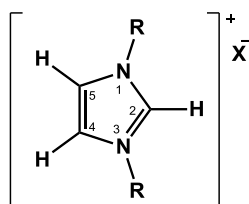


40

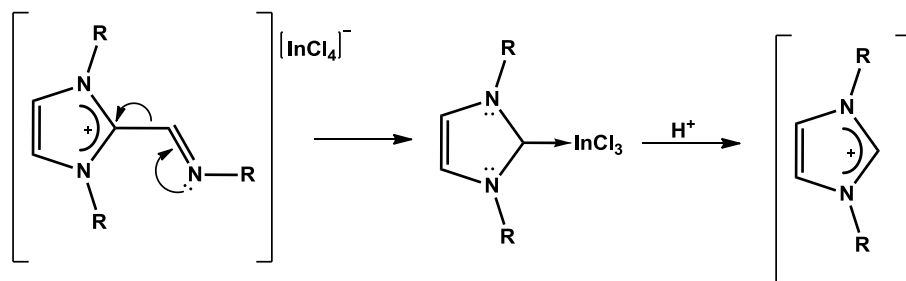
En ^1H se observan las señales de los protones del anillo imidazólico a frecuencias altas debido a su carácter aromático. Se observan dos señales, una que integra para un protón alrededor de 9 ppm y otra para dos protones entre 7.1 y 8 ppm.

Tabla 7 Desplazamientos de ^1H (CDCl_3 , δ en ppm) de imidazolios **36-40**.

	H4 y H5	H2
36	8.08	8.92
37	7.26	8.94
38	7.78	10.63
39	7.14	9.11
40	7.37	8.27



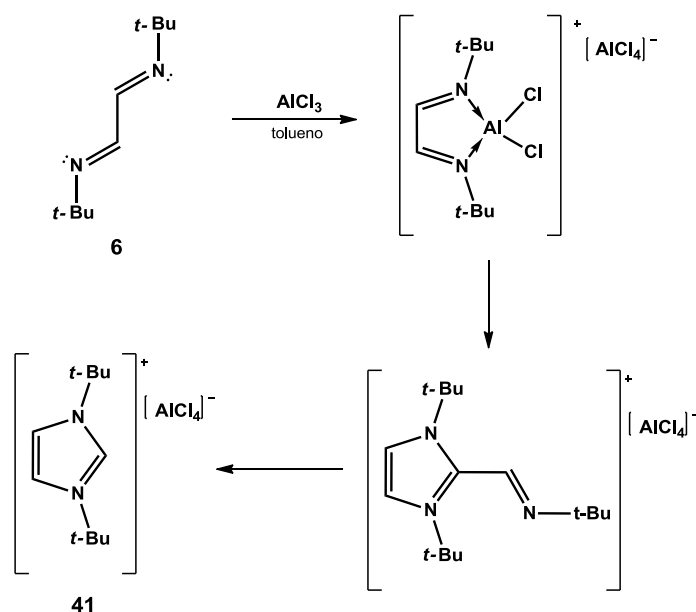
La transformación del compuesto de coordinación de indio en los imidazolios **36-40** es interesante ya que solo se tiene el mismo ligante como única fuente de carbono para la ciclación. Por lo tanto se supone que en los compuestos imidazolios el C-H proviene de los derivados 1,3-dialquil-2-metaiminalquil imidazolios (**30-34**), que en presencia de InCl_3 se transforman en un carbeno relativamente estable. Este último por reacción con protones lábiles proporciona los derivados imidazolios C-H, Esquema 19.



Esquema 20. Mecanismo propuesto para explicar la formación de N,N'-dialquil-imidazolios.

Un experimento que proporcionó mayor certeza a la propuesta, fue la reacción del diazabutadieno **6** con tricloruro de aluminio que generó el compuesto de coordinación **18** y que fue monitoreado por RMN. La mezcla de reacción se almacenó para su cristalización lenta, después de algunos días se observaron cristales adecuados para su

estudio por difracción de rayos-X. La estructura resultó ser la del imidazolio **41**, Esquema 20.



Esquema 21. Obtención de imidazolio **41**.

El compuesto **41** cristaliza de una solución de tolueno en un sistema monoclinico en un grupo espacial P21/n con cuatro moléculas en la celda unitaria. El imidazolio cristalizó con una molécula de tolueno, Figura 22 y 23.

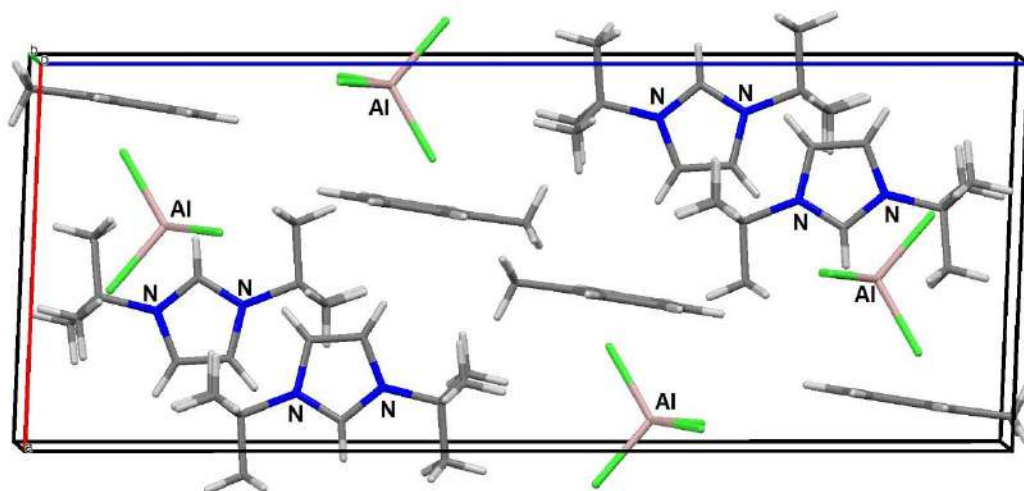


Figura 22. Celda unitaria de imidazolio **41**.

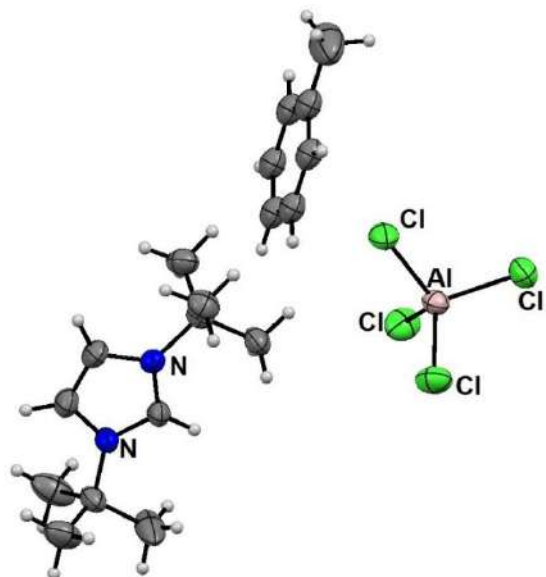


Figura 23. Imidazolio **41** con una molécula de tolueno.

Las longitudes de enlace del anillo indican la deslocalización electrónica: C5-N1 (1.377 Å), C4-N2 (1.371 Å), C4-C5 (1.346 Å), N1-C2 (1.322 Å) y N2-C2 (1.338 Å), Figura 24.

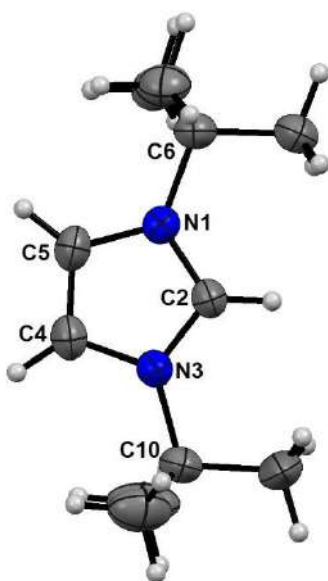


Figura 24. Estructura de rayos-X del imidazolio **41**.

Se encontraron algunas interacciones intermoleculares $H \cdots \pi$ entre el protón imínico de C4 con una molécula de tolueno (2.589 Å). Una interacción $Cl \cdots H$ de uno de los cloros del contraión con un hidrógeno de los metilos (2.812 Å), Figura 25.

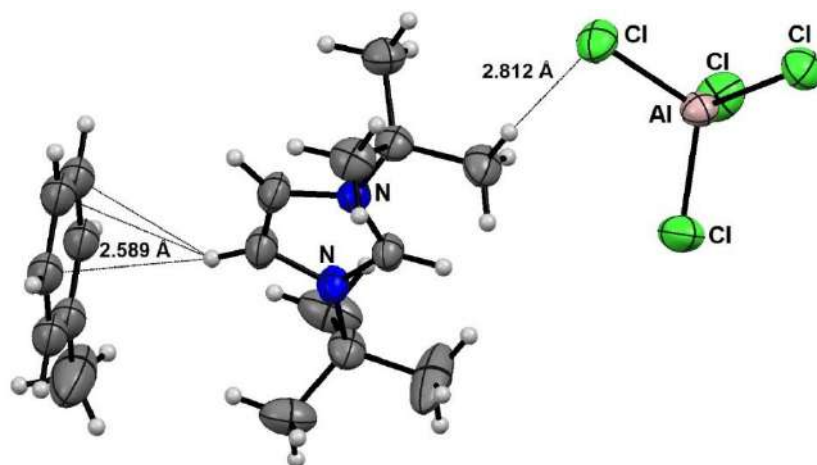


Figura 25. Interacciones intermoleculares en la estructura del imidazolio **41**.

Estas interacciones crecen a lo largo del sistema cristalino formando una red bidimensional, Figura 26.

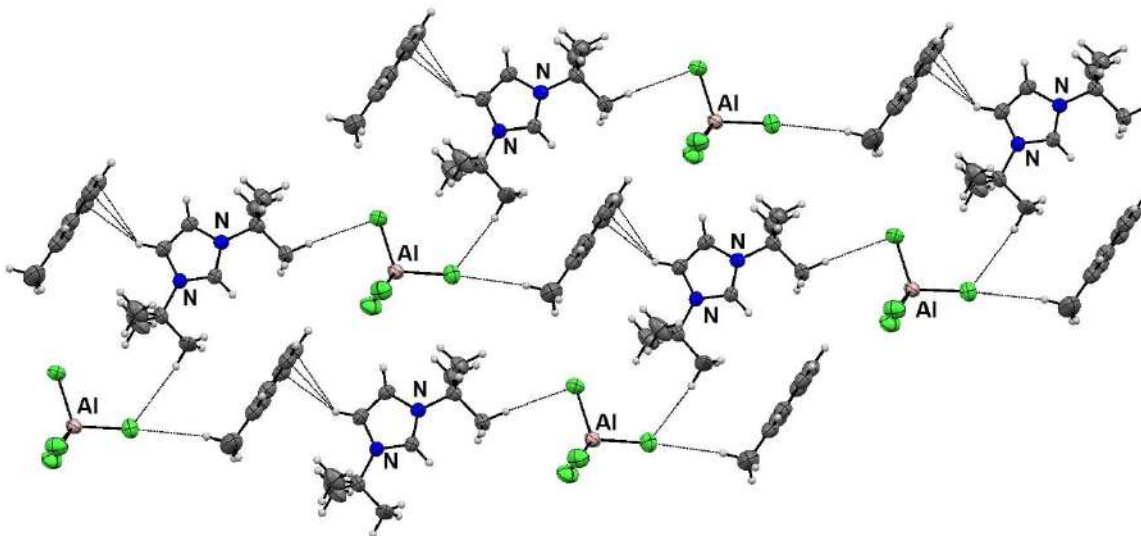


Figura 26. Red bidimensional formada a través de las interacciones π y de enlace de hidrógeno.

3.2 Estudio estructural por cálculos DFT.

Se calcularon las estructuras de menor energía por la teoría de funcionales de la densidad de los diferentes imidazolios estudiados en este capítulo. Se discuten en primer lugar los imidazolios **32** y **33** de los cuales se obtuvieron las estructuras de rayos X para comparar estas con las estructuras de mínima energía obtenidas por cálculos.

La estructura de mínima energía del N,N'-di-[(S)- 1-feniletil]-2-(N''-(S)- 1-feniletil)metaiminimidazolio **32** muestra que el sistema imínico se encuentra coplanar al anillo imidazólico, Figura 27.

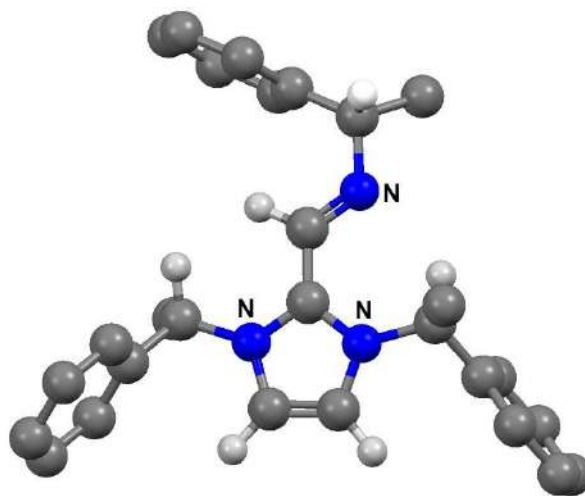


Figura 27. Estructura de mínima energía de imidazolio **32**.

Se calculó la estructura en la que el sistema imínico no se encuentra en el mismo plano que el anillo imidazólico, la diferencia de energía entre estas dos estructuras es de 22.9 kJ mol⁻¹.

La estructura de mínima energía fue comparada con la estructura obtenida por rayos X del N,N'-di-*t*-butil-2-(N''-*t*-butil)metaiminimidazolio. La comparación mostró que no hay diferencia entre ellas, Figura 28.

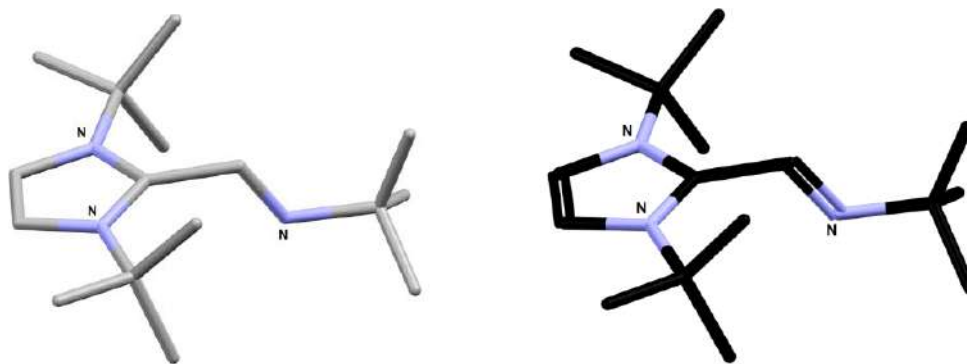


Figura 28. Estructura de rayos X (izq) y calculada (der) del imidazolio **33**.

Al sobreponer las dos estructuras se observa la similitud entre ellas, Figura 29. Al igual de lo que sucede en el estado sólido, la estructura de mínima energía en este imidazolio, coloca a la imina exocíclica en posición perpendicular al anillo imidazolio.

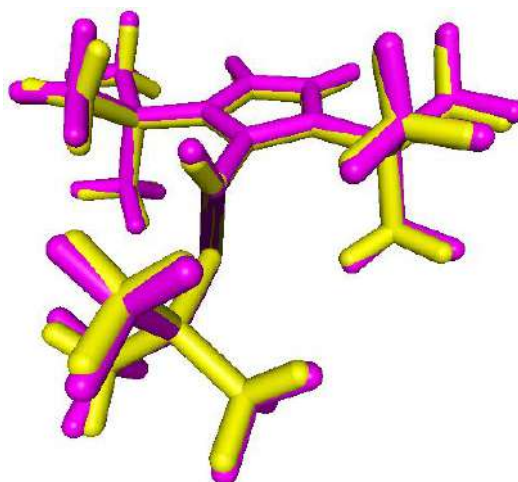


Figura 29. Sobreposición de estructura calculada y la de rayos X de imidazolio **33**.

El estudio de difracción de rayos-X del imidazolio **32** mostró que el enlace imínico exocíclico está en el mismo plano del anillo imidazólico mientras que en el imidazolio **33** está perpendicular. El cambio de conformación se atribuye a un efecto estérico. Con el fin de conocer la contribución de la deslocalización electrónica del sistema imínico a la estabilización de la molécula, se calculó la energía de dos conformeros de la molécula hipotética 1,3-di(metil)-2-[N-metilmetanimin]-imidazolio, donde el efecto estérico se ha minimizado. Se encontró que la conformación coplanar (B) de la imina es más estable que la conformación perpendicular (A) por $13,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, Figura 30.

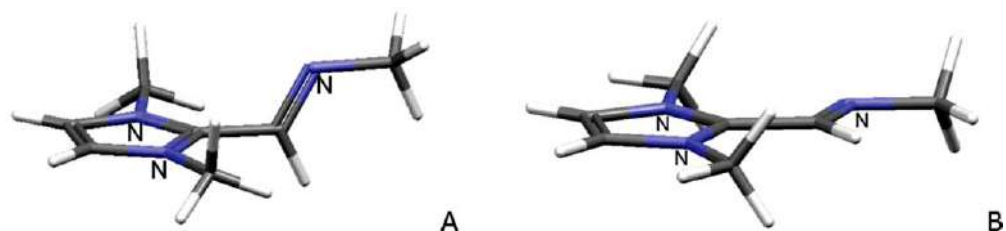


Figura 30. Estructuras teóricas del imidazolio con sustituyente metilo.

Las estructuras de los imidazolios que no cristalizaron se calcularon en los dos conformeros posibles. En los imidazolios **30** y **31** se encontró que la estructura de mínima energía es aquella en donde el sistema imínico es coplanar al anillo imidazólico. La diferencia de energía entre una estructura y otra fue de $\sim 29.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, Figura 31.

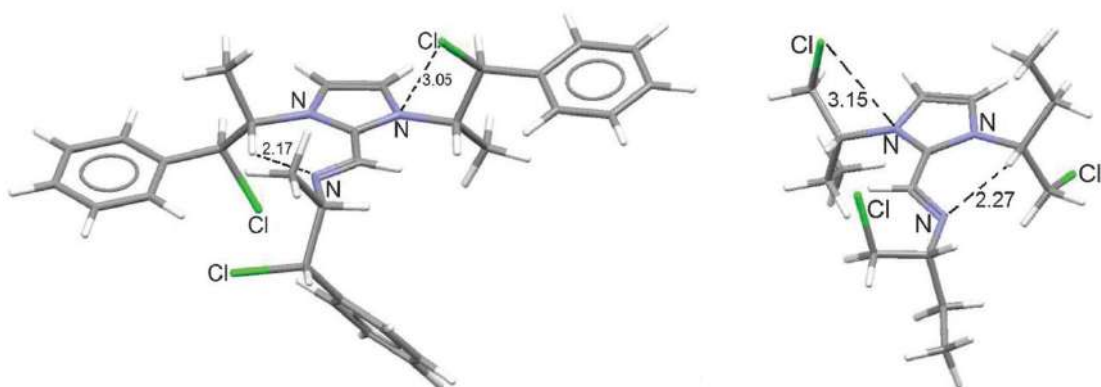


Figura 31. Estructuras calculadas para imidazolio **30** y **31**.

Se observa también la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares entre el nitrógeno imínico y el hidrógeno del carbono α al nitrógeno del imidazolio. Las distancias $\text{H}\cdots\text{N}$ son de 2.17 Å en **25** y 2.27 Å en **31**.

4. CONCLUSIONES.

Se obtuvieron dos clases de imidazolios a partir de diazabutadienos, los imidazolios N,N,N-trisustituídos y los imidazolios N,N-disustituídos.

La alta reactividad de los compuestos de coordinación condujo a la formación de imidazolios, especialmente cuando los derivados metálicos permanecían en solución.

Un descubrimiento relevante fue la selectividad de la transformación de los compuestos de coordinación dependiendo del metal. Se encontró que los derivados de aluminio generan los compuestos imidazolios N,N,N-trisustituídos, mientras que los de indio conducen a los imidazolios N,N-disustituídos. La formación de los dos tipos de heterociclos se puede explicar por dos posibles mecanismos. Se encontró también, por experimentos de RMN, que los imidazolios N,N,N-trisustituídos son productos intermediarios en la formación de los N,N-disustituídos, se propuso una explicación para esta transformación.

La reacción de diazabutadienos en solución de ácido perclórico indica que el efecto estérico es un factor determinante en la naturaleza de los productos. Los diazabutadienos con sustituyentes t-butilos conducen principalmente a los imidazolios N,N,N-trisustituídos.

CONCLUSIÓN GENERAL

Se diseñaron ligantes portadores de grupos funcionales halógeno y fenilo con la idea de que tuvieran potencial para formar interacciones débiles intermoleculares y dar lugar a arreglos supramoleculares. Se introdujeron centros estereogénicos lo cual hace que los productos tengan interés para ser usados como reactivos o catalizadores en transformaciones estereoselectivas. Se estudió detalladamente la estructura y conformación de los nuevos diazabutadienos.

Los ligantes dieron lugar a compuestos de coordinación metaloheterocícllos de cinco miembros neutros e iónicos. La formación de los compuestos de coordinación de elementos de los grupos 12 y 13 de las 1,4-diiminas está influenciada por la naturaleza de los metales. El efecto estérico y los grupos funcionales cambian su comportamiento químico.

Las condiciones de reacción son importantes para llevar los productos a compuestos de coordinación o a heterociclos. Se estableció que en los compuestos de coordinación, los N,N'-dialquil-1,4-diimidias se enlazan a los metales como quelatos bidentados.

Se reporta la primera estructura de rayos-X de un derivado diamagnético de diazabutadieno coordinado a un átomo de indio y por primera vez se describe el comportamiento fluxional de los compuestos de coordinación de indio.

Se descubrió que los compuestos de coordinación en determinadas condiciones se transforman en dos tipos de heterociclos: imidazolios N,N,N-trisustituídos e imidazolios N,N-disustituídos y que la transformación depende de la naturaleza del metal. Los derivados de aluminio generan los compuestos imidazolios N,N,N-trisustituídos, mientras que los de indio conducen a los imidazolios N,N-disustituídos.

La investigación refleja la importancia de los N,N'-dialquil-1,4-diimidias en química heterocíclica, organometálica y de coordinación. Los resultados de este trabajo aportan al conocimiento del comportamiento químico de las N,N'-dialquil-1,4-diimidias con compuestos de los grupos 12 y 13.

Los resultados de este trabajo permiten reflexionar sobre una posible continuación de otros proyectos:

- La presencia de un átomo de cloro como sustituyente permite que los ligantes puedan ser sometidos a reacciones de sustitución para introducir nuevos grupos funcionales. Por lo tanto, los compuestos clorados serían materias primas para una serie nueva de ligantes.
- Las diazaborolidinas con centros estereogénicos y sustituyentes voluminosos podrían ser utilizadas en reacciones de reducción enantioselectivas.
- La reducción con exceso de borano de las diiminas a diaminas observada en algunos experimentos indica que se puede obtener una serie nueva de ligantes saturados enantioméricamente puros de interés en química de coordinación y en catálisis estereoselectiva.
- La actividad catalítica de las sales de indio encontrada en este trabajo permite visualizar su empleo en otras reacciones de ciclación o en reacciones que ocurren vía carbenos. La ventaja del uso de las sales de indio permite usar condiciones normales del laboratorio e incluso realizar reacciones en soluciones acuosas.
- Los imidazolios reportados en esta tesis podrían tener aplicación como líquidos iónicos y de carbenos N-heterociclos de importancia en el área de catálisis enantioselectiva.
- Dado que muchos N-heterociclos tienen actividad biológica sería de interés someter estos compuestos a una evaluación de sus propiedades citotóxicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos se adquirieron de Sigma-Aldrich Chemical, Fluka Chemika y Strem Chemical y no se purificaron. Se emplearon técnicas de línea de vacío para todas las manipulaciones de compuestos sensibles al aire y la humedad, los disolventes y reactivos anhidros se manipularon con jeringas y cánulas. El THF se secó por destilación a partir de sodio-benzofenona en atmósfera de nitrógeno antes de su uso¹¹⁴. CDCl_3 , DMSO-d_6 , THF-d_8 , tolueno- d_8 , CD_3CN se adquirieron de Aldrich y se utilizaron sin purificación adicional.

Los puntos de fusión se obtuvieron en un aparato Mel-Temp II y no están corregidos. Los espectros de masas de alta resolución se realizaron en un equipo Agilent Technologies LC/MSD TOF con fuente de ionización por electrospray (ESI). Los análisis elementales se realizaron en un equipo flash (EA) 1112 series. Los espectros de RMN se obtuvieron en un espectrómetro Jeol GSX-270, Jeol Eclipse de 400 MHz y Bruker Avance 300 MHz. ^1H , ^{13}C [Ξ 25.145020, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$], ^{27}Al [Ξ 26.077, AlNO_2], ^{11}B [Ξ 32.066, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$]. Los espectros de IR se tomaron en pastilla de KBr utilizando un espectrómetro FT Spectrum GX Perkin Elmer. Los $[\alpha]_D$ se adquirieron en un polarímetro con lámpara de sodio, Perkin Elmer 241.

Los datos cristalográficos fueron obtenidos en un instrumento Nonius Kappa CCD con un detector de área CCD utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ grafito monocromado. Las intensidades se midieron utilizando exploraciones $\varphi + \omega$. Los datos cristalográficos, longitudes de enlace y ángulos seleccionados se presentan en el apéndice. Las estructuras se resolvieron mediante métodos directos con SHELX-97¹¹⁵, Sir 2002 y Sir 2004¹¹⁶. El refinamiento de todas las estructuras (basado en F^2 de todos los datos) se llevó a cabo por técnicas de matriz completa de mínimos cuadrados con Crystals 12.84¹¹⁷. Todos los átomos distintos de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente.

Los cálculos se llevaron a cabo con Gaussian 03¹¹⁸ empleando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) y haciendo uso del funcional híbrido B3LYP¹¹⁹. Para la optimización de las geometrías: ligantes, di-, tri-imidazolios y sus compuestos con aluminio se utilizó una base de calidad doble zeta con una función difusa y funciones de polarización (6-31+G**); la geometría de los complejos de indio se determinó utilizando la base 3-21G. Se realizó el análisis vibracional de todas las geometrías optimizadas para comprobar que se tenía un mínimo real.

Para el análisis conformacional de los diazabutadienos (**3-6**), las geometrías se optimizaron a lo largo de la curva de potencial, abriendo los ángulos torsionales entre los planos de los dobles enlaces en intervalos de 20°, desde 0° (conformación *s-trans*) hasta 180° (conformación *s-cis*).

La visualización de los resultados fue asistida gráficamente por el programa GaussView 5.0¹²⁰. Todos los cálculos se llevaron a cabo en el Clúster Híbrido de Supercómputo - Xiuhcoatl – Cinvestav.

Clorhidrato de (S,S)-1-cloro-1-fenil-2-metil-etilamina (1)³¹.

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se colocaron 5 g de (1R, 2S)-2-amino-1-fenil-1-propanol (33 mmol) en 30 mL de THF, se enfrió en un baño de hielo y se adicionan 4.82 mL de SOCl₂ (66 mmol). La reacción se mantiene en agitación durante 4 h. El crudo de reacción se filtró, el producto es un sólido fino rosa (6.2 g, 90%). Cristaliza en CHCl₃. Punto de fusión de 200-202 °C. [α]_D -93 (EtOH, 25° C). RMN (D₂O, 25 °C, δ ppm), ¹H: 3.82 (qd, ³J 6.72 and 9.27 Hz, 1H, H1), 4.97 (d, ³J 9.27 Hz, 1H, H2), 1.05 (d, ³J 6.72 Hz, 3H, H3). ¹³C: 53.6 (C1), 64.4 (C2), 16.2 (C3), 137.1 (C*l*), 129.6 (C*o*), 127.9 (C*m*), 130.0 (C*p*). Anal. calculado [C₉H₁₃Cl₂N]: C (52.56), H (6.32), N (6.81); encontrado: C (52.32), H (6.41), N (6.69).

Clorhidrato de (R)-1-cloro-2-etilamina (2).

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se colocaron 5 g de (R)-(-)-2-amino-1-butanol (56 mmol) en 50 mL de THF, se enfrió en un baño de hielo y se adicionó 8.18 mL de SOCl₂ (112 mmol). La reacción se mantuvo a reflujo y agitación durante 12 h. El crudo de reacción se filtró, el producto se obtuvo como un sólido blanco fino (6.9 g, 86%). Cristalizó en CHCl₃. Punto de fusión 180 °C. [α]_D -9 (EtOH, 25 °C). RMN (D₂O, 25 °C, δ ppm), ¹H: 3.57 (qd, ³J 3.46, 3.21 Hz, 1H, H1), 3.87 (dd, ³J 3.46, 5.96 Hz, 2H, H2), 1.77 (qd, ³J 7.42 Hz, 2H, H3), 0.99 (t, J 7.42 Hz, 3H, H4); ¹³C: 53.7 (C1), 44.4 (C2), 23.3 (C3), 9.0 (C4). Anal. calculado [C₄H₁₁Cl₂N]: C (33.52), H (7.68), N (9.77); encontrado: C (32.84), H (7.79), N (9.43).

N,N'-bis-[(S,S)-1'-cloro-1'-fenil-2'-propil]etan-1,2-diimina (3).

En un matraz redondo provisto de agitador magnético se colocan 5 g de **1** (24 mmol), se le añadieron 2.54 g (24 mmol) de Na₂CO₃ y 100 mL de una mezcla de EtOH/CH₂Cl₂

(30:70). Se añadió lentamente 1.4 mL (12 mmol) de solución de glioxal 40%. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 15 h a temperatura ambiente. La diimina se extrajo con CH₂Cl₂, se secó con Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó a presión reducida. Un sólido amarillo se obtuvo, punto de fusión 120-122 °C. [α]_D +138 (CH₂Cl₂, 25 °C). RMN (CDCl₃, 25 °C, δ ppm) ¹H: 8.06 (s, 2H, H1), 3.78 (dq, ³J 7.68 and 6.59 Hz, 2H, H2), 4.92 (d, ³J 7.68 Hz, 2H, H3), 1.05 (d, ³J 6.59 Hz, 6H, H4), 7.36 (m, 10H, H-Ph). ¹³C: 162.3 (C1), 72.3 (C2), 67.3 (C3), 20.2 (C4), 138.9 (Ci), 128.7 (Co), 128.7 (Cm), 127.9 (Cp). IR [KBr, ν_{\max} (cm⁻¹): 736 (C-Cl), 1632 (C=N). Anal. calculado [C₂₀H₂₂Cl₂N₂]: C (66.49), H (6.14), N (7.75); encontrado: C (66.66), H (6.09), N (7.91).

N,N'-bis-[(R)-1'-cloro-2'-etil-2-etil]etan-1,2-diimina (4).

En un matraz redondo provisto de agitador magnético se colocan 5 g de **2** (35 mmol) y se le añadió 3.71 g (35 mmol) de Na₂CO₃ y 100 mL de una mezcla de EtOH/CH₂Cl₂ (30:70). Se adicionó lentamente 2 mL (17.5 mmol) de solución de glioxal 40%. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 15 h a temperatura ambiente. la diimina se extrajo con CH₂Cl₂, se secó con Na₂SO₄ y se evaporó el disolvente a temperatura reducida. Se obtiene un sólido de color amarillo. Punto de fusión 56-58° C. [α]_D = +292.45 (EtOH, 25° C). RMN (CDCl₃, 25 °C, δ ppm), ¹H: 7.89 (s, 2H, H1), 3.23 (m, 2H, H2), 3.67 (dd, ³J 4.35 Hz, 2H, H3a), 3.57 (dd, ³J 7.70 Hz, 2H, H3b), 1.60 (qdd, ³J 4.07 Hz, 2H, H4a), 1.77(qdd, ³J 4.22 Hz, 2H, H4b), 0.83 (t, ³J 7.44 Hz, 6H, H5). ¹³C:162.5 (C1), 73.6 (C2), 47.5 (C3), 26.5 (C4), 10.5 (C5). IR (KBr), ν_{\max} (cm⁻¹): 729 (C-Cl), 1625 (C=N). Anal. calculado [C₁₀H₁₈Cl₂N₂]: C (50.64), H (7.65), N (11.81); encontrado: C (50.58), H (8.08), N (11.62).

N,N'-bis-[(S)-1-feniletil]etan-1,2-diimina (5).

En un matraz redondo provisto de agitador magnético se colocaron 10 mL de (S)- α -metilbencilamina (77 mmol) en 100 mL de CH₂Cl₂. Se añadió lentamente 4.42 mL (38.5 mmol) de solución de glioxal 40%. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 15 h a temperatura ambiente. La diimina se extrajo con CH₂Cl₂, se secó con Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvo como un aceite café. RMN (CDCl₃, 25 °C, δ ppm), ¹H: 8.07 (s, 2H, H1), 7.20–7.40 (m, 10H, Ph), 4.52 (q, ³J 6.7 Hz, 2H, H2), 1.60 (d, ³J 6.7 Hz, 6H, H3). ¹³C: 160.8 (C-1), 69.9 (C-2), 24.2 (C-3), 143.8 (Ci), 128.8 (Co), 126.8 (Cm), 127.5 (Cp). IR (KBr), ν_{\max} (cm⁻¹): 1370 (C-C), 1493 (C-N), 1627 (C=N). (+)TOF, *m/z* (uma): calculado [C₁₈H₂₁N₂]⁺: 265.1699; encontrado: 265.1691. Anal.

esperado [C₁₈H₂₀N₂]: C (81.78), H (7.63), N (10.60); encontrado: C (76.77), H (7.56), N (10.22). El análisis encontrado indica que la muestra retuvo el disolvente. Por lo que los datos del análisis corresponden a cuatro moléculas del compuesto y una de disolvente. Análisis calculado: [C₁₈H₂₀N₂·1/4CH₂Cl₂]: C (76.75), H (7.23), N (9.81).

N,N'-bis-(*t*-butil)etan-1,2-diimina (6)^{26b}.

En un matraz redondo provisto de un agitador magnético se colocaron 50 mL de agua destilada y 73.1 mL de *t*-butilamina (696 mmol), la mezcla se mantuvo en agitación a 0 °C. A la solución resultante se le agregó gota a gota 62.3 mL (348 mmol) de solución acuosa de glioxal 40%. Un precipitado blanco se forma de manera inmediata. Después de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a 0°C por 45 min. La mezcla de reacción se filtró, el sólido resultante se recristaliza en EtOH/H₂O 1:1. Subsecuente sublimación (40° C, 0.1 Torr) se obtuvieron 43.3 g de diimina (78%). Punto de fusión 43°C. RMN (CDCl₃, 25 °C, δ ppm), ¹H: 7.85 (s, 2H, H1), 1.17 (s, 18H, H3). ¹³C: 157.3 (C1), 57.7 (C2), 29.0 (C3). IR (KBr), ν_{max} (cm⁻¹): 1361 (C-C), 1473 (C-N), 1630 (C=N).

2,2-dicloro-1,3-di[(1S,2S)-2-cloro-1-metil-2-fenil-etil]-1,3-diaza-2-zincaciclopenta-3,5-dieno (7).

En un matraz se colocaron 0.190 g de ZnCl₂ (1.4 mmol) en 20 mL de THF y se le adiciono una solución de 0.5 g de **3** (1.4 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida (0.64 g, 93 %). Punto de fusión 72 °C desc. RMN (CDCl₃, 25 °C, δ ppm), ¹H: 8.61 (s, 2H, H1), 4.34 (m, 2H, H2), 5.24 (br s, 2H, H3), 1.27 (br s, 6H, H4), 7.36 – 7.26 (m, 10H, Ph). ¹³C: 159.4 (C1), 71.3 (C2), 65.5 (C3), 19.6 (C4), 137.0 (Ci), 129.1 (Co), 128.0 (Cm), 129.2 (Cp). IR (KBr), ν_{max} (cm⁻¹): 1643 (C=N), 718 (C-Cl) Anal. esperado [C₂₀H₂₂N₂Cl₄Zn]: C (48.27), H (4.46), N (5.63); encontrado: C (46.94), H (4.43), N (5.36).). El análisis encontrado indica que la existe reactivo en exceso. Por lo que los datos del análisis corresponden a seis moléculas del compuesto y una de reactivo en exceso. Análisis calculado: [C₂₀H₂₂N₂Cl₄Zn·1/6(ZnCl₂): C (46.46), H (4.29), N (5.46).so

2,2-dicloro-1,3-di[(1R)-1-(clorometil)propil]-1,3-diaza-2-zincaciclopenta-3,5-dieno (8).

En un matraz se colocaron 0.290 g de ZnCl₂ (2.1 mmol) en 20 mL de THF y se le adicionó una solución de 0.5 g de **4** (2.1 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó

en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida (0.68 g, 86 %). RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 8.38 (s, 2H, H1), 3.79 (m, 2H, H2), 3.73 (br s, 4H, H3), 1.73 (br s, 4H, H4), 0.84 (br s, 6H, H5). ^{13}C : 159.7 (C1), 72.6 (C2), 46.0 (C3), 26.3 (C4), 10.6 (C5). IR (KBr), ν_{max} (cm^{-1}): 1606 (C=N), 741 (C-Cl). Anal. calculado [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Zn}$]: C (32.16), H (4.86), N (7.50); encontrado: C (31.78), H (5.15), N (5.20).

2,2-dicloro-1,3-di[(1S)-1-feniletil]-1,3-diaza-2-zincacíclopenta-3,5-dieno (9).

En un matraz se colocaron 0.258 g de ZnCl_2 (1.89 mmol) en 20 mL de THF y se le adicionó una solución de 0.5 g de **5** (1.89 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida (0.73 g, 96 %). NMR (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 8.14 (s, 2H, H1), 7.36 – 7.27 (m, 10H, Ph), 5.04 (q, ^3J 6.7 Hz, 2H, H2), 1.79 (d, ^3J 6.7 Hz, 6H, H3). ^{13}C : 158.4 (C1), 66.7 (C2), 22.3 (C3), 139.0 (Ci), 129.2 (Co), 127.9 (Cm), 128.9 (Cp). Anal. calculado [$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Zn}$]: C (53.96), H (5.03), N (6.99); encontrado: C (52.56), H (5.81), N (5.75).

2,2-dicloro-1,3-di-tert-butil-1,3-diaza-2-zincacíclopenta-3,5-dieno (10).

En un matraz se colocaron 0.406 g de ZnCl_2 (3 mmol) en 20 mL de THF y se le adicionó una solución de 0.5 g de **6** (3 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **10** cristalizó de CHCl_3 (0.85 g, 94 %). Punto de fusión 43 °C desc. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm) ^1H : 8.36 (s, 2H, H1), 1.51 (s, 18H, H3). ^{13}C : 154.6 (C1), 62.4 (C2), 29.9 (C3). IR [KBr, ν_{max} (cm^{-1}): 1385 (C-C), 1477 (C-N), 1598 (C=N). Anal. calculado [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Zn}$]: C (39.4), H (6.6), N (9.2); encontrado: C (39.2), H (7.0), N (8.7).

2,2-dicloro-1,3-di[(1S,2S)-2-cloro-1-metil-2-fenil-etil]-1,3-diaza-2-mercuracíclopenta-3,5-dieno (11).

En un tubo de RMN se colocaron 38 mg de HgCl_2 (0.138 mmol) y se le adicionó una solución de 50 mg de **3** (0.138 mmol) en 0.5 mL de CDCl_3 . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 10 min en ultrasonido. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm) ^1H : 8.33 (s, 2H, H1), 5.08 (d, 2H, H2), 4.12 (m, 2H, H3), 1.27 (d, 6H, H4), 7.40 – 7.37 (m, 10H, Ph). ^{13}C : 158.2 (C1), 72.6 (C2), 66.4 (C3), 20.4 (C4), 137.9 (Ci), 129.1 (Co), 128.1 (Cm), 129.2 (Cp). Anal. calculado [$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Hg}$]: C (46.46), H (4.29), N (5.46); encontrado: C (46.94), H (4.43), N (5.36).

2,2-dicloro-1,3-di[(1R)-1-(clorometil)propil]-1,3-diaza-2-mercuraciclopenta-3,5-dieno (12).

En un tubo de RMN se colocaron 57.5 mg de HgCl_2 (0.211 mmol) y se le adicionó una solución de 50 mg de **4** (0.211 mmol) en 0.5 mL de CDCl_3 . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 10 min en ultrasonido. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm) ^1H : 8.08 (s, 2H, H1), 3.79 (m, 2H, H2), 3.43 (br s, 4H, H3), 1.78 (br s, 4H, H4), 0.89 (br s, 6H, H5). ^{13}C : 160.1 (C1), 73.8 (C2), 47.1 (C3), 26.7 (C4), 10.6 (C5). Anal. calculado [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Hg}$]: C (23.61), H (3.57), N (5.51); encontrado: C (23.91), H (3.54), N (4.34).

2,2-dicloro-1,3-di[(1S)-1-feniletíl]-1,3-diaza-2-mercuraciclopenta-3,5-dieno (13).

En un tubo de RMN se colocaron 51.4 mg de HgCl_2 (0.189 mmol) y se le adicionó una solución de 50 mg de **5** (0.189 mmol) en 0.5 mL de CDCl_3 . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 10 min en ultrasonido. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm) ^1H : 8.31 (s, 2H, H1), 7.40 – 7.20 (m, 10H, Ph), 4.85 (q, ^3J 6.8 Hz, 2H, H2), 1.69 (d, ^3J 6.8 Hz, 6H, H3). ^{13}C : 158.0 (C1), 68.8 (C2), 23.3 (C3), 141.7 (C*l*), 129.1 (C*o*), 127.3 (C*m*), 128.2 (C*p*).

2,2-dicloro-1,3-di-tert-butil-1,3-diaza-2-mercuraciclopenta-3,5-dieno (14).

En un matraz se colocaron 0.806 g de HgCl_2 (2.97 mmol) en 20 mL de THF y se le adicionó una solución de 0.5 g de **6** (2.97 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida y se obtuvieron sólidos blancos (1.17 g, 90%). RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm) ^1H : 8.37 (2H, H1), 1.45 (18H, H3); ^{13}C : 151.9 (C1), 61.8 (C2), 29.9 (C3). Anal. esperado [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Hg}$]: C (27.31), H (4.58), N (6.37); encontrado: C (23.68), H (3.78), N (5.43). El análisis encontrado indica que la existe reactivo en exceso. Por lo que los datos del análisis corresponden a cuatro moléculas del compuesto y una de reactivo en exceso. [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Hg}\cdot 1/4\text{HgCl}_2$]: C (23.66), H (3.97), N (5.52).

Tetracloroaluminato de 2,2-dicloro-1,3-di[(1S,2S)-2-cloro-1-metil-2-fenil-etil]-1,3-diaza-2-aluminaciclopenta-3,5-dienilio (15).

En un matraz se colocó una solución de 0.39 g de **3** (1.1 mmol) en 10 mL de tolueno, se enfrió a -78° C y se le añadió una solución de 0.29 g de AlCl_3 (2.2 mmol) en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó

a presión reducida y se obtuvo un líquido viscoso café. RMN (THF- d_8 , 25° C; δ ppm) ^{27}Al : +100.2 ($\Delta_{1/2}$ 80 Hz), +68 ($\Delta_{1/2}$ 3754 Hz). IR [KBr, ν_{max} (cm^{-1})] 1634 (C=N). Anal. calculado [$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_8\text{N}_2\text{Al}_2$]: C (38.25), H (3.53), N (4.46); encontrado: C (37.29), H (6.15), N (4.14).

Tetracloroaluminato de 2,2-dicloro-1,3-di[(1R)-1-(clorometil)propil]-1,3-diaza-2-aluminaciclopenta-3,5-dienilio (16).

En un matraz se colocó una solución de 0.27 g de **4** (1.1 mmol) en 10 mL de tolueno, se enfrió a -78° C y se le añadió una solución de 0.29 g de AlCl_3 (2.2 mmol) en 10 mL de tolueno. El compuesto **16** precipita del medio de reacción y es separado por decantación. Punto de fusión: 119-121° C. RMN (THF- d_8 , 25° C, δ ppm) ^{27}Al : +100.2 ($\Delta_{1/2}$ 92 Hz), +68 ($\Delta_{1/2}$ 3036 Hz). IR [KBr, ν_{max} (cm^{-1})] 1636 (C=N). Anal. Calculado [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Al}_2\text{Cl}_6$]: C (23.84), H (3.60), N (5.56); encontrado: C (23.31), H, (3.68), N (5.07).

Tetracloroaluminato de 2,2-dicloro-1,3-di[(1S)-1-feniletíl]-1,3-diaza-2-aluminaciclopenta-3,5-dienilio (17).

En un matraz se colocó una solución de 0.27 g de **4** (1.1 mmol) en 10 mL de tolueno, se enfrió a -78° C y se le añadió una solución de 0.29 g de AlCl_3 (2.2 mmol) en 10 mL de tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **17** se obtuvo como un sólido café. Punto de fusión: 144-145 °C. RMN (THF- d_8 , 25° C, δ ppm) ^1H : 8.43 (ancho, 2H, H1), 7.40–7.50 (M, 10H, Ph), 6.06 (q, ^3J 6.6 Hz, 2H, H2), 1.55 (d, ^3J 6.6 Hz, 6H, H3). ^{13}C : 159.6 (C1), 130–127 (Ph), 62.0 (C2), 21.8 (C3). ^{27}Al : +107.1 ($\Delta_{1/2}$ 94 Hz), +34 ($\Delta_{1/2}$ 1250 Hz). IR [KBr, ν_{max} (cm^{-1})] 1647 (C=N). Anal. calculado [$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Al}_2\text{Cl}_6$]: C (40.71), H (3.80), N (5.28); encontrado: C (40.29), H (4.34), N (4.99).

Tetracloroaluminato de 2,2-dicloro-1,3-di-*t*-butil-1,3-diaza-2-aluminaciclopenta-3,5-dienilio (18).

En un matraz se colocaron 0.799 g de AlCl_3 (6 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 y se le adicionó una solución de 0.5 g de **6** (3 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida (0.81 g, 90 %). RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 9.04 (s, 2H, H1), 1.71 (s, 18H, H3). ^{13}C : 163.3 (C1), 65.9 (C2), 29.7 (C3). ^{27}Al : 102.3 ($\Delta_{1/2}$ 150 Hz, Al⁻), 94.6 ($\Delta_{1/2}$ 3550 Hz, Al⁺). Anal. calculado [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Al}_2\text{Cl}_6$]: C (27.6), H (4.6), N (6.4); encontrado: C (27.11), H (7.43), N (4.25).

Tetraiodoaluminato de 2,2-diiodo-1,3-di-*t*-butil-1,3-diaza-2-aluminaciclopenta-3,5-dienilio (19).

En un matraz se colocaron 2.43 g de AlI_3 (2.78 mmol) en 20 mL de tolueno y se le adicionó una solución de 0.5 g de **6** (3 mmol) en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida (2.5 g, 85 %). RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 9.27 (s, 2H, H1), 1.83 (s, 18H, H3). ^{13}C : 160.0 (C1), 65.2 (C2), 30.6 (C3). ^{27}Al : 89.4 ($\Delta_{1/2}$ 2050 Hz, Al^+), -20.2 ($\Delta_{1/2}$ 137.3 Hz, Al^-). Anal. calculado [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Al}_2\text{I}_6$]: C (12.2), H (2.2), N (2.8); encontrado: C (11.88), H (2.50), N (2.7).

Triclorometilaluminato de 2-cloro-2-metil-1,3-di-*t*-butil-1,3-diaza-2-aluminaciclopenta-3,5-dienilio (20).

En un matraz se colocaron 0.5 g de **6** (3 mmol) en 50 mL de CH_2Cl_2 , se le adicionó con jeringa hipodérmica 6 mL de una solución 1 M de AlMeCl_2 (6 mmol) a -78° C. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida. Cristales de **20** se obtuvieron (1.03 g, 80 %). RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 8.98 (s, 2H, H1), 1.62 (s, 18H, H3), -0.53 (s, 3H, H4), -0.17 (s, 3H, H5); ^{13}C : 162.8 (C1), 64.2 (C2), 29.6 (C3), -8.9 (C4), -8.3 (C5). ^{27}Al : 130.1 ($\Delta_{1/2}$ 2016 Hz, Al^+), 102.1 ($\Delta_{1/2}$ 22.3 Hz, Al^-).

2,2,2-tricloro-1,3-di[(1S,2S)-2-cloro-1-metil-2-fenil-etil]-1,3-diaza-2-indaciclopenta-3,5-dieno (21).

En un tubo de RMN se colocaron 31 mg de InCl_3 (0.189 mmol) y se le adicionó una solución de 50 mg de **3** (0.139 mmol) en 0.5 mL de CDCl_3 a -78° C. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 10 min en ultrasonido. Después de evaporación del disolvente se obtienen sólidos blancos (0.73 g, 91 %). Punto de fusión: 122-124 °C. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm) ^1H : 8.33 (s, 2H, H1), 7.40 – 7.37 (m, 10H, Ph), 5.08 (d, 2H, H2), 4.12 (m, 2H, H3), 1.27 (d, 6H, H4). ^{13}C : 158.2 (C1), 137.9 (C), 129.1 (Co), 128.1 (Cm), 129.2 (Cp), 72.6 (C2), 66.4 (C3), 20.4 (C4). IR (KBr), ν_{max} (cm^{-1}): 1669 (C=N), 1607 (C=N). Anal. calculado [$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_5\text{N}_2\text{In}\cdot 1/2\text{THF}$]: C (42.72), H (4.24), N (4.53); encontrado: C (42.17), H (4.18), N (4.47).

2,2,2-tricloro-1,3-di[(1R)-1-(clorometil)propil]-1,3-diaza-2-indaciclopenta-3,5-dieno (22).

En un tubo de RMN se colocaron 47 mg de InCl_3 (0.211 mmol) y se le adicionó una solución de 50 mg de **4** (0.211 mmol) en 0.5 mL de CD_3CN . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 10 min en ultrasonido. RMN (CD_3CN , 25 °C, δ ppm) ^1H : 8.31 (s, 2H, H1), 4.49 (m, 2H, H2), 4.20 (m, 2H, H3) 4.09 (m, 2H, H3), 2.06 (br s, 2H, H4), 1.93 (br s, 2H, H4), 0.92 (br s, 6H, H5). ^{13}C : 156.2 (C1), 69.2 (C2), 45.8 (C3), 23.7 (C4), 9.8 (C5). IR (KBr), ν_{max} (cm^{-1}): 1677 (C=N), 1617 (C=N). Anal. esperado [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_5\text{In}$]: C (26.20), H (3.96), N (6.11); encontrado: C (29.43), H (4.56), N (5.41).). El análisis encontrado indica que aun que se trató de eliminar el disolvente a presión reducida, la muestra lo retuvo. Por lo que los datos del análisis corresponden a dos moléculas del compuesto y una de disolvente. Análisis calculado: [$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_5\text{In} \cdot 1/2\text{CH}_3\text{CN}$]: C (29.15), H (4.48), N (5.67).

2,2,2-tricloro-1,3-di[(S)-1-feniletíl]-1,3-diaza-2-indaciclopenta-3,5-dieno (23).

En un matraz se colocaron 51.4 mg de InCl_3 (0.19 mmol) y se le adicionó una solución de 50 mg de la diimina **5** (0.19 mmol) en 0.5 mL de CH_3CN . La mezcla de reacción se dejó en agitación por 10 min en ultrasonido. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm) ^1H : 8.31 (s, 2H, H1), 7.40 - 7.20 (m, 10H, Ph), 4.85 (q, ^3J 6.8 Hz, 2H, H2), 1.69 (d, ^3J 6.8 Hz, 6H, H3). ^{13}C : 158.0 (C1), 68.8 (C2), 23.3 (C3), 141.7 (C β), 129.1 (C α), 127.3 (C m), 128.2 (C p).

2,2,2-triicloro-1,3-di-tert-butil-1,3-diaza-2-indaciclopenta-3,5-dieno (24).

En un matraz se colocaron 0.658 g de InCl_3 (2.97 mmol) en 20 mL de THF y se le adicionó una solución de 0.5 g (2.97 mmol) de la diimina **6** en 20 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h. El disolvente se evaporó a presión reducida, el compuesto **24** es un sólido blanco (1.04 g, 90%). Punto de fusión: 113-115 °C. RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm) ^1H : 8.35 (2H, H1), 1.57 (18H, H3); ^{13}C : 155.5 (C1), 66.4 (C2), 29.4 (C3). IR (KBr), ν_{max} (cm^{-1}): 1675 (C=N), 1612 (C=N). Anal. calculado [$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{In}$]: C (30.85), H (5.14), N (7.20); encontrado: C (30.73), H (5.66), N (5.63).

1,3-bis[(1S,2S)-1-cloro-1-fenilprop-2-il]-1,3,2-diazaborolidina (25).

En un matraz se colocaron 0.93 g de **3** (2.60 mmol) en 50 mL de THF, la solución se enfrió a -78° C y se le adicionó 1.30 mL de una solución de $\text{BH}_3\text{-DMS}$ (2.60 mmol). La

mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 30 min a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. Se obtuvo un sólido amarillo (0.94 g, 96%). Punto de fusión: 145° C. RMN (CDCl₃, 25 °C, δ ppm), ¹³C: 45.6 (C1), 58.5 (C2), 66.4 (C3), 17.7 (C4).

1,3-bis[(R)-1-clorobut-2-il]-1,3,2-diazaborolidina (26).

En un matraz se colocaron 0.5 g de **4** (2.11 mmol) en 50 mL de THF. La solución se enfrió a -78° C y se le adicionó 1.05 mL de una solución de BH₃-DMS (2.12 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 15 min a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. Se obtuvo un líquido viscoso (0.51 g, 96%). RMN (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹³C: 45.1 (C1), 59.4 (C2), 49.8 (C3), 24.0 (C4), 10.5 (C5); ¹¹B: +27.8 (d, 122.3 Hz).

1,3-bis[(S)-1-feniletíl]-1,3,2-diazaborolidina (27).

En un matraz se colocaron 0.50 g de **5** (1.90 mmol) en 50 mL de THF. La solución se enfrió a -78° C y se le adicionó 0.95 mL (1.90 mmol) de una solución de BH₃-DMS. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 15 min a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. Se obtuvo un líquido viscoso (0.49 g, 93%). RMN (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 7.40 - 7.20 (m, 10H, Ph), 3.04 (H1), 4.16 (q, ³J 6.8 Hz, 2H, H2), 1.60 (d, ³J 6.8 Hz, 6H, H3); ¹³C: 48.4 (C1), 57.4 (C2), 24.2 (C3); ¹¹B: +26.2 (ancha).

1,2-bis[(2S,3R)-2-metil-3-fenilaziridin-1-il]etano (28).

En un matraz se colocan 0.5 g de **3** (1.38 mmol) en 20 mL de metanol, se le adicionó 0.27 g de NaBH₄ (6.90 mmol). La reacción se mantuvo en agitación durante toda la noche a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionó 20 mL de agua y se extrajo con CH₂Cl₂. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **40** se obtuvo como un líquido café (0.32 g, 80%). RMN (CDCl₃, 25 °C, δ ppm), ¹H: 7.28-7.2 (aromaticos, 10H), 2.95 (2H, H1A), 2.69 (2H, H1B), 2.56(d, 2H, H3), 1.83(q, 2H, H2), 0.97(d, 6H, H4). ¹³C: 137.7 (Ci), 127.9 (Co y Cm), 126.6 (Cp), 60.9 (C1), 46.6 (C2), 41.6 (C3), 12.9 (C4). (+)TOF, *m/z* (amu): calculado [C₂₀H₂₅N₂]⁺ 293.2012, encontrado 293.2013.

1,2-bis[(R)-2-etilaziridin-1-il]etano (29).

En un matraz se colocan 0.5 g de **4** (2.11 mmol) en 20 mL de metanol, se le adicionan 0.4 g de NaBH₄ (10.6 mmol). La reacción se mantuvo en agitación durante toda la noche a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionó 20 mL de agua y se extrajo con CH₂Cl₂. La fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **41** se obtuvo como un líquido café (0.28 g, 75%). RMN (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm), ¹H: 2.95 (2H, H1A), 2.69 (2H, H1B), 2.56 (d, 2H, H3), 1.83 (q, 2H, H2), 0.97(d, 6H, H4). ¹³C: 60.6 (C1), 40.9 (C2), 33.6 (C3), 25.8 (C4), 11.4 (C5). (+)TOF, *m/z* (uma): calculado [C₁₀H₂₁N₂]⁺ 169.1699, encontrado 169.1702.

Triioduro de 1,3-bis[(1S,2S)-1-cloro-1-fenilprop-2-il]-2-[(E)-{[(1S,2S)-1-cloro-1-fenilprop-2-il]imino}metil]-1H-imidazolio (30).

En un matraz se colocaron 0.57 g de AlI₃ (1.39 mmol) en 20 mL de THF se adicionó una solución de **3** (0.5 g, 1.39 mmol) en 20 mL de THF a -78 °C. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. La fase orgánica se extrajo con CH₂Cl₂/H₂O, se secó con Na₂SO₄, el disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **30** se obtuvo como un sólido café oscuro (0.56 g, 88%). Punto de fusión: 92 °C. [α]_D +58.82 (CH₂Cl₂, 25° C). NMR (CDCl₃, 25°C, δ ppm), ¹H: 9.11 (s, 1H, H3), 8.99 (s, 2H, H1), 7.47 – 7.27 (m, 15H, Ph), 5.99 (t, J 5.9 Hz, 2H, H4), 5.91 (d, J 7.8 Hz, 2H, H5), 4.87 (t, J 5.9 Hz, 1H, H7), 4.08 (d, J 8.5 Hz, 1H, H8), 1.55 (d, J 5.9 Hz, 6H, H6), 0.96 (d, J 5.9 Hz, 3H, H9). ¹³C: 145.3 (C3), 121.9 (C1), 138.5 (C2), 138.1 (C*l*), 136.5 (2C*l*), 129.6 (2C*o*), 129.1 (4C*o*), 129.0 (C*p*), 129.0 (2C*p*), 128.1 (2C*m*), 127.9 (4C*m*), 65.5 (C4), 61.2 (C5), 18.9 (C6), 72.6 (C7), 67.3 (C8), 20.3 (C9). (+)TOF, *m/z* (uma): calculado [C₃₁H₃₃N₃Cl₃]⁺, 552.1734; encontrado: 552.1742. (-)TOF, *m/z* (uma): calculado [I]⁻: 126.9045, encontrado: 126.9106. Anal. esperado [C₃₁H₃₃Cl₃N₃]: C (39.83); H (3.56); N (4.50); encontrado: C (36.60); H (3.31); N (3.99). El análisis encontrado indica que la muestra retuvo el disolvente. Por lo que los datos del análisis corresponden a tres moléculas del compuesto y dos de disolvente. Análisis calculado: [C₃₁H₃₃Cl₃N₃l₃·2/3CH₂Cl₂]: C (36.75); H (3.42); N (3.96).

Triioduro de 1,3-bis [(R)-1-clorobut-2-il]-2-[(E)-(((R)-1-clorobut-2-il) imino) metil]-1H-imidazolio (31).

En un matraz se colocaron 0.86 g de AlI_3 (2.12 mmol) en 20 mL de THF se adicionó una solución de **4** (0.5 g, 2.12 mmol) en 20 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se deja en agitación por 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. La fase orgánica se extrajo con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, se secó con Na_2SO_4 , el disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **31** se obtuvo como un líquido viscoso café oscuro. RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, δ ppm), ^1H : 7.71 (s, 2H, H1), 8.53 (s, 1H, H3), 5.27 (2H, H4), 4.27 (1H, H8), 3.86 (4H, H5), 3.76 (2H, H9), 1.99 (4H, H6), 1.94 (2H, H10), 0.84 (6H, H7), 0.78 (3H, H11). ^{13}C 121.2 (C1), 138.7 (C2), 145.4 (C3), 62.0 (C4), 46.2 (C5), 25.4 (C6), 10.0 (C7), 74.0 (C8), 47.1 (C9), 26.3 (C10), 10.2 (C11). (+)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Cl}_3]^+$ 366.1265; encontrado: 366.1275. (-)TOF, m/z (uma): calc. $[\text{I}]^-$ 126.9045; encontrado: 126.9055.

Tetracloroaluminato de 1,3-bis[(S)-1-feniletíl]-2-[(E)-(((S)-1-feniletíl)imino)metil]-1H-imidazolio (32).

En un matraz se colocaron 0.25 g de AlCl_3 (1.89 mmol) en 20 mL de THF y se adicionó una solución de **5** (0.5 g, 1.89 mmol) en 20 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **32** cristalizó de CH_2Cl_2 (0.49 g, 98%). Punto de fusión $126\text{-}128\text{ }^\circ\text{C}$. RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, δ ppm), ^1H : 8.43 (s, 1H, H3), 7.53 (s, 2H, H1), 7.34 – 6.78 (m, 15H, Ph), 6.17 (q, ^3J 6.3 Hz, 2H, H4), 4.60 (q, ^3J 6.3 Hz, 1H, H6), 1.85 (d, ^3J 6.3 Hz, 6H, H5), 1.27 (d, ^3J 6.3 Hz, 3H, H7). ^{13}C : 143.8 (C3), 141.9 (Ci), 138.2 (2Ci), 137.1 (C2), 129.5 (4Co), 129.1 (2Cp), 128.9 (2Co), 127.8 (Cp), 126.9 (2Cm), 126.5 (4Cm), 121.3 (C1), 70.8 (C6), 59.2 (C4), 23.5 (C7), 21.4 (C5). ^{27}Al : 101.3 ($\Delta_{1/2}$ 215 Hz). IR (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 1638 [C=N]. (+)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_3]^+$: 408.2434; encontrado: 408.2436. Anal. esperado $[\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{AlCl}_4]$: C (57.45); H (6.54); N (7.18); encontrado: C (52.33); H (5.65); N (6.54). El análisis encontrado indica que la muestra retuvo el disolvente. Por lo que los datos del análisis corresponden a una relación de cinco moléculas del compuesto y tres de disolvente. Análisis calculado: $[\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{AlCl}_4 \cdot 3/5\text{CHCl}_3]$: C (52.28); H (5.92); N (6.40).

Triioduro de (E)-1,3-di-tert-butil-2-[(tert-butilimino) metil]-1H-imidazolio (33).

En un matraz se colocaron 1.21 g de AlI_3 (2.97 mmol) en 20 mL de THF se adicionó una solución de **6** (0.5 g, 2.97 mmol) en 20 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se deja en agitación por 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. La fase orgánica se extrajo con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, se secó con Na_2SO_4 , el disolvente se evaporó a presión reducida. Del compuesto **33** se obtuvieron cristales café oscuro de una solución de MeOH. (0.67 g, 70%). Punto de fusión $146\text{-}148\text{ }^\circ\text{C}$. RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, δ ppm), ^1H : 7.43 (s, 2H, H1), 8.37 (s, 1H, H3), 1.59 (s, 18H, H5), 1.31 (s, 9H, H7); ^{13}C : 119.5 (C1), 140.2 (C2), 145.4 (C3), 63.1 (C4), 30.2 (C5), 61.4 (C6), 27.8 (C7). (+)TOF, calculado $[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_3]^+$, m/z (uma): 264.2434; encontrado: 264.2435. (-)TOF, calculado $[\text{I}]^-$, m/z (uma): 126.9045; encontrado: 126.9048. Anal. esperado $[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{I}_3]$: C (29.79), H, (4.69), N, (6.51); encontrado: C (27.42); H, (4.34), N (6.33). El análisis encontrado indica que la muestra retuvo el disolvente. Por lo que los datos del análisis corresponden a tres moléculas del compuesto y dos de disolvente. Análisis calculado: $[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{I}_3 \cdot 2/3\text{CH}_2\text{Cl}_2]$: C (27.21), H, (4.31), N, (5.44)

Tetracloroaluminato de (E)-1,3-di-tert-butil-2-[(tert-butilimino) metil]-1H-imidazolio (34).

En un matraz se colocaron 1.21 g de AlI_3 (2.97 mmol) en 20 mL de THF se adicionó una solución de **6** (0.5 g, 2.97 mmol) en 20 mL de THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 h a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **34** cristalizó de CH_2Cl_2 . Punto de fusión $146\text{-}148\text{ }^\circ\text{C}$. RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$, δ ppm), ^1H : 7.43 (s, 2H, H1), 8.37 (s, 1H, H3), 1.59 (s, 18H, H5), 1.31 (s, 9H, H7); ^{13}C : 119.5 (C1), 140.2 (C2), 145.4 (C3), 63.1 (C4), 30.2 (C5), 61.4 (C6), 27.8 (C7). (+)TOF, calculado $[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_3]^+$, m/z (uma): 264.2434; encontrado: 264.2436.

Perclorato de (E)-1,3-di-tert-butil-2-[(tert-butilimino) metil]-1H-imidazolio (35).

En un tubo de RMN se colocaron 50 mg de **6** (0.297 mmol) en 0.5 mL de CDCl_3 , se le adiciono 0.3 mL de una solución de HClO_4 (0.297 mmol) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. La mezcla de reacción se mantuvo en ultrasonido por 10 minutos. RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm), ^1H : 7.43 (s, 2H, H1), 8.37 (s, 1H, H3), 1.59 (s, 18H, H5), 1.31 (s, 9H, H7); ^{13}C : 119.5 (C1), 140.2 (C2), 145.4 (C3), 63.1 (C4), 30.2 (C5), 61.4 (C6), 27.8 (C7). (+)TOF, calc. $[\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_3]^+$, m/z

(uma): 264.2434; encontrado: 264.2435. (-)TOF, calc. $[\text{ClO}_4]^-$, m/z (uma): 98.9485; encontrado: 98.9491.

Tetracloroindato de 1,3-bis [(1S,2S)-1-cloro-1-fenilprop-2-il]-1H-imidazolio (36).

En un matraz se colocaron 0.307 g de InCl_3 (1.39 mmol) en 20 mL de THF y se le adicionó una solución de **3** (0.5 g, 1.39 mmol) en 20 mL de THF. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 h. El disolvente se evaporó a presión reducida. El producto se disuelve en CHCl_2 y fue lavado con H_2O . En la fase orgánica se obtuvo el compuesto **36** como un sólido café (0.1 g, 25%). Punto de fusión: 104-106. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 8.92 (s, 1H, H2), 8.08 (s, 2H, H1), 7.7-7.1(m, 10H, Ph), 4.91 (1H, H3), 4.03 (1H, H4), 1.07 (3H, H5); ^{13}C : 121.2 (C1), 138.4 (C2), 137.9 (ci), 130.2 (co), 129.8 (cp), 128.5 (cm), 64.3 (C3), 53.5 (C4), 15.8 (C5) (+)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_2]^+$ 373.1232, encontrado 373.1231. (-)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{InCl}_4]^-$ 254.7798; encontrado 254.7794. Anal. esperado $[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_3]$: C (61.55), H (5.66), N (6.84); encontrado: C (58.89), H (5.78), N (6.74). El comportamiento higroscópico del **36** permite proponer el siguiente análisis calculado $[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$: C (58.96), H (5.89), N (6.55).

Perclorato de 1,3-bis [(1S,2S)-1-cloro-1-fenilprop-2-il]-1H-imidazolio (37).

En un matraz se colocó una solución de 0.5 g de **3** (1.39 mmol) de en 20 mL de CH_2Cl_2 , se le adicionó 5 mL de una solución 1M de HClO_4 /ácido acético (5 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 h. La mezcla de reacción se extrajo con $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, se secó con NaSO_4 y el disolvente se evaporó a presión reducida. Se obtuvo un sólido café (0.30 g, 45%). Punto de fusión 87 °C. RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 8.94 (s, 1H, H2), 7.3-7.4 (aromáticos, 10H), 7.26 (s, 2H, H1), 5.15 (d, 2H, H4), 4.94 (t, 4H, H3), 1.50 (d, 6H, H5). ^{13}C : 120.7 (C1), 135.5 (C2), 129.5 (Cp), 129.2 (Co), 127.5 (Cm), 65.4 (C3), 63.3 (C4), 18.6 (C5). (+)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_2]$ 373.1238, encontrado 373.1228. (-)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{ClO}_4]^-$ 98.9485; encontrado 98.9491. Anal. calculado $[\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_4]$: C (53.24), H (4.89), N (5.91); encontrado: C (54.62), H (5.15), N (5.84).

Tetracloroindato de 1,3-bis[(R)-1-clorobut-2-il]-1H-imidazolio (38).

En un matraz se colocaron 0.47 g de InCl_3 (2.11 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 y se le adiciono una solución de 0.5 g de **4** (2.11 mmol) en 20 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla de

reacción se dejó en agitación por 12 h. El disolvente se evaporó a presión reducida (0.35 g, 33 %). RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 7.78 (s, 2H, H1), 10.63 (s, 1H, H2), 4.89 (m, 2H, H3), 4.05 (m, 4H, H4), 2.08 (m, 4H, H5), 0.93 (m, 6H, H6). ^{13}C 121.8 (C1), 136.9 (C2), 63.8 (C3), 45.5 (C4), 23.5 (C5), 10.2 (C6). IR (KBr), ν_{max} (cm^{-1}): 1641 (C=N), 744 (C-Cl) (+)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}_2]^+$ 249.0919, encontrado 249.0924. (-)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{InCl}_4]^-$ 254.7798; encontrado 254.7802. Anal. calculado $[\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{InCl}_4]$: C (26.07), H (3.78), N (5.53); encontrado: C (26.04), H (4.07), N (5.96).

Tetracloroindato de 1,3-bis[(S)-1-feniletíl]-1H-imidazolio (39).

En un matraz se colocaron 2.428 g de InCl_3 (2.38 mmol) en 20 mL de tolueno y se le adicionó una solución de 0.5 g de **5** (1.39 mmol) en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 h. El disolvente se evaporó a presión reducida. El compuesto **39** se obtuvo en mezcla con metilbencilamonio como un líquido café viscoso (0.15 g, 20%). RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 9.11 (s, 1H, H2), 7.6-7.2 (m, 10H, Ph), 7.14 (s, 2H, H1), 4.55 (q, ^3J 6.8 Hz, 2H, H3), 1.56 (d, ^3J 6.8 Hz, 6H, H4). ^{13}C : 122.4 (C1), 135.0 (C2), 137.2 (Ci), 129.8 (Co), 129.5 (Cp), 127.2 (Cm), 60.9 (C3), 21.7 (C4). (+)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2]$ 277.1699; encontrado 277.1703. (-)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{InCl}_4]$ 254.7798, encontrado: 254.7750. Anal. esperado $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{InCl}_4]$: C (42.73), H (3.96), N (5.25); encontrado: C (48.79), H (4.95), N (6.89). Debido al estado físico de la muestra y al disolvente empleado en la reacción se propone el siguiente análisis calculado $[\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{InCl}_4 \cdot 3/4\text{C}_7\text{H}_8]$: C (48.29), H (4.51), N (4.64).

Tetracloroindato de 1,3-di-tert-butil-1H-imidazolio (40).

En un matraz se colocaron 2.428 g de InCl_3 (2.38 mmol) en 20 mL de tolueno y se le adiciono una solución de 0.5 g de **6** (1.39 mmol) en 20 mL de tolueno. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 h. El disolvente se evapora a presión reducida y se obtiene un líquido café claro viscoso (0.26 g, 25 %). RMN (CDCl_3 , 25 °C, δ ppm), ^1H : 7.37 (s, 2H, H1), 8.27 (s, 1H, H2), 1.30 (s, 18H, H3). ^{13}C : 120.7 (C1), 130.2 (C2), 60.4 (C3), 29.6 (C4). (+)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_2]$ 181.1699, encontrado 181.1704. (-)TOF, m/z (uma): calculado $[\text{InCl}_4]$ 254.7798; encontrado 254.7754.

Tetracloroaluminato de 1,3-di-tert-butil-1H-imidazolio (41).

Se usaron las condiciones para la obtención del compuesto **18**. En un matraz se colocaron 0.799 g de AlCl_3 (6 mmol) en 20 mL de tolueno y se le adicionó una solución de 0.5 g de **6** (3 mmol) en 20 mL en tolueno. Después de dos semanas se obtuvieron cristales para la difracción de rayos-X a partir del crudo de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

1. W. Siebert, *Advances in Boron Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997) 123; M.G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade, *Contemporary Boron Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2000) 88.
2. a) H. Frey, M. Moller, M. P. De Haas, N. J. P. Zenden, P. G. Schouten, G. P. Van der Laan, J. M. Warman, *Macromolecules* 26 (1993) 89; b) C. H. Yuan, S. Hoshino, S. Toyoda, H. Suzuki, M. Fujiki, N. Matsumoto, *Applied Physics Letters* 71 (1997) 3326; c) M. Omote, T. Tokita, Y. Shimizu, I. Imae, E. Shirakawa, Y. Kawakami, *J. Organomet. Chem.* 611 (2000) 20; d) M. Nanjo, M. Maehara, Y. Ushida, Y. Awamura, K. Mochida, *Tetr. Letters* 46 (2005) 8945; e) J. T. Price, P. J. Ragona, *Chem. Eur. J.*, 19 (2013) 8473.
3. a) R. Tacke, T. Kornek, T. Heinrich, C. Burschka, M. Penka, M. Pülm, C. Keim, E. Mutschler, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* 640 (2001) 140; b) I. Kostova, S. Balkansky, *Current Medicinal Chemistry* 20 (2013) 4508; c) J. Kahlert, C. J. D. Austin, M. Kassiou, L. M. Rendina, *Aust. J. Chem.* 66 (2013) 1118; d) P. C. Andrews, P. C. Junk, L. Kedzierski, R. M. Peiris, *Aust. J. Chem.* 66 (2013) 1297.
4. E. Rivard, P. P. Power, *Dalton Trans.*, (2008) 4336.
5. Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Nagahora, Y. Watanabe, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Dalton Trans.*, (2008) 4409; M. Findlater, N. J. Hill, A. H. Cowley, *Dalton Trans.*, (2008) 4419; Hansgeorg Schnöckel, *Dalton Trans.*, (2008) 4344.
6. C. Jones, D. P. Mills, R. P. Rose, A. Stasch, *Dalton Trans.*, (2008) 4395
7. a) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* 103 (2003) 283; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 428; c) T. Matsugi, T. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1264.
8. a) A. Flores-Parra, C. Guadarrama-Pérez, J. C. Gálvez, S. A. Sánchez, G. V. Suarez-Moreno, R. Contreras, *J. Molecular Structure* 1047 (2013) 149; b) R. Colorado-Peralta, C. A. López-Rocha, S. A. Sanchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Heteroatom Chemistry*, 22 (2011) 59; c) J. C. Gálvez-Ruiz, E. Solano-Ruiz, S. A. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, *ARKIVOC* (2008) 81; d) J. C. Gálvez-Ruiz, C. Guadarrama-Pérez, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 601; e) J. C. Galvez-Ruiz, H. Nöth, A. Flores-Parra, *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 7569.
9. a) G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.*, 85 (2013) 1711; b) J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace; *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*,

- John Wiley & Sons, Ltd. 2007, pp 19-22 c) S. Mandal, S. Samanta, T. K. Mondal., S. Goswami, *Organometallics* 31 (2012) 5282; d) Smith G., *Acta Cryst. E* 69 (2013) m22; e) C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (2001) 651; f) H. R. Khavasi, M. A. Fard, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 1892; g) M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *PNAS* 104 (2007) 6908.
10. a) G. A. Grasa, R. Singh, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.*, 687(2003) 269; b) J. J. M. de Pater, D. S. Tromp, D. M. Tooke, A. L. Spek, Berth-Jan Deelman, Gerard van Koten, C. J. Elsevier, *Organometallics*, 24 (2005) 6411.
11. M. P. Shaver, L. E. N. Allan, H. S. Rzepa, V. C. Gibson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 1241.
12. a) M. M. Rogic, T. J. Dunn, W. L. Neumann, *Tetrahedron Lett.* 32 (1991) 586; b) K. Bambridge, M. J. Begley, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 3391, c) G. Alvaro, F. Grepioni, D. Savoia, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 4180; d) S. Roland, P. Mangeney, A. Alexakis, *Synthesis* 2 (1999) 228.
13. J. Keijsper, H. Van Der Poel, L. H. Polm, G. Van Koten, K. Vrieze, A. B. Seignette, R. Varenhorst, C. Stam, *Polyhedron* 2 (1983) 1111.
14. J. Langer, H. Görls, *Inorg. Chem. Comm.* 14 (2011) 1612.
15. a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864; b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
16. M. Dal Colle, G. Distefano, D. Jones, A. Guerrino, G. Seconi, A. Modelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1994) 789.
17. E. Fischer, Y. Frei, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 808.
18. F. Vögtle, A. Mannschreck, H. A. Staab, *Justus Liebigs, Ann. Chem.*, 708 (1967) 36; N. P. Marullo, E. H. Wagner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5034.
19. J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 5910.
20. J. E. Johnson, N. M. Morales, A. M. Gorczyca, D. D. Dolliver, M. A. McAllister, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 7979.
21. J.F. Carson, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 4337.
22. J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron Lett.* 24 (1969) 1953.
23. G. J. Karabatsos, S. S. Lande, *Tetrahedron* 24 (1968) 3907.
24. J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* 26 (1970) 2555.
25. J. Keijsper, H. Van Der Poel, L. H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, P. F. A. B. Seignette, R. Varenhorst, C. Stam, *Polyhedron* 2 (1983) 1111.

-
26. C. J. M Huige, A. L. Spek, J. L. De Boer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 41 (1985) 113; b) M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 12714.
27. F. Stoffelbach, R. Poli, S. Maria, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 3133.
28. D. J. Cram, K. R. Kopeck, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 2748.
29. a) T.V. Laine, M. Klinga, A. Maaninen, E. Aitola, M. Leskelä, *Acta Chem. Scand.* 53 (1999) 968; b) S. Berger, F. Baumann, T. Scheiring, W. Kaim, *Z.Anorg.All.Chem.* 627 (2001) 620; c) T. Muèller, B. Schrecke, M. Bolte, *Acta Crystallogr., Sect. E:* 59, (2003) o1820.
30. J. Dietrich, H. tom Dieck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 694.
31. P.Suárez-Moreno, S. A. Sánchez-Ruíz, M. Tlahuextl, J. Jaen-Gaspar, H. Tlahuext, R. Salas-Coronado, A. Cruz, H. Nöth, R. Contreras, A. Flores-Parra, *Tetrahedron: Asymm.* 9 (1998) 1661.
32. <http://sdbs.riondb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).
33. a) A. K. Jordaõ, V. F. Ferreira, A. C. Cunha, J. L. Wardell, S. M. S. V. Wardell, E. R. T. Tiekink, *Cryst. Eng. Comm.*, 14 (2012) 6534; b) Y. Zhang, B. Ji, A. Tian, W. Wang, *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 141101; c) I. Alfaro-Fuentes, H. López-Sandoval, E. Mijangos, A. M. Duarte-Hernández, G. Rodríguez-López, M. I. Bernal-Uruchurtud, R. Contreras, A. Flores-Parra, N. Barba-Behrens, *Polyhedron* 67 (2014) 373.
34. A. Hinchliffe, F. S. Mair, E. J. L. McInnes, R. G. Pritchard, J. E. Warren, *Dalton Trans.* (2008) 222.
35. a) H. Van der Poel, G. Van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1145; b) H. Van der Poel, G. Van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 39 (1980) 197; c) L. H. Staal, J. Keijsper, G. Van Koten, K. Vrieze, J. A. Cras, W. P. Bosman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 555; d) R. D. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7476; e) H. Tom Dieck, I. W. Renk, H. P. Brehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 379 (1970) 169; f) B. Crociani, G. Bandolini, D. A. Clemente, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 269.
36. A. M. Arif, T. G. Richmond, *Chem. Commun.* (1990) 871.
37. H. van der Poel, K. Vrieze, G. van Koten, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1145.
38. L. H. Staal, J. Keijsper, G. van Koten, K. Vrieze, J. A. Cras, W. P. Bosman, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 555.
39. M. F. Farnia, M. Abedini, M. A. Pazukian, *J. Chem. Research (s)* (1999) 494
-

-
40. L. Weber, I. Domke, J. Kahlert, H.-G. Stammler, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006), 3419.
41. a) J. Clyburne, R. Culp, S. Kamepalli, A. Cowley, A. Decken, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6651; b) A. M. Felix, D. A. Dickie, I. S. Horne, G. Page, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 4650.
42. R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet Chem.* 656 (2002) 203.
43. M. G. Gardiner, G. R. Hanson, M. J. Henderson, F. Chin Lee, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2456.
44. a) F. G. N. Cloke, G. R. Hanson, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 1002; b) F. G. N. Cloke, C. I. Dalby, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock, C. H. L. Kennard, R. N. Lamb, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1990) 1394.
45. a) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 3844; b) R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, D. P. Mills, M. Kloth, D. M. Murphy, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 2972.
46. a) C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* 17 (1998) 5801; b) W. W. Schoeller, D. Eisner, S. Grigoleit, A. B. Rozhenko, A. Alijah, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10115; c) E. Baba, T. R. Cundari, I. Firkin, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2005) 2867; d) T. E. Taylor, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1576; e) D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* 23 (2004) 3640.
47. W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 31 (1992) 1485.
48. M. Denk, J. R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 269.
49. E. S. Schmidt, A. Jockisch, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9758.
50. R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3844
51. T. Pott, P. Jutzi, W. Kaim, W. W. Schoeller, B. Neumann, A. Stammler, H. Stammler, M. Wanner, *Organometallics* 21 (2002) 3169.
52. M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4206.
53. S. Bi, X. Yang, F. Zhang, X. Wang, G. Zou, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370 (2001) 984.

-
54. L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* 215 (2001) 39.
55. G. Schmid, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 17.
56. J.S. Merriam, K. Niedenzu, *J. Organomet. Chem.* 51 (1973) C1.
57. L. Weber, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 1
58. L. Weber, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 467.
59. N. G. Gaylord, *Reduction with Complex Metal Hydrides*, Interscience, New York, 1956; A. Hajos, *Complex Hydrides in Organic Synthesis*, Elsevier, New York, 1979
60. H. C. Brown, *Boranes in Organic Synthesis*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1972
61. H. C. Brown, S. T. Krishnamurthy, *Tetrahedron* 35 (1979) 567; E. Schenker, *Angew. Chem.* 73 (1961) 756.
62. a) E. R. Grandbois, S. I. Howard, J. D. Morrison, *Asymmetric Synthesis*, Vol. 2, Academic Press, New York, 1983, pp. 71 - 90; b) J. W. ApSimon, T. L. Collier, *Tetrahedron* 42 (1986) 5157; c) H. Haubenstock, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 14, Wiley, New York, 1983, pp. 231 - 300; d) T. Mukaiyama, M. Asami in *Topics in Current Chemistry, Organic Chemistry*, No.127, Springer, Berlin, 1985, pp. 133 – 167.
63. a) R. Haller, H. J. Schneider, *Chem. Ber.* 1973, 106, 1312; b) S. Yamaguchi, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1870; c) R. S. Brinkmeyer, V. M. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8339; d) N. Cohen, R. J. Lopresti, C. Neukom, G. Saucy, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 58; e) G. M. Giongo, F. Di Gregorio, N. Palladino, W. Marconi, *Tetrahedron Lett.* (1973), 14, 3195; f) A. I. Meyers, P. M. Kendall, *Tetrahedron Lett.* 15 (1974) 1337; g) J. P. Vigneron, I. Jacquet, *Tetrahedron* 32 (1976) 939; h) J. P. Vigneron, V. Bloy, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1735; i) M. F. Grundon, D. G. McCleery, J. W. Wilson, *ibid.* 17 (1976) 295; j) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6709; k) R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* (1984), 106, 6717; l) M. Asami, H. Ohno, S. Kobayashi, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 1869; m) T. Sato, Y. Goto, T. Fujisawa, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4111; n) M. Kawasaki, Y. Suzuki, S. Terashima, *Chem. Lett.* (1984), 239; o) A. K. Mandal, T. G. Kasar, S. W. Mahajan, D. G. Jawalkar, *Synth. Commun.* 17 (1987) 563.
64. S. Itsuno, A. Hirao, S. Nakahama, N. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1983) 1673.
-

65. a) S. Itsuno, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 469; b) S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masuda, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1985) 2039.
66. E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5551.
67. E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C.-P. Chen, V. K. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7925.
68. H. Tlahuext, R. Contreras., *Tetrahedron: Asymmetry* 3 (1992) 727.
69. H. Tlahuext. R. Contreras, *Tetrahedron: Asymmetry* 3 (1992) 1145.
70. A. Cruz, E. Geníz, R. Contreras, *Tetrahedron: Asymmetry*, 9 (1998) 3991.
71. S. Sato, H. Watanabe, M. Asami, *Tetrahedron: Asymmetry* 11 (2000) 4329.
72. Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16069.
73. L. Weber, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 5595.
74. Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 9201.
75. a) J. Zhu, Z. Y. Lin, T. B. Marder, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 9384; b) Segawa, Y.; Yamashita, M.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 6710; c) H. Braunschweig, P. Brenner, M^{II}; A. Müller, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 7171; d) H. Braunschweig, K. Radacki K., Uttinger, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 7858; e) H. Braunschweig, H. Green, K. Radacki K., Uttinger, *Dalton Trans.* (2008) 3531; f) Dang, L.; Zhao, H.; Lin, Z.; Marder, T. B. *Organometallics* 27 (2008) 1178; g) H. Braunschweig, R. Leech, D. Rais, K. Radacki, K. Uttinger, *Organometallics* 27 (2008) 418
76. J. T. Carlock, M. P. Mack, *Tetrahedron Lett.* 52 (1978) 5153.
77. A. Gualandi, F. Manoni, M. Monari, D. Savoia, *Tetrahedron* 66 (2010) 715
78. a) P. G. Anderson, A. Harden, D. Tanner, P.-O. Norrby, *Chem. Eur. J.*, 1 (1995) 12, b) A. Gualandi, F. Manoni, M. Monari, D. Savoia, *Tetrahedron* 66 (2010) 715
79. D. Tanner, A. Harden, F. Johansson, P. Wyatt, P. G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, 50 (1996) 361.
80. Z.-D. Huang, Y.-N. Chen, K. Menon, B. A. Teicher, *Journal of Medicinal Chemistry* 36 (1993) 8888.

-
81. a) O. Equey, A. Alexakis, *Tetrahedron: Asymmetry* 15 (2004) 1069; b) X. Liu, K. Ge, P. Guan, P. He, Y. Li, Y. Shia, C. Cao, *J. Chem. Res.* (2012) 288.
82. D. T. Carey, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren, R. J. Woods, *Dalton Trans.*, (2003) 3792..
83. a) L. M. Epstein, E. S. Shubina, E. V. Bakhmutova, L. N. Saitkulova, V. I. Bakhmutov, A. L. Chistyakov, I. V. Stankevich *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 3013; b) A. Flores-Parra, S. A. Sánchez-Ruiz, C. Guadarrama, H. Nöth, R. Contreras, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 2069; c) M. Güizado-Rodríguez, A. Flores-Parra, S. A. Sánchez-Ruiz, R. Tapia-Benavides, R. Contreras, V. I. Bakhmutov, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3243.
84. J. G.; Lambardino, E. H. Wiseman, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 1182.
85. T. Maier, R. Schmierer, K. Bauer, H. Bieringer, H. Buerstell, B. Sachse, US Patent 820335, 1989; *Chem. Abstr.* 111 (1989) 19494.
86. D. Dembereinyamba, K. Kim, S. Choi, S. Park, H. Lee, C. Kimb, I. Yoo, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 12 (2004) 853.
87. O. A. Cojocar, J. L. Shamshina, G. Gurau, A. Syguda, T. Praczyk, J. Pernak, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 15 (2013) 2110; b) J. Pernak, A. Syguda, K. Materna, E. Janus, P. Kardasz, T. Praczyk, *Tetrahedron* 68 (2012) 4267.
88. K. Luerssen, U. Holtschmidt, G. Schwarzmann, *Ger. Offen.* (1978), DE 2706839 A1 19780824.
89. a) T. Welton, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071; b) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3508.
90. W. A. Hermann, C. Kocher, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 2162.
91. a) Y. Iwashita, M. Sakuraba, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 3927; b) G. Mattingly, J. F. Kerwin, M. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3983; c) M. F. Brackeen, J. A. Stafford, P. L. Feldman, D. S. Karanewsky, *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) 1635; d) P. R. Birkett, C. B. Chapleo, G. Mackenzie, *Synthesis* (1991) 822; e) T. L. Little, S. E. Webber, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 7299; e) N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* (1993) 561; f) R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 644; g) J. F. Hayes, M. B. Mitchell, G. Procter, *Tetrahedron Lett.*, 35 (1994) 273; h) M. Guillemet, A. Robert, M. Baudy-Floc'h, *Tetrahedron Lett.*, 36 (1996) 547;
92. N. Kumara, R. Jainb, *J. Het. Chem.* 49 (2012) 370.
-

93. D. Bogdal, K. Jaskot, *Synth. Commun.* 30 (2000) 3341.
94. H. Lee, J. Zeng, C. Hu, M. Lee, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6822.
95. W. A. Herrmann, C. Kocher, L. J. Gookn, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* 2 (1996) 1627.
96. A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* 55 (1999) 14523.
97. E. A. Mistryukov, *Mendeleev Commun.*, 16(5) (2006), 258.
98. M. Zettlitzer, H. tom Dieck, E. T. K. Haupt, L. Stamp, *Chem. Ber.* 119, (1986)1868.
99. H.-X. Xin, Q. Liu, H. Yan, X.-Q. Song, *Can. J. Chem.* 91 (2013) 442.
100. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes*, 1999, 1, 223-237.
101. M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, (1998) 2245.
102. M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Green Chem.*, (1999) 23.
103. C. J. Adams, M. J. Earle, K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, (1999) 1043.
104. Y. Chauvin, L. Mussmann, H.,Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 34 (1996) 2698.
105. F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 2101.
106. P. Sun, D. W. Armstrong, *Analytica Chimica Acta* 661 (2010) 1.
107. a) A. J. Arduengo III , R. L. Harlow , M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 361; b) A. J. Arduengo III , H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5530.
108. O. Kühn, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, John Wiley & Sons, Ltd. 2010, pp 8-33.
109. C. Heinemann , T. Müller , Y. Apeloig , H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2023.
110. H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 841.
111. a) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 2490; b) A. Fürstner, L. Ackermann, B. Gabor, R. Goddard, C. W. Lehmann, R. Mynott, F. Stelzer, O. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 3236; c) T. M. Trnka, J. P. Morgan, M. S. Sanford, T. E. Wilhelm, M. Scholl, T. Choi, S. Ding, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2546; d) D. Enders, H. Gielen, K. Breuer,

Tetrahedron: Asymmetry. 8 (1997) 3571; e) L. Jafarpour, S. P. Nolan, J. Organomet. Chem. 617–618 (2001) 17.

112. a) M. C. Perry, X. Cui, M. T. Powell, D. Hou, J. H. Reibenspies, K. Burgess, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 113; b) L. H. Gade, V. César, S. Bellemin-Laponnaz, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 1014; c) J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, Russell E. Giudici, A. H. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 6877.

113. P. L. Chiu, H. M. Lee, Organometallics 24 (2005) 1692.

114. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 1988, 3 ed. Pergamon Press.

115. Sheldrick, GM SHELX 97-2 Manual de uso de la Universidad de Göttingen, Alemania 1977.

116. P. W. Betteridge, J. R. Carruthers; R. I. Cooper; K. Prout, D. J. Watkin, J Appl. Cryst., 36 (2003) 1487.

117. M. Camalli, M. C. Burla, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. J. Spagna, Appl. Cryst., 36 (2003) 1103.

118. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

119. a) A. D. J. Becke, Chem. Phys. 98 (1993) 1372. b) A. D. J. Becke, Chem. Phys. 98 (1993) 5648.

120. GaussView, Version 5, Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.

APÉNDICE

Datos cristalográficos de estructuras de rayos-X

Compuesto	2	3(R,R)
Formula mínima	C ₄ H ₁₁ ClN•Cl	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂
Peso molecular	144.04	361.30
Tamaño de cristal [mm]	0.45 × 0.2 × 0.15	0.23 × 0.05 × 0.05
Forma del cristal	Prisma	Agujas
Color	Incoloro	Incoloro
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico
Grupo espacial	<i>I4</i>	<i>P2₁</i>
a[Å]	14.5159 (3)	5.6218 (2)
b[Å]	14.5159 (3)	26.6363 (11)
c[Å]	7.1671 (2)	6.8310 (2)
α[°]	90.000	90.000
β[°]	90.000	113.898 (2)
γ[°]	90.000	90.000
V[Å ³]	1510.19 (8)	935.20 (6)
Z	8	2
D _x (calcd)(Mg/m ³)	1.267	1.279
μ[mm ⁻¹]	0.76	0.35
F(000)	608.0	380
Temperatura [K]	293	173
θ Rango para colección de datos	0.8–27.5	1–27.5
Rango	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 17 -9 ≤ l ≤ 9	-7 ≤ h ≤ 7 -20 ≤ k ≤ 34 -8 ≤ l ≤ 8
Reflexiones colectadas	11708	6597
Reflexiones únicas	1686	2908
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	1490	2618
R (int)	0.041	0.035
Numero de variables	108	305
R ^a /wR	0.030/0.1586	0.0282/0.4729
GOOF	1.09	1.06
R [F > 2σ(F ²)]	0.026	0.039
wR (F ²)	0.059	0.089
Pico residual más grande [e/Å ³]	0.12, -0.16	0.24, -0.27

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ en donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Compuesto	3(S,S)	3(meso)
Formula mínima	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₂
Peso molecular	361.30	359.28
Tamaño de cristal [mm]	0.45 x 0.32 x 0.3	0.25 x 0.15 x 0.15
Forma del cristal	Fragmento	Prisma
Color	Incoloro	Amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>P2</i> ₁	<i>Pcab</i>
a[Å]	5.6309(4)	13.73710 (4)
b[Å]	26.664(2)	6.9220 (2)
c[Å]	6.8438(5)	20.0985 (6)
α[°]	90.00	90.000
β[°]	113.897(2)	90.000
γ[°]	90.00	90.000
V[Å ³]	939.45(12)	1911.07
Z	2	4
D _x (calcd)(Mg/m ³)	1.277	1.249
μ[mm ⁻¹]	0.349	0.03
F(000)	380	760
Temperatura [K]	193	293
θ Rango para colección de datos	3.06 - 57.96	2.9–27.5
Rango	-7 ≤ h ≤ 7 -32 ≤ k ≤ 32 -8 ≤ l ≤ 8	-16 ≤ h ≤ 17 -7 ≤ k ≤ 8 -26 ≤ l ≤ 23
Reflexiones colectadas	5521	17638
Reflexiones únicas	2981	2159
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	2764	1534
R (int)	0.0195	0.058
Numero de variables	305	95
R ^a /wR	0.0462/0.0843	0.2/
GOOF	1.027	2.99
R [F>2σ(F ²)]	0.0285	0.252
wR (F ²)	0.0706	0.641
Pico residual más grande [e/Å ³]	0.132, -0.205	2.45, -1.20

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ en donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Compuesto	4	10
Formula mínima	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₂	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ Zn
Peso molecular	237.16	304.57
Tamaño de cristal [mm]	0.4 × 0.2 × 0.2	0.45 × 0.13 × 0.13
Forma del cristal	Prisma	Aguja
Color	Incoloro	Incoloro
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁2₁2₁</i>	<i>P2₁</i>
a[Å]	13.2941 (5)	6.9904 (3)
b[Å]	4.6884 (2)	10.2408 (5)
c[Å]	21.0334 (10)	10.7119 (6)
α[°]	90.000	90.000
β[°]	90.000	105.427 (2)
γ[°]	90.000	90.000
V[Å ³]	1310.97	739.21 (6)
Z	4	2
D _x (calcd)(Mg/m ³)	1.202	1.368
μ[mm ⁻¹]	0.46	2.00
F(000)	504	316
Temperatura [K]	293	293
θ Rango para colección de datos	4.2-27.5	1-27
Rango	-17 ≤ h ≤ 17 -6 ≤ k ≤ 5 -27 ≤ l ≤ 27	-8 ≤ h ≤ 7 -11 ≤ k ≤ 13 -12 ≤ l ≤ 13
Reflexiones colectadas	5462	7061
Reflexiones únicas	2940	2890
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	1788	2523
R (int)	0.056	0.034
Numero de variables	177	191
R ^a /wR	0.0497/0.1768	0.09/0.7
GOOF	1.02	1.00
R [F > 2σ(F ²)]	0.051	0.049
wR (F ²)	0.131	0.135
Pico residual más grande [e/Å ³]	0.21, -0.16	1.14, -0.44

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ en donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

Compuesto	20	21
Formula mínima	$C_{11}H_{23}AlClN_2 \cdot CH_3AlCl_3$	$C_{24}H_{30}Cl_5InN_2O \cdot C_4H_8O$
Peso molecular	394.11	726.67
Tamaño de cristal [mm]	0.4 × 0.15 × 0.05	0.25 × 0.05 × 0.05
Forma del cristal	Prisma	Aguja
Color	Incoloro	Incoloro
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
a[Å]	11.6141 (3)	6.9619 (2)
b[Å]	17.4168 (5)	13.4095 (5)
c[Å]	21.0756 (8)	35.1631 (9)
α[°]	90.000	90.000
β[°]	90.000	90.000
γ[°]	90.000	90.000
V[Å ³]	4263.2 (2)	3282.67 (18)
Z	8	4
D _x (calcd)(Mg/m ³)	1.228	1.47
μ[mm ⁻¹]	0.63	1.15
F(000)	1648	1480
Temperatura [K]	293	173
θ Rango para colección de datos	2.9–27.5	1.0–27.5
Rango	-14 ≤ h ≤ 14 -22 ≤ k ≤ 22 -27 ≤ l ≤ 27	-9 ≤ h ≤ 5 -17 ≤ k ≤ 10 -45 ≤ l ≤ 28
Reflexiones colectadas	8869	14201
Reflexiones únicas	4677	7082
Reflexiones observadas [I > 2σ(I)]	1948	3687
R (int)	0.105	0.088
Numero de variables	189	428
R ^a /wR	0.1191/3.1453	0.0476/
GOOF	1.02	0.99
R [F > 2σ(F ²)]	0.088	0.071
wR (F ²)	0.278	0.144
Pico residual más grande [e/Å ³]	0.52, -0.39	0.90, -0.60

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ en donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

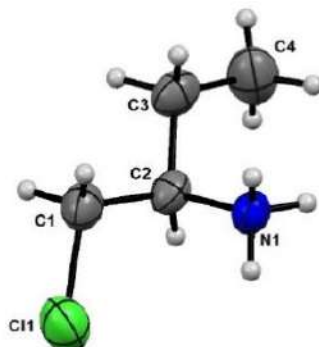
Compuesto	32	33
Formula mínima	$C_{28}H_{30}N_3 \cdot AlCl_4$	$C_{16}H_{30}N_3 \cdot AlCl_4$
Peso molecular	577.33	433.21
Tamaño de cristal [mm]	0.5 x 0.4 x 0.35	0.38 x 0.3 x 0.15
Forma del cristal	Prisma	Prisma
Color	Incoloro	Incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_1$	$Pbca$
a[Å]	6.988 (10)	10.9102 (3)
b[Å]	23.82 (2)	20.2966 (5)
c[Å]	9.33 (5)	21.7692 (7)
α [°]	90.000	90.000
β [°]	101.68	90.000
γ [°]	90.000	90.000
V[Å ³]	1521 (9)	4820.6 (2)
Z	2	8
D _x (calcd)(Mg/m ³)	1.26	1.194
μ [mm ⁻¹]	0.44	0.53
F(000)	600	1824
Temperatura [K]	293	293
θ Rango para colección de datos	0.8-27.5	3.3-27.5
Rango	-8 $\leq h \leq$ 8 -29 $\leq k \leq$ 30 -12 $\leq l \leq$ 12	-13 $\leq h \leq$ 13 -25 $\leq k \leq$ 26 -28 $\leq l \leq$ 28
Reflexiones colectadas	13617	10069
Reflexiones unicas	6327	5386
Reflexiones observadas [I>2 σ (I)]	4427	2246
R (int)	0.032	0.154
Numero de variables	294	279
R ^a /wR	0.065/0.6828	0.0983/3.5245
GOOF	1.03	1.02
R [F>2 σ (F ²)]	0.062	0.088
wR (F ²)	0.163	0.251
Pico residual más grande [e/Å ³]	0.42, -0.28	0.38, -0.34

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ en donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

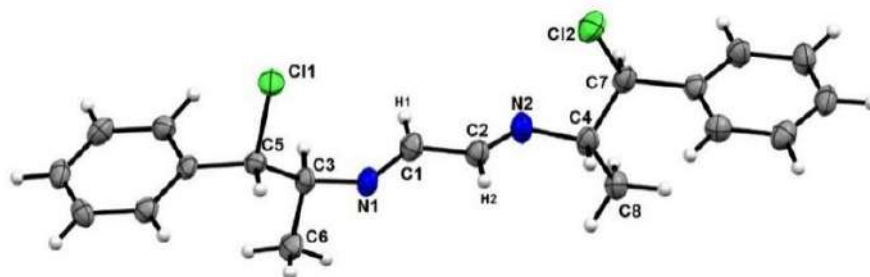
Compuesto	34	41
Formula mínima	$C_{16}H_{30}N_3I_3$	$C_{11}H_{21}N_2 \cdot AlCl_4 \cdot C_7H_8$
Peso molecular	645.13	442.21
Tamaño de cristal [mm]	0.25 x 0.13 x 0.03	0.15 x 0.13 x 0.1
Forma del cristal	Fragmento	Prisma
Color	Rojo	Incoloro
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/n$
a[Å]	13.533 (2)	9.7407 (4)
b[Å]	11.4237 (13)	9.9167 (3)
c[Å]	18.787 (2)	24.7915 (9)
α [°]	90.000	90.000
β [°]	125.466 (8)	92.362 (2)
γ [°]	90.000	90.000
V[Å ³]	2365.5 (5)	2392.7 (2)
Z	4	4
D _x (calcd)(Mg/m ³)	1.811	1.228
μ [mm ⁻¹]	3.97	0.54
F(000)	1224	928
Temperatura [K]	293	173
θ Rango para colección de datos	0.8–27.5	2.9–27.5
Rango	-16 ≤ h ≤ 15 -13 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -32 ≤ l ≤ 28
Reflecciones colectadas	4431	22989
Reflecciones unicas	3093	5342
Reflecciones observadas [I>2σ(I)]	1598	2925
R (int)	0.065	0.074
Numero de variables	209	208
R ^a /wR	0.1434/27.4624	0.0418/1.756
GOOF	1.15	1.03
R [F>2σ(F ²)]	0.109	0.058
wR (F ²)	0.366	0.136
Pico residual más grande [e/Å ³]	1.04, -1.60	0.28, -0.28

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ en donde } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

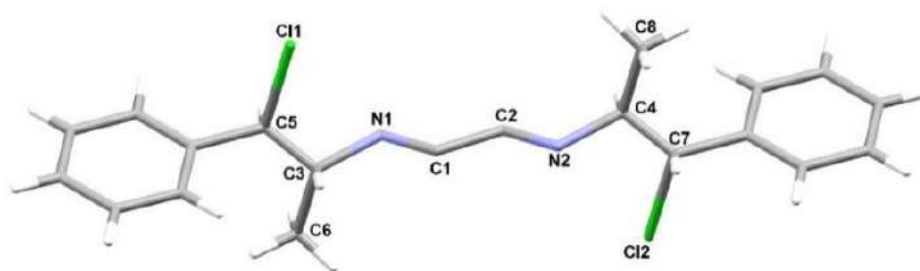
Tablas de distancias de enlace (Å), ángulos de enlace y de torsión (°)

**2**

C1—C2	1.510 (2)	N1—C2—C3	109.92 (14)
C1—Cl1	1.785 (2)	C1—C2—C3	109.89 (15)
C2—C3	1.522 (2)	Cl1—C1—C1—N1	-66.18 (19)
C3—C4	1.522 (3)	Cl1—C1—C2—C3	173.25 (12)
C2—N1	1.4962 (19)	N1—C2—C3—C4	69.6 (2)
C2—C1—Cl1	112.39 (13)	C1—C2—C3—C4	-170.33 (17)
N1—C2—C1	109.10 (13)		

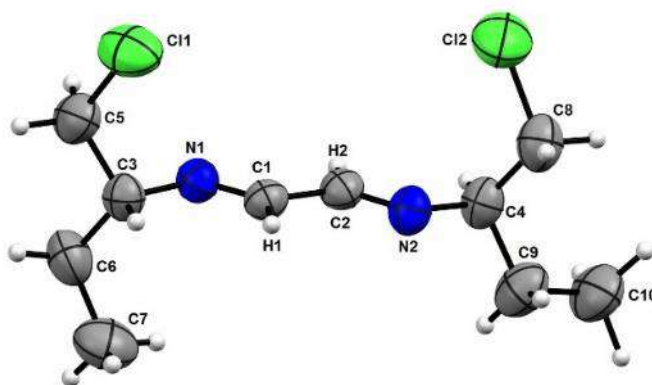
**3**

N1—C1	1.270 (4)	N1—C1—C2	120.5 (3)
N2—C2	1.266 (4)	N2—C2—C1	119.3 (3)
C1—C2	1.466 (4)	C1—N1—C3	118.6 (3)
N1—C3	1.456 (4)	C2—N2—C4	118.2 (3)
N2—C4	1.460 (4)	C4—C7—Cl2	108.7 (2)
C3—C5	1.538 (3)	C3—C5—Cl1	110.2 (2)
C4—C7	1.514 (5)	N1—C1—C2—N2	166.1 (3)
Cl2—C7	1.815 (3)	C3—N1—C1—C2	-171.5 (3)
Cl1—C5	1.824 (3)	C4—N2—C2—C1	-172.5 (3)
C1—H1	0.97 (3)	N1—C3—C5—Cl1	64.6 (3)
C2—H2	0.92 (3)	N2—C4—C7—Cl2	62.6 (3)



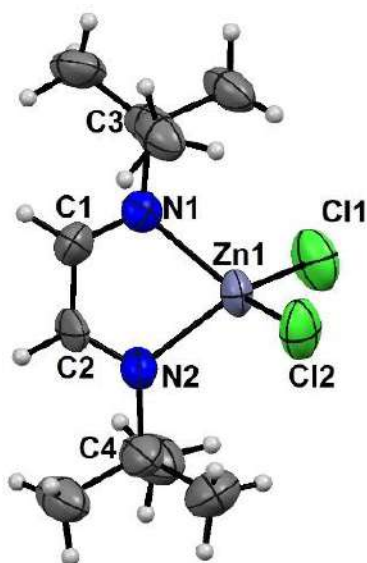
3 (meso)

N1—C1	1.28 (1)	N2—C2—C1	118 (1)
N2—C2	1.28 (1)	C1—N1—C3	115 (1)
C1—C2	1.49 (1)	C2—N2—C4	115 (1)
N1—C3	1.50 (1)	C4—C7—Cl2	108 (1)
N2—C4	1.50 (1)	C3—C5—Cl1	108 (1)
C3—C5	1.33 (2)	N1—C1—C2—N2	-180
C4—C7	1.33 (2)	C3—N1—C1—C2	-168.3 (1)
Cl2—C7	1.98 (2)	C4—N2—C2—C1	-168.3 (1)
Cl1—C5	1.98 (2)	N1—C3—C5—Cl1	61.0 (1)
N1—C1—C2	118 (1)	N2—C4—C7—Cl2	61.0 (1)



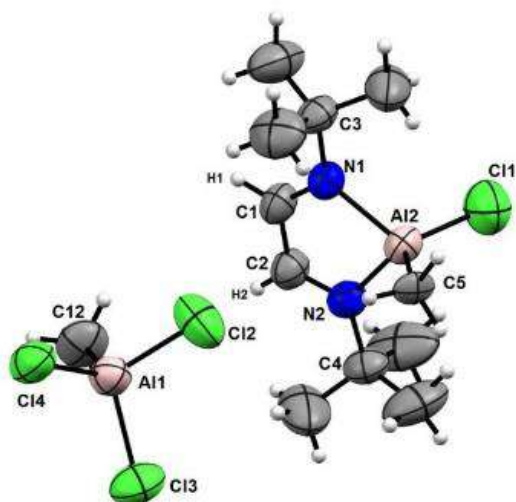
4

N1—C1	1.259 (3)	N1—C1—C2	120.3 (3)
N2—C2	1.264 (4)	N2—C2—C1	119.4 (3)
C1—C2	1.471 (4)	C1—N1—C3	118.4 (2)
N1—C3	1.457 (3)	C2—N2—C4	117.6 (2)
N2—C4	1.451 (4)	C4—C8—Cl2	111.4 (2)
C3—C5	1.511 (5)	C3—C5—Cl1	112.0 (3)
C4—C8	1.495 (5)	N1—C1—C2—N2	-178.6 (3)
Cl2—C8	1.790 (4)	C3—N1—C1—C2	175.7 (2)
Cl1—C5	1.787 (4)	C4—N2—C2—C1	177.0 (2)
C1—H1	0.96 (3)	N1—C3—C5—Cl1	-68.7 (3)
C2—H2	0.98 (3)	N2—C4—C8—Cl2	-70.9 (3)



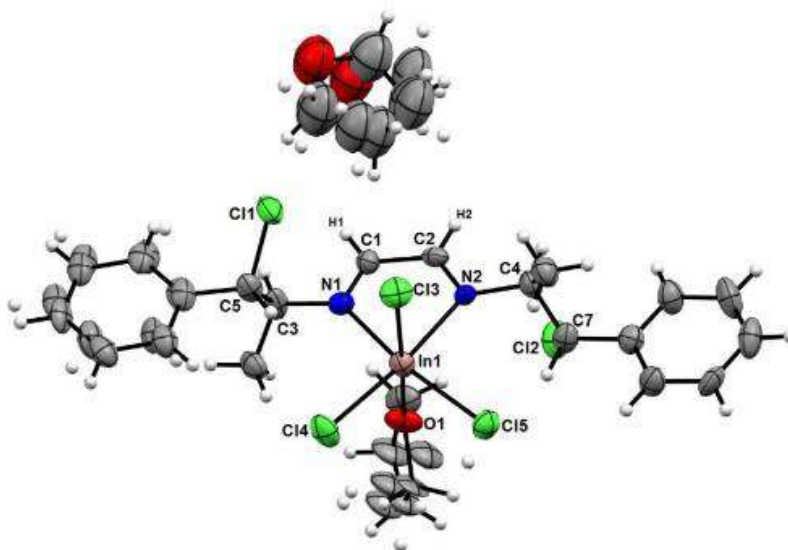
10

Zn1—N1	2.083 (4)	Cl1—Zn1—Cl2	115.81 (9)
Zn1—N2	2.076 (3)	C1—N1—Zn1	110.4 (3)
N1—C1	1.253 (6)	C2—N2—Zn1	110.2 (3)
N2—C2	1.265 (6)	N1—C1—C2	119.1 (4)
C1—C2	1.475 (7)	N2—C2—C1	119.2 (4)
Zn1—Cl1	2.184 (4)	C1—N1—C3	123.1 (4)
Zn1—Cl2	2.228 (4)	C2—N2—C4	122.4 (4)
N1—C3	1.494 (6)	N1—C1—C2—N2	-2 (1)
N2—C4	1.481 (6)	Cl1—Zn1—N1—C1	112.6 (6)
C1—H1	0.95	Cl2—Zn1—N2—C2	110.7 (6)
C2—H2	0.95	C3—N1—C1—C2	178.2 (8)
N1—Zn1—N2	81.02 (14)	C4—N2—C2—C1	179.1 (7)

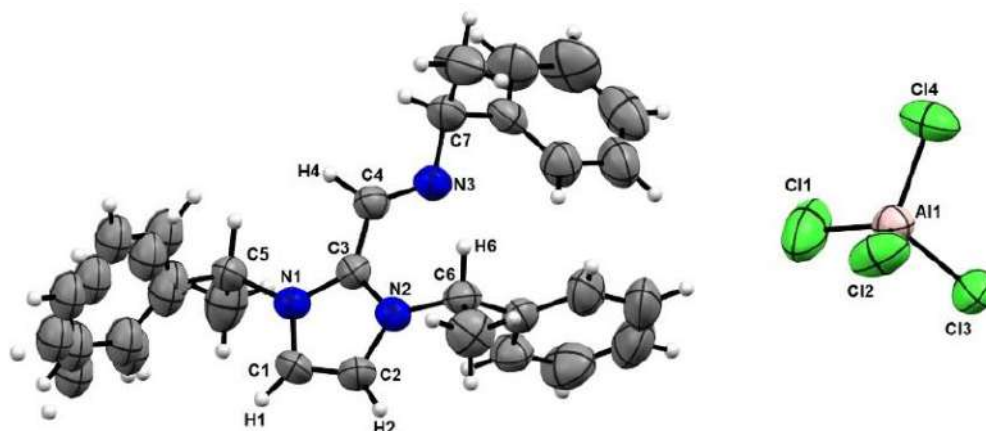


20

Al1—N1	1.956 (5)	C5—Al1—Cl1	121.7 (2)
Al1—N2	1.971 (5)	C1—N1—Al1	110.1 (4)
N1—C1	1.284 (7)	C2—N2—Al1	110.2 (4)
N2—C2	1.279 (8)	N1—C1—C2	117.9 (5)
C1—C2	1.459 (9)	N2—C2—C1	117.1 (6)
Al1—C5	1.971 (5)	C1—N1—C3	121.3 (5)
Cl1—Al1	2.077 (3)	C2—N2—C4	121.7 (5)
N1—C3	1.508 (7)	C12—Al2—Cl2	112.0 (3)
N2—C4	1.507 (8)	C12—Al2—Cl3	114.5 (3)
C1—H1	0.93	C12—Al2—Cl4	113.3 (3)
C2—H2	0.93	Cl2—Al2—Cl3	105.8 (1)
Al2—C12	1.945 (7)	N1—C1—C2—N2	0.1 (9)
Cl2—Al2	2.162 (3)	Cl1—Al1—N1—C1	107.2 (4)
Cl3—Al2	2.156 (3)	C5—Al1—N2—C2	110.7 (4)
Cl4—Al2	2.152 (3)	C3—N1—C1—C2	-177.5 (5)
N1—Al1—N2	84.6 (2)	C4—N2—C2—C1	-177.1 (5)

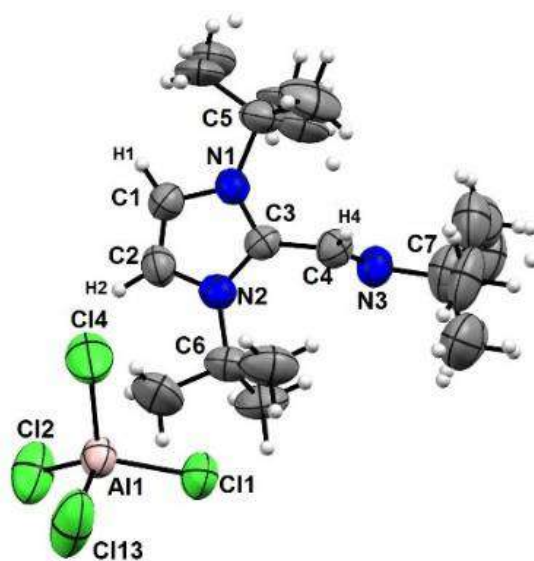
**21**

In1—N1	2.313 (7)	Cl4—In1—Cl5	95.06 (8)
In1—N2	2.380 (6)	Cl3—In1—O1	172.42 (16)
N1—C1	1.242 (9)	N1—In1—Cl4	98.34 (18)
N2—C2	1.259 (10)	N2—In1—Cl5	93.58 (17)
C1—C2	1.504 (10)	C1—N1—In1	114.8 (6)
N1—C3	1.453 (9)	C2—N2—In1	112.1 (5)
N2—C4	1.492 (9)	C1—N1—C3	116.3 (7)
C1—H1	0.93	C2—N2—C4	117.9 (7)
C2—H2	0.93	C3—C5—Cl1	106.9 (6)
Cl1—C5	1.817 (9)	C4—C7—Cl2	108.7 (7)
Cl2—C7	1.825 (9)	N1—C1—C2—N2	1.3 (12)
In1—Cl3	2.438 (2)	C3—N1—C1—C2	178.3 (7)
In1—Cl4	2.434 (2)	C4—N2—C2—C1	-174.0 (7)
In1—Cl5	2.427 (2)	N1—C3—C5—Cl1	66.5 (8)
In1—O1	2.287 (6)	N2—C4—C7—Cl2	68.5 (8)
N1—In1—N2	72.2 (2)		

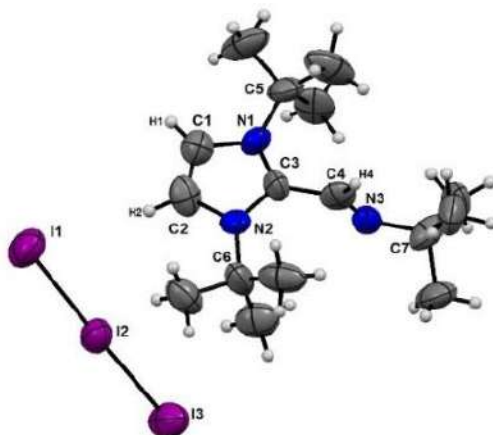


32

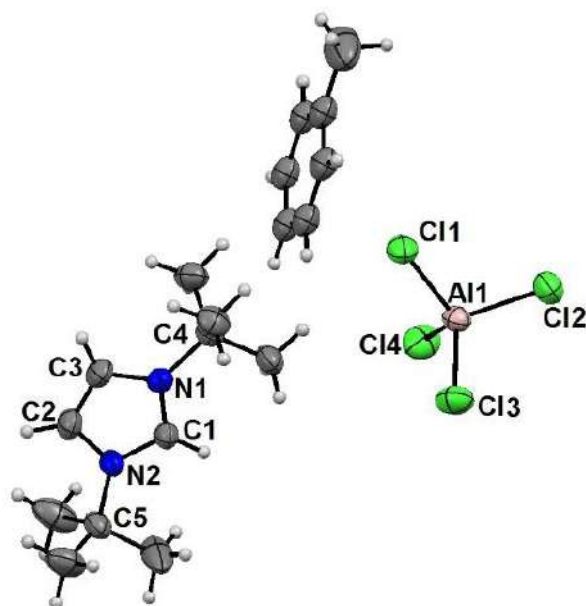
C3—N1	1.345 (5)	C3—N1—C1	108.4 (3)
C3—N2	1.344 (5)	C3—N2—C2	108.5 (3)
C1—N1	1.373 (5)	C2—C1—N1	107.5 (3)
C2—N2	1.368 (5)	C1—C2—N2	107.9 (3)
C2—C1	1.338 (6)	N3—C4—C3	120.8 (3)
C3—C4	1.465 (5)	C3—N1—C5	127.2 (3)
C4—N3	1.243 (5)	C3—N2—C6	126.5 (3)
C5—N1	1.503 (5)	C4—N3—C7	117.6 (3)
C6—N2	1.483 (5)	Cl2—Al1—Cl1	99.8 (3)
C7—N3	1.467 (5)	Cl1—Al1—Cl3	109.80 (10)
C1—H1	0.89 (5)	Cl1—Al1—Cl4	110.79 (8)
C2—H2	0.98 (5)	N1—C1—C2—N2	0.2 (5)
C4—H4	1.03 (4)	N1—C3—C4—N3	-164.5 (4)
Al1—Cl1	2.094 (2)	N2—C3—C4—N3	15.1 (6)
Al1—Cl2	2.067 (9)	C4—C3—N1—C5	-5.3 (6)
Al1—Cl3	2.123 (2)	C4—C3—N2—C6	6.6 (6)
Al1—Cl4	2.128 (2)	C3—C4—N3—C7	-179.6 (4)
N1—C3—N2	107.6 (3)		



33			
N1—C3	1.339 (6)	N2—C3—N1	107.9 (4)
N2—C3	1.333 (6)	C3—N1—C1	108.7 (4)
N1—C1	1.391 (6)	C3—N2—C2	107.8 (4)
N2—C2	1.372 (6)	C2—C1—N1	106.1 (5)
C2—C1	1.315 (7)	C1—C2—N2	109.5 (5)
C3—C4	1.482 (7)	N3—C4—C3	119.1 (5)
N3—C4	1.240 (6)	C3—N1—C5	128.9 (4)
N1—C5	1.518 (6)	C3—N2—C6	127.2 (4)
N2—C6	1.522 (6)	C4—N3—C7A	123.9 (7)
N3—C7A	1.50 (2)	C4—N3—C7B	119.5 (7)
N3—C7B	1.49 (2)	Cl2—Al1—Cl1	109.9 (1)
C1—H1	0.99 (6)	Cl4—Al1—Cl1	109.8 (1)
C2—H2	0.93	N1—C1—C2—N2	-0.3 (6)
C4—H4	0.95 (6)	N1—C3—C4—N3	-92.3 (7)
Cl1—Al1	2.134 (2)	N2—C3—C4—N3	84.8 (7)
Cl2—Al1	2.109 (2)	C5—N1—C3—C4	-2.7 (8)
Cl3—Al1	2.117 (3)	C6—N2—C3—C4	4.1 (8)
Cl4—Al1	2.100 (2)	C7A—N3—C4—C3	-177.0 (8)



34			
C3—N1	1.28 (3)	C3—N1—C1	107.4 (17)
C3—N2	1.34 (2)	C3—N2—C2	104.3 (18)
C1—N1	1.39 (3)	C2—C1—N1	108 (2)
C2—N2	1.41 (3)	C1—C2—N2	109 (2)
C2—C1	1.29 (3)	N3—C4—C3	121 (2)
C3—C4	1.49 (3)	C3—N1—C5	129.8 (17)
C4—N3	1.26 (3)	C3—N2—C6	130.8 (18)
C5—N1	1.52 (3)	C4—N3—C7	123 (2)
C6—N2	1.47 (3)	I3—I2—I1	177.86 (10)
C7—N3	1.48 (3)	N1—C1—C2—N2	0 (3)
C1—H1	0.93	N1—C3—C4—N3	-90 (3)
C2—H2	0.93	N2—C3—C4—N3	90 (3)
C4—H4	0.93	C4—C3—N1—C5	1 (4)
I1—I2	2.962 (2)	C4—C3—N2—C6	-5 (5)
I2—I3	2.892 (2)	C3—C4—N3—C7	-179.0 (19)
N1—C3—N2	111.8 (17)		



41

C1—N1	1.322 (4)	C3—N1—C1	108.1 (2)
C1—N2	1.338 (3)	C2—N2—C1	107.8 (2)
N1—C3	1.377 (3)	N1—C3—C2	107.3 (3)
N2—C2	1.371 (4)	N2—C2—C3	107.5 (3)
C2—C3	1.345 (4)	C1—N1—C4	127.0 (2)
N1—C4	1.509 (4)	C2—N2—C5	126.9 (2)
N2—C5	1.506 (4)	Cl2—Al—Cl1	109.71 (5)
C1—H1	0.95	Cl4—Al—Cl3	107.18 (5)
C2—H2	0.95	Cl1—Al—Cl3	110.54 (5)
C3—H3	0.95	Cl2—Al—Cl4	109.38 (5)
Al1—Cl1	2.1264 (12)	N1—C3—C2—N2	0.5 (4)
Al1—Cl2	2.1240 (11)	N2—C1—N1—C3	0.5 (3)
Al1—Cl3	2.1343 (12)	N1—C1—N2—C2	-0.2 (3)
Al1—Cl4	2.1312 (12)	C4—N1—C3—C2	179.2 (2)
N1—C1—N2	109.2 (2)	C5—N2—C2—C3	-178.3 (2)

ANEXO

1,4-Dialkyl-1,4-diazabutadienes: their reactions with aluminum and indium halides†

Cite this: *New J. Chem.*, 2014, **38**, 391

Héctor Rojas-Sáenz, Galdina V. Suárez-Moreno, Iris Ramos-García, Angélica M. Duarte-Hernández, Edgar Mijangos, Adrián Peña-Hueso, Rosalinda Contreras and Angelina Flores-Parra*

Reactions of 1,4-bis[(*S*) methylbenzyl]-1,4-diazabutadiene (**1**), 1,4-bis[(*R*) 1'-chlorobutan-2'-yl]-1,4-diazabutadiene (**2**), 1,4-bis[(*S,S*) 1'-chloro-1'-phenyl-propan-2'-yl]-1,4-diazabutadiene (**3**), and 1,4-di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadiene (**4**) with aluminum and indium halides were performed. Reaction of 1,4-diazabutadienes **1–4** with two equivalents of aluminum halides in toluene afforded ionic aluminum coordination compounds (**5–10**) which in THF solution are transformed into 1,3-dialkyl-2-methaniminealkyl imidazolium heterocycles (**11–14**) by condensation of two 1,4-diazabutadienes and elimination of amine hydrochloride. Equimolar reactions of **1–4** with InCl_3 in dry acetonitrile at -78°C afforded the neutral and diamagnetic InCl_3 coordination compounds (**15–18**), which are stable in the solid state under dry conditions, but in THF solution are slowly transformed into the corresponding 1,3-dialkyl-imidazolium heterocycles **19–22**. The X-ray diffraction analyses of compounds **2**, **3**, **10**, **11**, **14** and **17** are described. Quantum mechanical calculations were performed in order to find the minimum energy conformers of 1,4-diazabutadienes, 1,3-dialkyl-2-methaniminealkyl imidazolium and 1,3-dialkyl-imidazolium derivatives as well as the aluminum and indium coordination compounds.

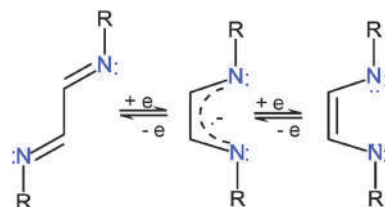
Received (in Porto Alegre, Brazil)
6th October 2013,
Accepted 4th November 2013

DOI: 10.1039/c3nj01226c

www.rsc.org/njc

Introduction

Enantiomerically pure ligands are relevant for the preparation of coordination compounds which may be used as reagents or catalyzing agents in enantioselective reactions.^{1–4} In our research program concerning enantiomerically pure metal coordination compounds,^{5–9} we are interested in the synthesis of optically active aluminum and indium derivatives and therefore we have investigated the reactions of aluminum and indium halides with 1,4-dialkyl-1,4-diazabutadienes. These ligands have two sp^2 nitrogen atoms as metal coordination sites and their *N*-substituents may have stereogenic centers. 1,4-Diazabutadienes can be found in three different oxidation states: neutral, a π radical monoanion or a reduced dianion, Scheme 1.^{10,11} Coordination compounds formed with the



Scheme 1 Neutral, anion and dianionic oxidation states of 1,4-diazabutadienes.

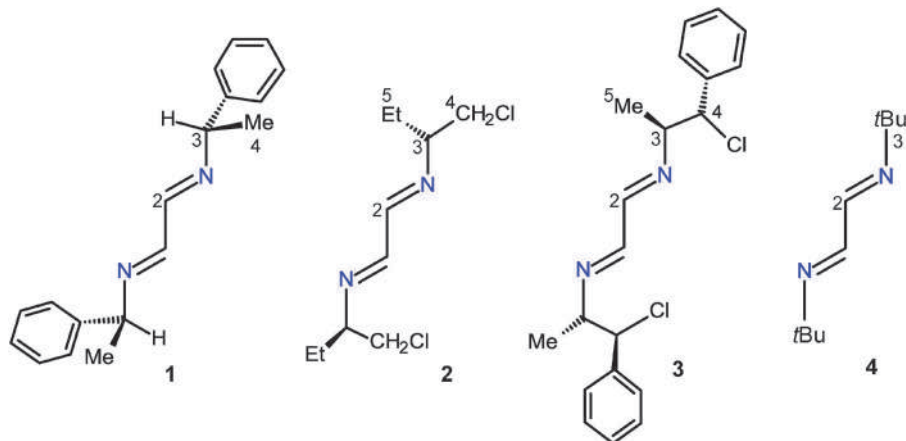
radical anion or the dianion have been widely explored. Reactions of group 13 elements in the low oxidation state give paramagnetic products.^{12–17} The synthesis of coordination compounds could be complicated by competition between addition and coupling processes.¹⁸ The coordination chemistry of neutral diazabutadienes is less known, reactions give diamagnetic ionic coordination derivatives,¹⁹ as was described for the reaction of di-*tert*-butyl-diazabutadiene with GaCl_3 .²⁰

Herein, we described the reactions of aluminum and indium halides with 1,4-bis[(*S*) methylbenzyl]-1,4-diazabutadiene (**1**), 1,4-bis[(*R*) 1'-chlorobutan-2'-yl]-1,4-diazabutadiene (**2**), 1,4-bis[(*S,S*) 1'-chloro-1'-phenylpropan-2'-yl]-1,4-diazabutadiene (**3**) and 1,4-di-*tert*-butyl-1,4-diazabutadiene (**4**). Ligands **1–3** have tertiary *N*-substituents whereas those of **4** are quaternary, Scheme 2. Compounds **1–3** have phenyl groups and/or chlorine atoms which could give rise to intra- and intermolecular weak

Department of Chemistry, Cinvestav, AP 14-740, CP 07000, Mexico DF.

E-mail: aflores@cinvestav.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available: X-ray diffraction analysis of (*R*)-1-chloro-butan-2-amine hydrochloride (**S1**). Macromolecular helix arrangement in the crystal of compound **2** (**S2**). Theoretical conformational analysis of 1,4-dialkyl-1,4-diazabutadienes **1–4** (**S3**). Anagostic interactions $\text{H}\cdots\text{Al}$ found in the X-ray diffraction analysis of compound **10** (**S4**). Cell packing representation of compound **14** with $[\text{I}_3]^-$ as the anion. (**S5**) Optimized conformers of compounds: **5**, **17**, **18**, **20–22** (**S6**). Representation of the electrostatic potentials of the indium compounds **16–18** and of the ligand **3** coordinated to one and two InCl_3 molecules (**S7**). CCDC 960655–960662. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c3nj01226c



Scheme 2 1,4-Dialkyl-1,4-diazabutadiene compounds 1–4.

interactions promoting crystallization or supramolecular arrangements of their derivatives. The chloro substituents could be used to add other coordinating functional groups, such as phosphines.²¹ It is known that diazabutadiene 4 is able to stabilize metallic derivatives because of the steric hindrance that inhibits subsequent reactions once the coordination compound is formed.^{22,23}

Results and discussion

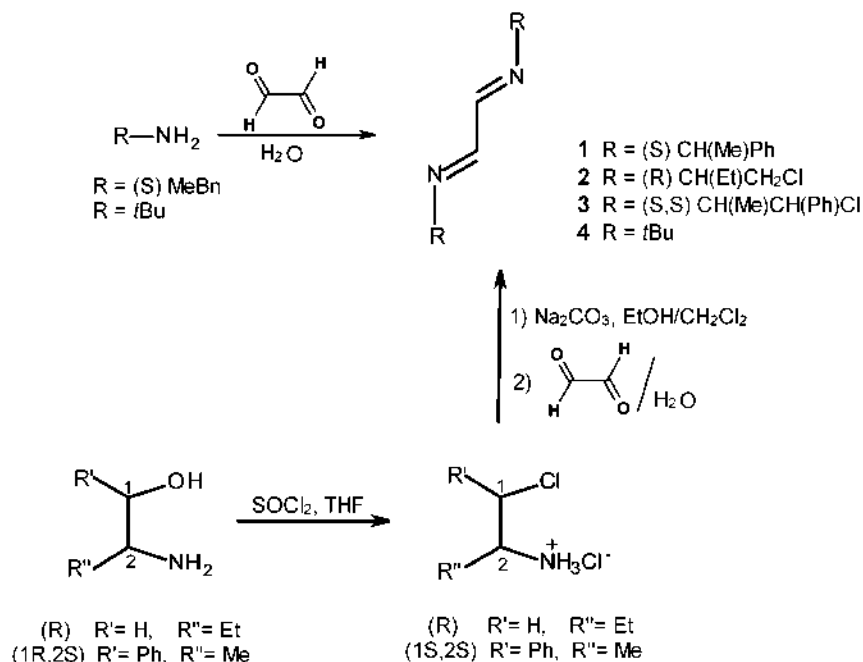
Synthesis and structures of 1,4-diazabutadienes 1–4

Diazabutadienes 1 and 4 were prepared by reactions of aqueous glyoxal with two equivalents of the primary amines: (*S*)-methylbenzylamine and *tert*-butylamine. Compound 2 was prepared in two steps. First, (*R*)-2-amino-butan-1-ol was chlorinated with SOCl_2 in THF to give the (*R*)-1-chloro-butan-2-amine hydrochloride, which

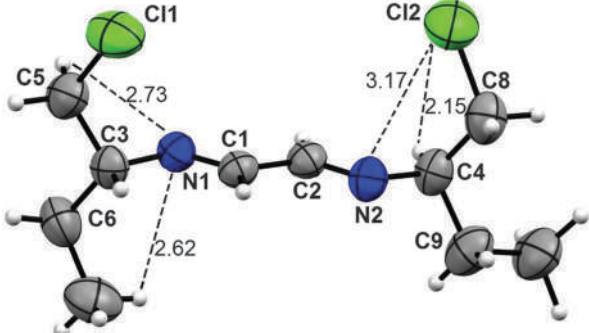
in turn reacted with aqueous glyoxal and Na_2CO_3 . It was crystallized from CHCl_3 and the X-ray diffraction structure was obtained. Compound 3 was synthesized by the condensation reaction of (*1S,2S*)-1-chloro-1-phenyl-propan-2-amine hydrochloride²⁴ with aqueous glyoxal and Na_2CO_3 , Scheme 3. 1,4-dialkyl-1,4-diazabutadiene 1 is a liquid, whereas 2–4 are crystalline solids.

Compounds 2 and 3 are new. Their X-ray diffraction analyses were performed. They have in common a planar arrangement for the CH-N=CH-CH=N-CH chain in *trans* conformation and imines in *E* configuration. Selected bond lengths and angles are in Tables 1 and 2. The C3 substituents are perpendicular to the diazabutadiene plane with the chlorine atoms pointing to the same side.

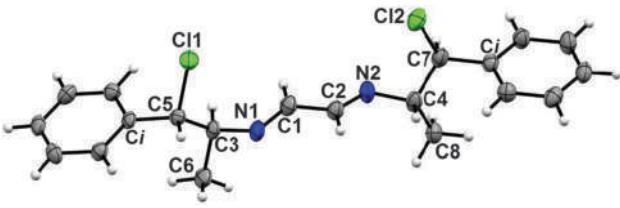
In compound 2, six $\text{CH}\cdots\text{N}$ and two $\text{CH}\cdots\text{Cl}$ hydrogen bonds, together with two contacts of chlorine atoms with the



Scheme 3 Synthesis of diazabutadienes 1–4.

Table 1 Selected bond lengths and angles for 1,4-diazabutadiene **2**(S)


Bond lengths		Bond angles	
N1-C1	1.259(3)	N1-C1-C2	120.3(3)
N2-C2	1.264(4)	N2-C2-C1	119.4(3)
C1-C2	1.471(4)	C1-N1-C3	118.4(2)
N1-C3	1.457(3)	C2-N2-C4	117.6(2)
N2-C4	1.451(4)	C4-C8-Cl2	111.4(2)
C3-C5	1.511(5)	C3-C5-Cl1	112.0(3)
C4-C8	1.495(5)	N2-C4-C8	108.8(3)
Cl2-C8	1.790(4)	N2-C4-C9	107.5(3)
Cl1-C5	1.787(4)		

Table 2 Selected bond lengths and angles for 1,4-diazabutadiene **3**(S,S)


Bond lengths		Bond angles	
N1-C1	1.270(4)	N1-C1-C2	120.5(3)
N2-C2	1.266(4)	N2-C2-C1	119.3(3)
C1-C2	1.466(4)	C1-N1-C3	118.6(3)
N1-C3	1.456(4)	C2-N2-C4	118.2(3)
N2-C4	1.460(4)	C4-C7-Cl2	108.7(2)
C3-C5	1.538(3)	C3-C5-Cl1	110.2(2)
C4-C7	1.514(5)	C1-C7-C4	114.2(2)
Cl2-C7	1.815(3)	C1-C5-C3	115.0(2)
Cl1-C5	1.824(3)		

nitrogen π electrons (3.17 \AA ; $\Sigma_{\text{vdwR}} \text{Cl-N} = 3.42 \text{ \AA}^{25-27}$) stabilize the conformation. In the crystal, the molecules of **2** are arranged in a helix, with a path of four molecules.

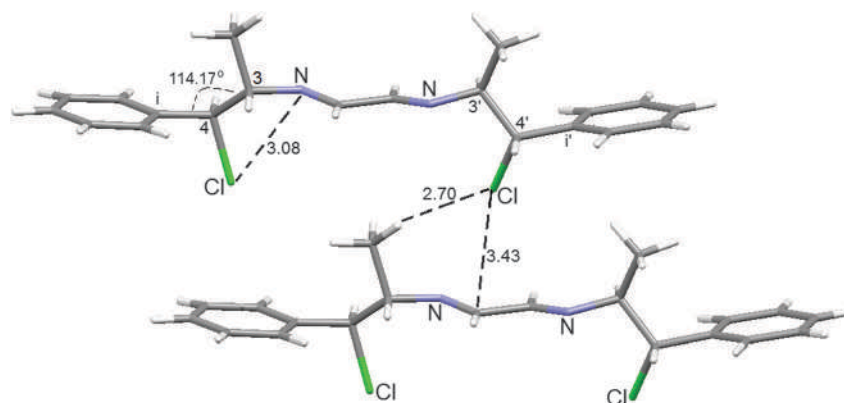
In compound **3**, the phenyl groups are parallel to the diazabutadiene plane. The chlorine atoms have short distances to the nitrogen atoms (3.08 and 3.09 Å). The C_i -C5-C3 and C_i -C7-C4 angles are wide (115.0 and 114.2°) indicating repulsion between methyl and phenyl groups. One of the chlorine atoms has a C-H...Cl hydrogen bond and a Cl... π -interaction with another molecule, Fig. 1.

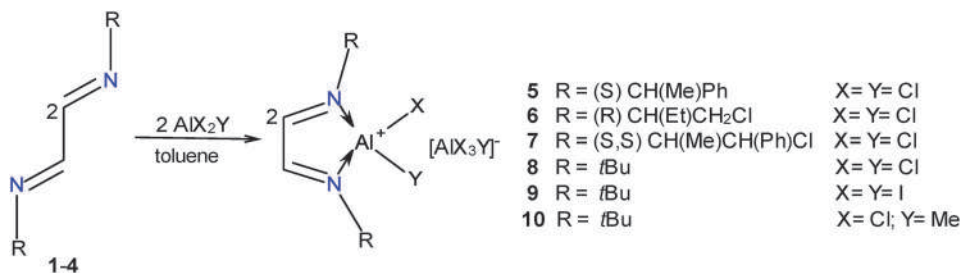
It was found in the solid state and in solution that the more stable conformation of 1,4-diazabutadienes is the *s-trans* *E,E*. The bidentate coordination of these ligands needs rotation of C2-C2' in order to get the *s-cis* *E,E* conformation. The energy barrier for this isomerization in compounds **1-4** was calculated using a quantum mechanical approach,²⁸ $\Delta G^* = 37.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. The energy difference between the more stable *trans* isomers and the *cis* isomers was also calculated. The values were: **1** (27.1 kJ mol^{-1}), **2** (24.4 kJ mol^{-1}), **3** (25.6 kJ mol^{-1}) and **4** (30.4 kJ mol^{-1}). The energy difference is related to the steric effects of the tertiary or quaternary substituents.

Reactions of diazabutadienes **1-4** with aluminum halides in toluene

Reactions of 1,4-diazabutadienes **1-4** with two equivalents of aluminum halides at -78°C in toluene and in a N_2 atmosphere gave the corresponding ionic aluminum coordination compounds **5-10**, Scheme 4. Aluminum compounds were mainly characterized by ^{27}Al NMR, Table 3. Each spectrum presented two resonances: broad signals for the cations and sharp resonances for the anions. Compounds **5-7** are brown solids which precipitate from the reaction mixture. In THF solution, they are transformed into imidazole derivatives as will be later discussed. *N-tert*-Butyl derivatives **8-10** are more stable than **5-7**, they were isolated as yellow solids. The X-ray diffraction analysis of compound **10** was conducted.

^1H and ^{13}C NMR spectra of compounds **5** and **8-10** were obtained. Comparison with data of the starting diazabutadienes shows that the C2-H protons in the coordination compounds are shifted to higher frequencies: **5** ($\Delta\delta$ 0.26 ppm); **8** ($\Delta\delta$ 1.26 ppm),

Fig. 1 Intermolecular contacts in the enantiomerically pure compound **3** (S,S).



Scheme 4 Ionic aluminum coordination compounds 5–10.

Table 3 ²⁷Al NMR data [δ , ppm] and ($\Delta_{1/2}$, Hz) of compounds 5–10

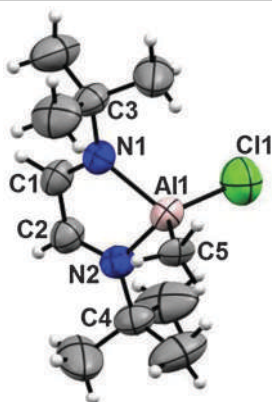
	5	6	7	8	9	10
[AlXY] ⁺	+34 (1250)	+62 (3036)	+68 (3754)	+97 (3550)	+89 (2050)	+130 (2000)
[AlX ₃ Y] ⁻	+107.1 (94)	+100.1 (40)	+100.2 (80)	+102.0 (154)	+20.0 (137)	+102.0 (22)

9 ($\Delta\delta$ 1.49 ppm), 10 ($\Delta\delta$ 1.20 ppm), whereas the C2 signals appear at lower frequencies with respect to those of the diazabutadienes, the explanation could be based on the change of the ligand conformation from *trans* to *cis*.

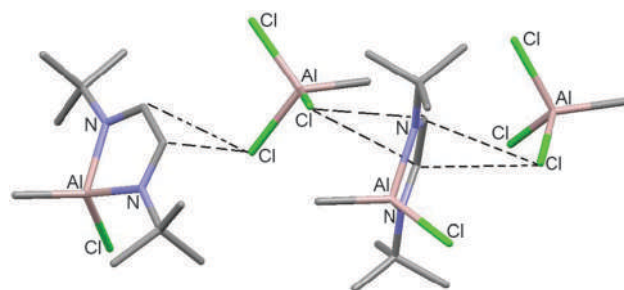
The ionic coordination compound 10 crystallized from CHCl₃ and the X-ray diffraction analysis was performed, selected bond lengths and angles are in Table 4. The aluminum atom is bound to the nitrogen atoms, to a chlorine atom and to a methyl group, the [AlCl₃Me]⁻ anion neutralizes the cation.

The *tert*-butyl protons have a short distance to the aluminum atom giving rise to anagostic interactions (2.78 and 2.99 Å, Σ_{vdW} = 3.3 Å²⁹). The exocyclic N–C bonds of the *tert*-butyl groups present alternate conformations with respect to the ring

Table 4 Selected bond lengths and angles for the coordination compound 10



Bond lengths		Bond angles	
Al1–N1	1.956(5)	N1–Al1–N2	84.6(2)
Al1–N2	1.971(5)	C5–Al1–Cl1	121.7(2)
N1–C1	1.284(7)	C1–N1–Al1	110.1(4)
N2–C2	1.279(8)	C2–N2–Al1	110.2(4)
C1–C2	1.459(9)	N1–C1–C2	117.9(5)
Al1–C5	1.971(5)	N2–C2–C1	117.1(6)
Cl1–Al1	2.077(3)	C1–N1–C3	121.3(5)
N1–C3	1.508(7)	C2–N2–C4	121.7(5)
N2–C4	1.507(8)		

Fig. 2 Intermolecular interactions in the crystal of compound 10. The aluminum compounds form chains by Cl...C=C π contacts (Cl...C distances are in the range of 3.17–3.27 Å; Σ_{vdW} 3.55 Å²⁸).

plane. Each ring has two intermolecular Cl... π interactions, Fig. 2.^{25–27}

Due to the fact that we were unable to get crystals for compounds 6 and 7 we decided to calculate their structures in order to get some information about the possible weak interactions of the substituent chlorine atoms. The minimum energy conformers for the aluminum cations in compounds 6 and 7 were calculated,²⁸ Fig. 3. The optimized conformer of compound 6 shows that a short contact of a chlorine atom with the aluminum (2.93 Å) atom and an H...Cl intramolecular hydrogen bond stabilize the structure. A short C–H...Al distance (2.85 Å) was also found. In the calculated structure of compound 7, the chlorine atoms are oriented towards the C=N bonds with short distances (3.08 and 3.12 Å; Σ_{vdW} = 3.55 Å). The methyl protons have short distances to the aluminum atom (3.08 Å).

Reactions of 1,4-diazabutadienes 1–4 with aluminum halides in THF

Equimolar reactions of diazabutadienes 1–4 with AlX₃ (X = Cl, I) in dry THF at –78 °C for 2 h were performed. Examination of the reaction mixtures by ²⁷Al NMR in THF showed the presence of aluminates [AlCl₄]⁻ ($\delta^{27}\text{Al}$ +101.3, $\Delta_{1/2}$ 215 Hz) or [AlI₄]⁻ ($\delta^{27}\text{Al}$ –20.2, $\Delta_{1/2}$ 137 Hz). Reactions performed with AlI₃ in the presence of CH₂Cl₂ afforded the corresponding [AlCl₄]⁻ anions.

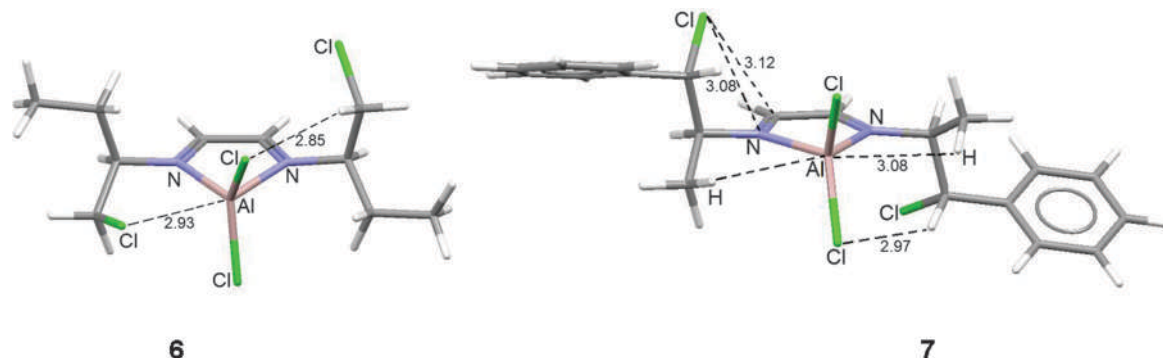
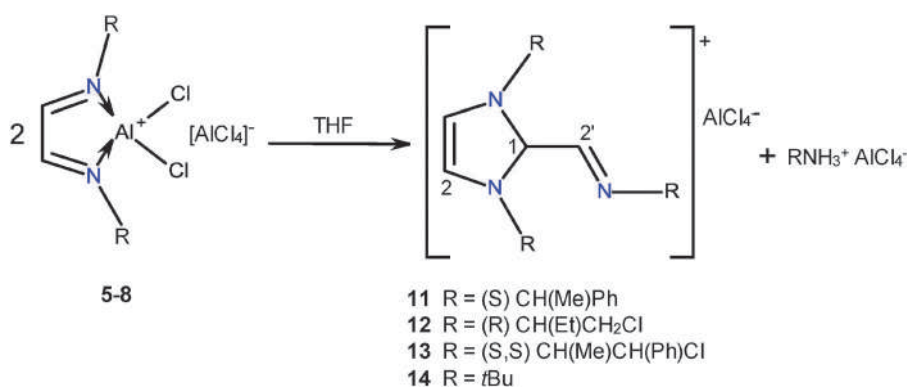


Fig. 3 Calculated minimum energy structures for cations **6** and **7**.



Scheme 5 Transformation of compounds **5–8** into **11–14**.

Solvent extraction of the reaction products and water washing gave the heterocycles stabilized by chloride anions. Compounds **11**, **13** and **14** are brown solids, whereas **12** is a viscous liquid. Compounds were characterized by IR, mass spectrometry and elemental analyses. The ¹H and ¹³C NMR spectra indicate the formation of 1,3-dialkyl-2-methaniminealkyl imidazolium heterocycles **11–14**, Scheme 5. To our knowledge the aluminum compounds' transformation into the imidazolium heterocycles has not been described before. The new compounds show an imine group attached to C2, as a result of the condensation of one diazabutadiene with half of another diazabutadiene. 1,3-Dialkyl-2-methaniminealkyl imidazoliums (**11–14**) are analogues of α,β -unsaturated acyl imidazolium cations, intermediates in polymer syntheses.³⁰ They are also structurally related to imidazolium 2-carboxylates used as pre-catalysts for polyurethane formation.³¹

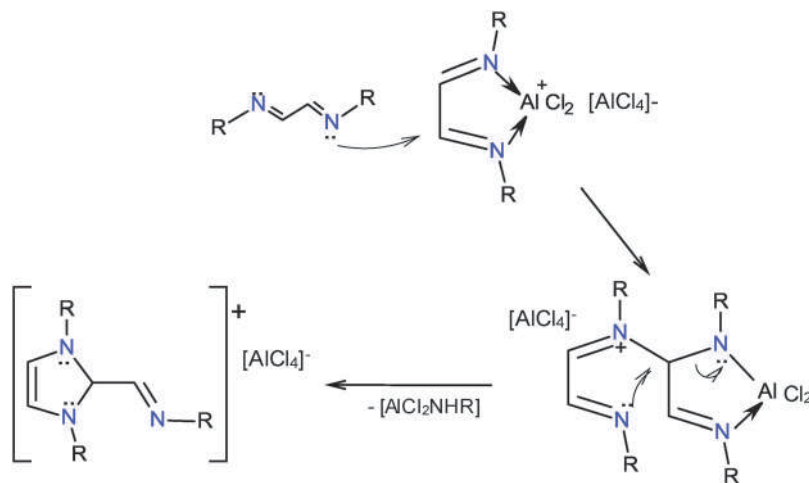
A possible reaction path for the synthesis of 1,3-dialkyl-2-methaniminealkyl imidazolium compounds under anhydrous conditions and in HCl was proposed earlier.³² A similar path can be depicted for the AlCl₃ reaction. It is assumed that the aluminum coordination compounds **5–10** could suffer a nucleophilic attack from a diazabutadiene to one of the carbon atoms of the metallacycle with elimination of AlCl₂NHR, Scheme 6.

Compound **11** crystallized from CHCl₃. Selected bond lengths and angles are in Table 5. The exocyclic imine is almost coplanar with the imidazolium ring (the N–C–C–N dihedral

angle is 13°). The benzylic carbon atoms of the intracyclic nitrogen atoms are also in the imidazolium plane. The phenyl groups are pointing to the opposite sides of the ring plane. The conformation of one of the endocyclic *N*-substituents is fixed by a hydrogen bond between the benzylic proton and the exocyclic imine (2.47 Å). The other endocyclic *N*-substituent presents some disorder due to its free rotation. One of the chlorine atoms of the [AlCl₄][−] anion has a Cl···C π -interaction (3.41 Å) with the imidazolium C2 (not shown).^{25–27}

The reaction of **4** with AlCl₃ afforded crystals of **14** with [AlCl₄][−] as the anion whereas the AlI₃ reaction product treated with water and extracted with CH₂Cl₂ afforded crystals of **14** with [I₃][−] as the anion. The two crystals were subjected to the X-ray diffraction analyses; selected bond lengths and angles are in Table 6.

The cation has the same conformation in both crystals. The plane of the exocyclic imine is perpendicular to the imidazolium ring, Fig. 4A. This conformation is different from that of **11**, and is attributed to the steric effect. Two *tert*-butyl methyl groups have two C–H···C π -interactions (2.32 and 2.34 Å) with the exocyclic imine. The imidazolium ring is aromatic (bond lengths vary from 1.34 to 1.37 Å). In the crystal of **14** [AlCl₄][−], one chlorine atom has a π contact^{25–27} with the imidazolium C2, Fig. 4B. The X-ray diffraction structure of 1,3-di-*tert*-butyl-2-[*N*-*tert*-butylmethanimine]-imidazolium having Cl[−] as the anion is known. The compound was synthesized by reaction of the diazabutadiene with dry HCl in anhydrous toluene.³²



Scheme 6 1,3-Dialkyl-2-methaneiminealkyl imidazolium heterocycles could be formed by the nucleophilic attack of diazabutadienes to the aluminum coordination compounds.

Table 5 Selected bond lengths and angles for the imidazolium cation **11**

Bond lengths		Bond angles	
C3–N1	1.345(5)	N1–C3–N2	107.6(3)
C3–N2	1.344(5)	C3–N1–C1	108.4(3)
C1–N1	1.373(5)	C3–N2–C2	108.5(3)
C2–N2	1.368(5)	C2–C1–N1	107.5(3)
C2–C1	1.338(6)	C1–C2–N2	107.9(3)
C3–C4	1.465(5)	N3–C4–C3	120.8(3)
C4–N3	1.243(5)	C3–N1–C5	127.2(3)
C5–N1	1.503(5)	C3–N2–C6	126.5(3)
C6–N2	1.483(5)	C4–N3–C7	117.6(3)
C7–N3	1.467(5)	N1–C3–C4	124.4(3)
		N2–C3–C4	128.0(3)

Table 6 Selected bond lengths and angles for the imidazolium cation **14**

14 [AlCl ₄]		14 [I ₃]					
Bond lengths		Bond angles					
N1–C3	1.339(6)	N2–C3–N1	107.9(4)	C3–N1	1.28(3)	N1–C3–N2	112(2)
N2–C3	1.333(6)	C3–N1–C1	108.7(4)	C3–N2	1.34(2)	C3–N1–C1	107(2)
N1–C1	1.391(6)	C3–N2–C2	107.8(4)	C1–N1	1.39(3)	C3–N2–C2	104(2)
N2–C2	1.372(6)	C2–C1–N1	106.1(5)	C2–N2	1.41(3)	C2–C1–N1	108(2)
C2–C1	1.315(7)	C1–C2–N2	109.5(5)	C2–C1	1.29(3)	C1–C2–N2	109(2)
C3–C4	1.482(7)	N3–C4–C3	119.1(5)	C3–C4	1.49(3)	N3–C4–C3	121(2)
N3–C4	1.240(6)	C3–N1–C5	128.9(4)	C4–N3	1.26(3)	C3–N1–C5	130(2)
N1–C5	1.518(6)	C3–N2–C6	127.2(4)	C5–N1	1.52(3)	C3–N2–C6	131(2)
N2–C6	1.522(6)	C4–N3–C7	123.9(7)	C6–N2	1.47(3)	C4–N3–C7	123(2)
N3–C7	1.50(2)			C7–N3	1.48(3)		

Optimization of the minimum energy conformations of 1,3-dialkyl-2-methaneiminealkyl imidazolium compounds **11–14** was performed.²⁸ The calculated structures of cations **11** and **14** are similar to their X-ray diffraction structures; therefore we have concluded that calculated cations **12** and **13** (Fig. 5) could be used to analyze their conformations and possible weak interactions. In both structures the exocyclic imines are coplanar with the imidazolium ring due to the electronic delocalization and formation of a CH \cdots N hydrogen bond [C–H \cdots N distances: 2.27 Å (**12**) and 2.17 Å (**13**)]. The *N*-tertiary carbon reduces the steric effect and allows formation of a stabilizing hydrogen bond. In cations **12** and **13** some chlorine atoms are oriented towards the π electrons of the ring nitrogen atoms (**12** 3.15 Å; **13** 3.05 Å).

In order to know the contribution of the exocyclic imine to the stabilization of the molecule, we have calculated the energy of two conformers for the hypothetical molecule 1,3-di(methyl)-2-[*N*-methylmethanimine]-imidazolium, where the steric effect has been minimized. We have found that the coplanar conformation of the exocyclic imine is more stable than the perpendicular conformation by 13.6 kJ mol⁻¹, Fig. 6.

Reactions of 1,4-diazabutadienes **1–4** with InCl₃ in acetonitrile

Reactions of compounds **1–4** with one or two equivalents of InCl₃ in dry acetonitrile and a N₂ atmosphere at –78 °C gave the indium coordination compounds **15–18**, Scheme 7. Neutral and diamagnetic indium coordination compounds derived from 1,4-diazabutadienes are not described in the literature.

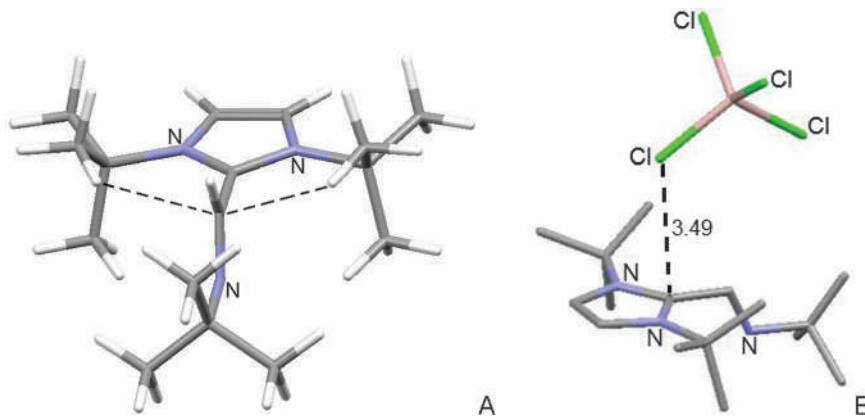


Fig. 4 X-Ray diffraction structure of imidazolium **14**. (A) The cation has four hydrogen bonds to the exocyclic C=N bond (2.37–2.95 Å). (B) One chlorine atom of the anion has a Cl...C2 π -interaction.

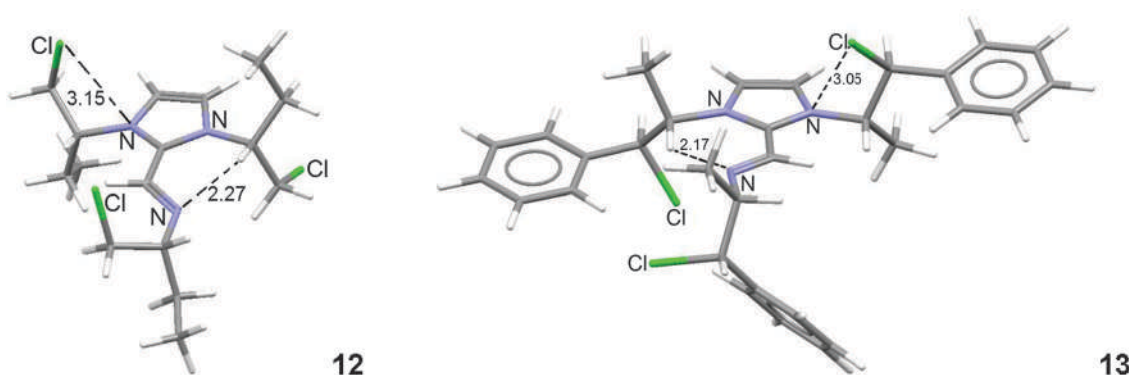


Fig. 5 Optimized minimum energy conformers for imidazolium heterocycles **12** and **13**.

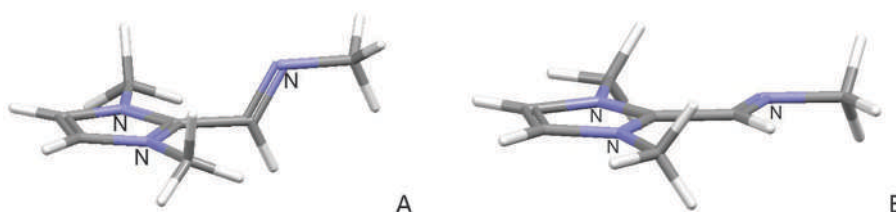
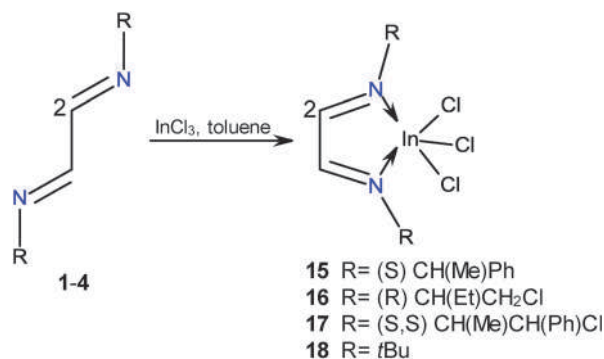


Fig. 6 Calculated minimum energy conformers for 1,3-dimethyl-2-[N-methylmethanimine]-imidazolium.

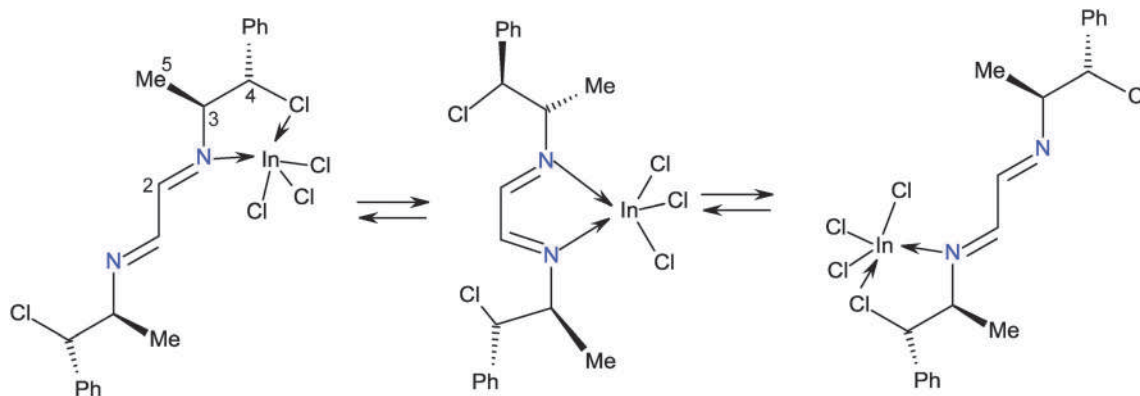


Scheme 7 Synthesis of indium compounds **15–18**.

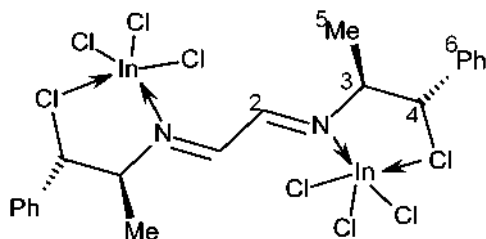
Compounds are stable in the solid state under dry conditions. In the IR spectra the C=N bands of the starting diazabutadienes

(1633 cm^{-1}) become broad and are shifted towards lower frequencies (1605 cm^{-1}). In the NMR spectra, the C2-H protons signals are shifted to the higher frequencies with respect to the starting diazabutadienes, whereas the chemical shifts of C2 are shielded (between 2–4 ppm) probably due to the diazabutadiene conformational change. A similar behavior was found for the aluminum compounds **5**, **8–10**.

We have followed the reactions of compound **3** with one and two equivalents of InCl_3 in THF by ^1H and ^{13}C NMR at low temperature. The spectra of the reaction of **3** with one equivalent of InCl_3 in THF at -65°C show at least five compounds out of which one was predominant [^1H : 8.9 (H1), 5.9 (H4), 4.4 (H3), 1.3 (H5) ppm; ^{13}C : 158.7 (C1), 138.7 (C_i), 75.9 (C4) and 19.0 (C5) ppm]. All signals were very broad, indicating isomers in equilibrium. When the solution was heated at $+20^\circ\text{C}$, only one set of broad



Scheme 8 Proposed equilibrium between isomers in the InCl_3 coordination compound.



Scheme 9 Proposed structure for a dinuclear InCl_3 coordination compound.

signals was observed [^1H : 8.0 (H2), 5.0 (H4), 3.7 (H3), 1.0 (H5) ppm; ^{13}C : 161.7 (C2), 139.1 (C_i), 71.9 (C4), 65.0 (C3) and 19.0 (C5) ppm], which reveals that isomers are in fast equilibrium and that their signals were averaged, Scheme 8. It is assumed that the indium is coordinated by nitrogen and chlorine atoms because, all carbon and hydrogen atoms showed broad signals, Scheme 9.

The reaction of **3** with two equivalents of InCl_3 in TDF at -65°C showed seven sets of broad signals attributed to isomers of coordination compounds. When the solution reached $+20^\circ\text{C}$, only two sets of broad signals were observed, indicating the existence of fast equilibrium between the isomeric species. One of the signal sets corresponds to that observed in the spectrum of the equimolar reaction ($\sim 35\%$). Whereas, the second set [^1H : 7.8 (H2), 5.6 (H4), 4.4 (C3) and 1.3 (5) ppm; ^{13}C : 159.1 (C2),

138.6 (C_i), 71.9 (C4), 66.0 (C3) and 18.5 (C5) ppm] was attributed to the complex of the 1,4-diazabutadiene with two molecules of InCl_3 ($\sim 65\%$), Scheme 9. Calculation of the optimized structure is shown in Fig. 7. The $\text{In}\cdots\text{Cl}$ distances (3.61 \AA , $\Sigma_{\text{vdWr}} = 4.0\text{ \AA}^{29}$) indicate that the C–Cl chlorine atoms have stabilizing contacts with the indium atom. A similar fluxional behavior was found for a platinum derivative of ligand **4**.³³

From the reaction of diazabutadiene **3** with InCl_3 , a solid was obtained which was dissolved in THF and crystals of compound **17** suitable for X-ray diffraction analyses were obtained. Selected bond lengths and angles are in Table 7.

It was found that the indium atom is hexacoordinated with an octahedral geometry. It is chelated by the diazabutadiene and coordinated to three chlorine atoms and to one THF molecule. The THF is located perpendicular to the metallacycle plane. The C–Cl atoms are in opposite faces of the ring with short distances to the nitrogen atoms (3.06 and 3.15 \AA). The coordinated oxygen atom has a planar geometry attributed to sp^2 hybridization. The chlorine atoms situated in the metallacycle plane have hydrogen bonds with the methyl and benzylic groups $\text{Cl4}\cdots\text{H-C19}$ (2.643 \AA), $\text{Cl5}\cdots\text{H-C6}$ (2.641 \AA). Intermolecular interactions are depicted in Fig. 8.

To our knowledge there is only another X-ray diffraction analysis reported for an indium compound where the metal atom is coordinated to a 1,4-diazabutadiene.¹⁵ It is a paramagnetic compound of formula $\text{LnCl}_2\cdot\text{THF}$ ($\text{L} = 1,4\text{-diisopropylphenyl-1,4-diazabutadiene}$), in the reported compound the indium is

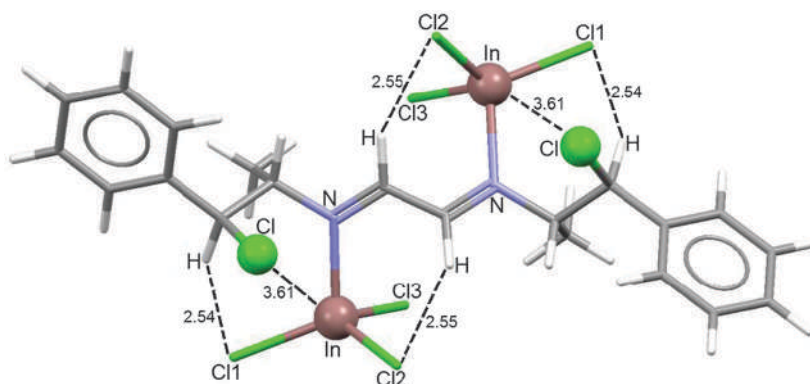
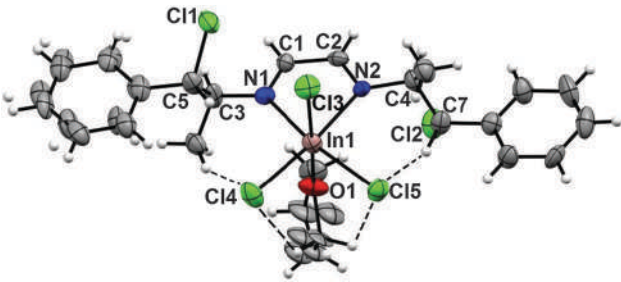


Fig. 7 Calculated minimum energy structure for diazabutadiene **3** coordinated to two InCl_3 .

Table 7 Selected bond lengths and angles for compound 17



Bond lengths		Bond angles	
In–N1	2.313(7)	N1–In–N2	72.2(2)
In–N2	2.380(6)	Cl4–In–Cl5	95.06(8)
N1–C1	1.242(9)	Cl3–In–O1	172.4(2)
N2–C2	1.26(1)	N1–In–Cl4	98.3(2)
C1–C2	1.50(1)	N2–In–Cl5	93.6(2)
N1–C3	1.453(9)	C1–N1–In1	114.8(6)
N2–C4	1.492(9)	C2–N2–In1	112.1(5)
Cl1–C5	1.817(9)	C1–N1–C3	116.3(7)
Cl2–C7	1.825(9)	C2–N2–C4	117.9(7)
In–Cl3	2.438(2)	C3–C5–Cl1	106.9(6)
In–Cl4	2.434(2)	C4–C7–Cl2	108.7(7)
In–Cl5	2.427(2)		
In–O1	2.287(6)		

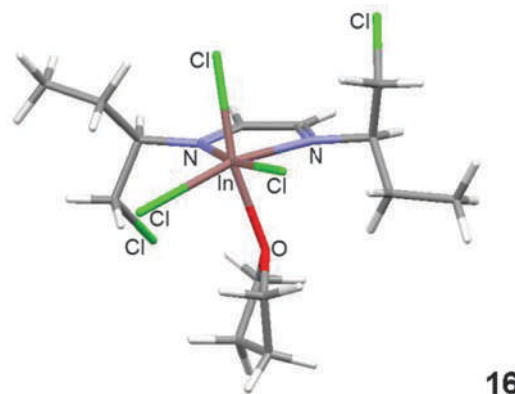


Fig. 9 Calculated structure of the coordination compound 16.

indium coordination compounds was observed, and then the signals for the 1,3-dialkyl-imidazolium tetrachloroindates **19–22** slowly emerged, Scheme 10. The transformations attained after one week were 21% for **19**; 98% for **20**, 25% for **21** and 25% for **22**. It was observed that these reactions slowed down in the dark; therefore they could be photo-induced.³⁴

The transformation of the ionic indium coordination compound into the imidazoliums **19–21** is interesting because the only evident source for the carbon introduced into the imidazole ring was the ligand itself. Therefore it is assumed that the C–H imidazolium compounds may come from the 1,3-dialkyl-2-methaneiminealkyl imidazolium derivatives (**11–14**), which in the presence of InCl_3 are transformed into the relatively stable carbene- InCl_3 .^{35–37} The latter by reaction with labile protons affords the C–H derivatives, Scheme 11.

In order to check the latter statement, we have isolated the chloride of the 1,3-dialkyl-2-methaneiminealkyl imidazolium **12**, dissolved it in CH_2Cl_2 and added one equivalent of InCl_3 , afterwards the reaction was followed by ^1H and ^{13}C NMR. Two weeks later compound **12** was transformed into compound **20** (60%). An inverse reaction is known for the alkylation of an imidazole carbene by an α,β -unsaturated enol ester.³⁸ The observation of these transformations is relevant because 1,3-dialkyl-imidazolium compounds are precursors of imidazole carbenes; important ligands for metal derivatives³⁹ also used as reagents⁴⁰ and as ionic liquids.⁴¹ Optically active carbenes are catalyzing agents for enantiosynthesis.^{42,43}

The structure of compounds **19–22** was determined by NMR. The aromatic character of the ring is denoted by the ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts. C1–H protons for **19–22** appear in the range of 8.3–10.63 ppm which indicates its positive character, whereas C2–H is observed at 7.14–8.08 ppm. ^{13}C NMR C1 signals are found at 130.2–138.4 ppm and C2 appears between at 120.7 and 122.4 ppm. The 1,3-dialkyl-imidazoliums **19–22** were observed in the (+)TOF mass spectra and the $[\text{InCl}_4]^-$ anion in the (–)TOF spectra.

Calculations of the minimum energy structures of 1,3-dialkylimidazolium heterocycles show that there is no steric effect between the ring and the *N*-substituents, which freely rotate.²⁸ The rotational barrier for the *t*-butyl group rotamers in compound **22** was calculated to be 2.57 kJ mol^{-1} .

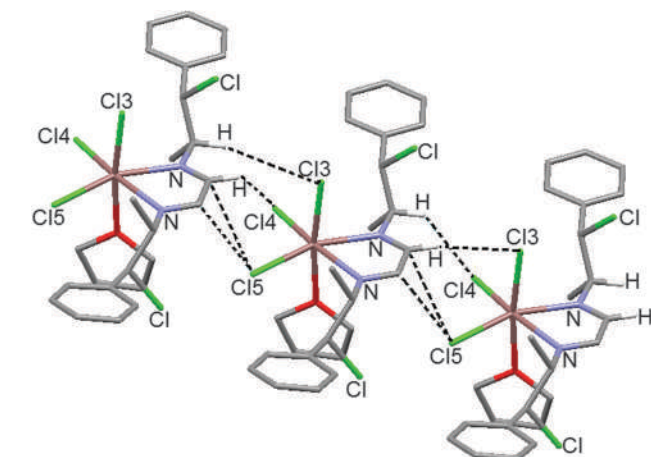


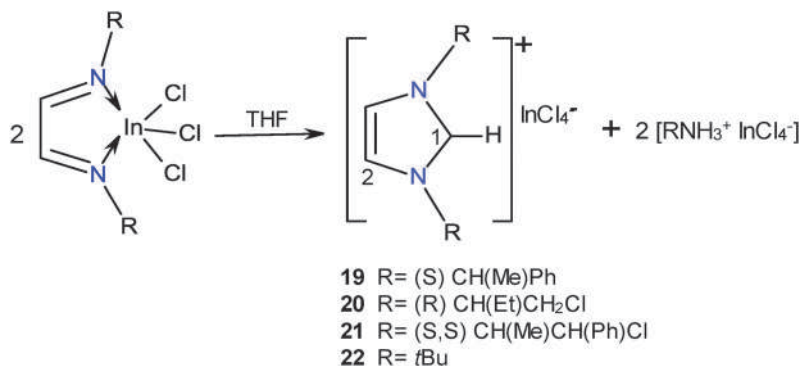
Fig. 8 The indium coordination compound **17** forms chains by cooperative C–H...Cl hydrogen bonds (Cl3...H–C3 2.762 Å, Cl4...H–C3 2.865 Å) and Cl5... π -interactions [Cl5...C3 (3.35 Å); Cl5...C4 (3.24 Å)].

pentacoordinated, the THF is in the *anti* position to one nitrogen atom and the ligand is a radical monoanion.

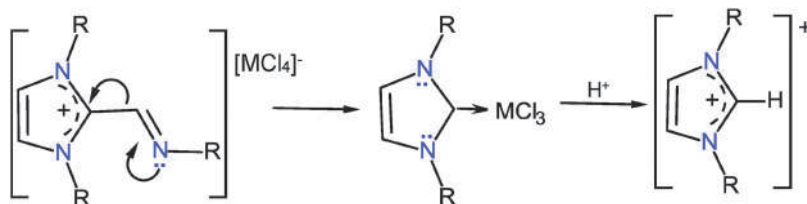
The optimized conformation for compound **17** is similar to its X-ray diffraction analysis structure; therefore calculations could provide a good approach for determining the structure of coordinated indium compounds that could not be crystallized. The calculated minimum energy conformer²⁹ for compound **16** coordinated to THF is shown in Fig. 9. The chlorine atoms in the structure are oriented towards the imine π electrons.

Reactions of diazabutadienes 1–4 with InCl_3 in THF

The reactions of ligands **1–4** with InCl_3 in THF at room temperature were followed by NMR. The formation of the



Scheme 10 Synthesis of compounds 19–22.

Scheme 11 Plausible transformation of 1,3-dialkyl-2-methaneiminealkyl imidazolium into the 1,3-dialkyl-imidazolium, promoted by InCl₃ through an intermediate carbene which is protonated.

Conclusions

Two new 1,4-dialkyl-1,4-diazabutadienes bearing two optically active *N*-substituents: 1-chlorobutan-2-yl (**2**) and 1-chloro-1-phenyl-propan-2-yl (**3**) and their X-ray diffraction analyses are reported. The solid state conformation showed that the diazabutadiene system adopts the more stable *anti* conformation with imines in *E* configuration.

The reactions of diazabutadienes **1–4** with aluminum halides in toluene afforded unstable ionic coordination compounds. The X-ray diffraction of one of them was obtained. The aluminum coordination compounds in THF solution are slowly and completely transformed into 1,3-dialkyl-2-methaneiminealkyl imidazolium heterocycles (**11–14**). This transformation has not been described before. The X-ray diffraction analysis of compounds **11** and **14** indicated that the conformation of the exocyclic imine was determined by the steric effect of the nitrogen substituents. Calculations showed that the most stable conformations were those found in the solid state.

Reactions of InCl₃ with diazabutadienes **1–4** in acetonitrile afforded the corresponding neutral and diamagnetic indium coordination compounds **15–18**. To our knowledge these are the first examples of diamagnetic and neutral indium coordination compounds derived from 1,4-diazabutadiene ligands. They are stable in the solid state and could be isolated. The X-ray diffraction analyses of the THF adduct of the indium coordination compound **17** was obtained.

The reactions of InCl₃ in THF also gave the neutral diamagnetic InCl₃ coordination compounds **15–18**, however in the THF solution they are slowly transformed into the 1,3-dialkyl imidazolium heterocycles **19–21**. This transformation has not been reported before in the literature. The origin of 1,3-dialkylimidazolium

compounds **15–18** could be explained, if it is assumed that 1,3-dialkyl-2-methaneiminealkyl imidazoliums are previously formed and cleaved by the InCl₃ to give the corresponding carbenes stabilized by the InCl₃. Consequent reactions of the carbenes with labile protons afford the C–H imidazolium heterocycles (**19–22**).

It was found that in the X-ray diffraction analyses and in calculations of compounds derived from ligands **2** and **3** that the chlorine atoms have stabilizing contacts with the π system of the imines.

In the reactions of AlCl₃ and InCl₃ with 1,4-dialkyl-1,4-diazabutadienes (**1–4**) the nature of the metal halides, the nitrogen substituents and the solvent determine the reaction products. The two metal coordination compounds transformations into imidazolium derivatives are of interest in the heterocyclic chemistry.

Experimental section

General remarks

Reagents were purchased from Sigma-Aldrich Chemical, Fluka Chemika and Strem Chemical, and were not purified. Vacuum line techniques were employed for all manipulations of air and moisture sensitive compounds. THF, toluene, CH₂Cl₂ and acetonitrile were dried prior to use⁴⁴ Dry CDCl₃, DMSO-*d*₆, THF-*d*₈, were purchased from Aldrich and used without further purification. (1*S*,2*S*)-1-Chloro-1-phenyl-2-aminepropane hydrochloride was prepared as reported,²⁴ as well as compounds **1**^{45,46} and **4**.⁴⁷

Melting points were obtained using a Mel-Temp II apparatus and are uncorrected. Mass spectra were obtained by LC/MSD TOF on an Agilent Technologies instrument with ESI as an

ionization source. Elemental analyses were performed on Flash (EA) 1112 series equipment. IR spectra were recorded on a KBr disc using a FT Spectrum GX Perkin Elmer spectrometer. NMR spectra were obtained on a Jeol GSX-270, Jeol Eclipse 400 MHz and Bruker Avance 300 MHz. ^1H , ^{13}C , ^{27}Al [δ 26.077, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$]. Numbering of atoms for identification of the NMR signals is shown in Scheme 2.

Calculations were performed in order to obtain the molecular geometries using the Gaussian 03²⁸ using DFT and the hybrid method B3LYPP/6-31+G(d,p). For indium compounds, the base used was 3-21G. Geometries were checked to be the minimal by the frequency analysis.

Crystallographic data were measured using a Nonius Kappa CCD instrument with a CCD area detector using graphite-monochromated $\text{MoK}\alpha$ radiation. Intensities were measured using $\phi + \omega$ scans. Crystal data are in Tables 8 and 9. Structures were solved using direct methods with SHELX-97,⁴⁸ Sir 2002 and Sir 2004.⁴⁹

The refinement for all structures (based on F^2 of all data) was performed by full matrix least-squares techniques using Crystals 12.84.⁵⁰ All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Crystallographic data have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre with numbers: **2** (960655), **3**(*S,S*) (960656), **3**(*meso*) (960657), **10**(960658), **11** (960659), **14**(AlCl_4)⁻ (960660), **14**(I_3)⁻ (960661), **17** (960662), (*R*)-(-)-1-chloro-butan-2-amine hydrochloride (960663).

Synthesis of the compounds

(*R*)-(-)-1-Chloro-butan-2-amine hydrochloride. To a solution of (*R*)-(-)-2-aminobutanol (10 g, 112 mmol) in THF (50 mL) at 0 °C, SOCl_2 (16.4 mL, 224 mmol) was added. The solution was stirred for 12 h at 70 °C and the resulting mixture filtered and washed with acetone. The (*R*)-(-)-2-chlorobutylamine hydrochloride is a colorless solid (13.8 g, 86%), it crystallized from CHCl_3 . Mp. 180 °C. $[\alpha]_{\text{D}} -9^\circ$ (EtOH, 25 °C). NMR (D_2O , 25 °C; δ ppm), ^1H : 3.57 (qd, 3J 3.46, 3.21 Hz, 1H, H4), 3.87 (dd, 3J 3.46, 5.96 Hz, 2H, H3), 1.77 (qd, 3J 7.42 Hz, 2H, H5), 0.99 (t, J 7.42 Hz, 3H, H6); ^{13}C : 53.7 (C3), 44.4 (C4), 23.3 (C5), 9.0 (C6). Anal. calcd for $[\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}]$: C, 33.52; H, 7.68; N, 9.77%; found: C, 32.84; H, 7.79; N, 9.43%.

1,4-Bis[(*R*)-1'-chlorobutan-2'-yl]-1,4-diazabutadiene (2). To a solution of (*R*)-(-)-1-chloro-butan-2-amine hydrochloride (5 g, 35 mmol) in EtOH/ CH_2Cl_2 [2:1] (100 mL), Na_2CO_3 (3.71 g, 35 mmol) and then aq. glyoxal 40% (2 mL, 17.5 mmol) were slowly added and stirred for 15 h at rt. The reaction mixture was extracted with CH_2Cl_2 , and dried with Na_2SO_4 , filtered and the solvent evaporated. Compound **2** is a yellow solid (5.8 g, 70%). Mp 56–58 °C. $[\alpha]_{\text{D}} +292.45$ (EtOH, 25 °C). NMR (CDCl_3 , 25 °C; δ ppm), ^1H : 7.89 (s, 2H, H2), 3.23 (m, 2H, H3), 3.67 (dd, 3J 4.35 Hz, 2H, H4a), 3.57 (dd, 3J 7.70 Hz, 2H, H4b), 1.60 (qdd, 3J 4.07 Hz, 2H, H5a), 1.77 (qdd, 3J 4.22 Hz, 2H, H5b), 0.83 (t, 3J 7.44 Hz, 6H, H6). ^{13}C : 162.5 (C2), 73.6 (C3), 47.5 (C4),

Table 8 Crystallographic data for compounds **2**, **3**, **10** and **11**

Compd	2	3 (<i>S,S</i>)	10	11
Empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{AlClN}_2\text{CH}_3\text{AlCl}_3$	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{AlCl}_4$
Formula weight	237.16	361.30	394.11	577.33
Crystal size [mm]	0.4 × 0.2 × 0.2	0.23 × 0.05 × 0.05	0.4 × 0.15 × 0.05	0.5 × 0.4 × 0.35
Crystal shape	Prism	Needle	Prism	Prism
Crystal color	Colorless	Colorless	Colorless	Colorless
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$Pbca$	$P2_1$
a [Å]	13.2941 (5)	5.6218 (2)	11.6141 (3)	6.988 (10)
b [Å]	4.6884 (2)	26.6363 (11)	17.4168 (5)	23.822 (2)
c [Å]	21.0334 (10)	6.8310 (2)	21.0756 (8)	9.334 (5)
α [°]	90.000	90.000	90.000	90.000
β [°]	90.000	113.898 (2)	90.000	101.68
γ [°]	90.000	90.000	90.000	90.000
V [Å ³]	1310.97	935.20 (6)	4263.2 (2)	1521 (9)
Z	4	2	8	2
D_x (calcd) (mg m^{-3})	1.202	1.279	1.228	1.26
μ [mm^{-1}]	0.46	0.35	0.63	0.44
$F(000)$	504	380	1648	600
Temperature [K]	293	173	293	293
θ range for data collection	4.2–27.5	1–27.5	2.9–27.5	0.8–27.5
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$ $-6 \leq k \leq 5$ $-27 \leq l \leq 27$	$-7 \leq h \leq 7$ $-20 \leq k \leq 34$ $-8 \leq l \leq 8$	$-14 \leq h \leq 14$ $-22 \leq k \leq 22$ $-27 \leq l \leq 27$	$-8 \leq h \leq 8$ $-29 \leq k \leq 30$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflections measured	5462	6597	8869	13 617
Independent reflections	2940	2908	4677	6327
Reflections observed [$I > 2\sigma(I)$]	1788	2618	1948	4427
$R(\text{int})$	0.056	0.035	0.105	0.032
Number of parameters	177	305	189	294
Weighting scheme R/wR	0.0497/0.1768	0.0282/0.4729	0.1191/3.1453	0.065/0.6828
GOOF	1.02	1.06	1.02	1.03
$R [F > 2\sigma(F^2)]$	0.051	0.039	0.088	0.062
$wR (F^2)$	0.131	0.089	0.278	0.163
Largest residual peak [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.21, -0.16	0.24, -0.27	0.52, -0.39	0.42, -0.28

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

Table 9 Crystallographic data for compounds 14 and 17

Compd	14[AlCl ₄]	14[I ₃]	17	Chlorohydrate
Empirical formula	C ₁₆ H ₃₁ N ₃ AlCl ₄	C ₁₆ H ₃₀ N ₃ I ₃	C ₂₄ H ₃₀ Cl ₅ InN ₂ OC ₄ H ₈ O	C ₄ H ₁₁ ClNCl
Formula weight	433.21	645.13	726.67	144.04
Crystal size [mm]	0.38 × 0.3 × 0.15	0.25 × 0.13 × 0.03	0.25 × 0.05 × 0.05	0.45 × 0.2 × 0.15
Crystal shape	Prism	Fragment	Needle	Prism
Crystal color	Colorless	Red	Colorless	Colorless
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic	Tetragonal
Space group	Pbca	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	I4
<i>a</i> [Å]	10.9102 (3)	13.533 (2)	6.9619 (2)	14.5159 (3)
<i>b</i> [Å]	20.2966 (5)	11.4237 (13)	13.4095 (5)	14.5159 (3)
<i>c</i> [Å]	21.7692 (7)	18.787 (2)	35.1631 (9)	7.1671 (2)
α [°]	90.000	90.000	90.000	90.000
β [°]	90.000	125.466 (8)	90.000	90.000
γ [°]	90.000	90.000	90.000	90.000
<i>V</i> [Å ³]	4820.6 (2)	2365.5 (5)	3282.67 (18)	1510.19 (8)
<i>Z</i>	8	4	4	8
<i>D_x</i> (calcd) (mg m ⁻³)	1.194	1.811	1.47	1.267
μ [mm ⁻¹]	0.53	3.97	1.15	0.76
<i>F</i> (000)	1824	1224	1480	608.0
Temperature [K]	293	293	173	293
θ range for data collection	3.3–27.5	0.8–27.5	1.0–27.5	0.8–27.5
Index ranges	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 –25 ≤ <i>k</i> ≤ 26 –28 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 15 –13 ≤ <i>k</i> ≤ 14 –18 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 5 –17 ≤ <i>k</i> ≤ 70 –45 ≤ <i>l</i> ≤ 28	–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 –18 ≤ <i>k</i> ≤ 17 –9 ≤ <i>l</i> ≤ 9
Reflections measured	10 069	4431	14 201	11 708
Independent reflections	5386	3093	7082	1686
Reflections observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2246	1598	3687	1490
<i>R</i> (int)	0.154	0.065	0.088	0.041
Number of parameters	279	209	428	108
Weighting scheme <i>R</i> / <i>wR</i>	0.0983/3.5245	0.1434/27.4624	0.0476	0.030/0.1586
GOOF	1.02	1.15	0.99	1.09
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.088	0.109	0.071	0.026
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.251	0.366	0.144	0.059
Largest residual peak [e Å ⁻³]	0.38, –0.34	1.04, –1.60	0.90, –0.60	0.12, –0.16

$$w = 1/[s^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3.$$

26.5 (C5), 10.5 (C6). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1625 (C=N), 729 (C–Cl). Anal. calcd for [C₁₀H₁₈Cl₂N₂]: C, 50.64; H, 7.65; N, 11.81%; found: C, 50.58; H, 8.08; N, 11.62%.

1,4-Bis[(*S,S*)-1'-chloro-1'-phenylpropan-2'-yl]-1,4-diazabutadiene (3). Compound 3 (1*S*,2*S*) was prepared from (1*R*,2*S*)-1-chloro-1-phenylpropan-2-amine hydrochloride (5 g, 24 mmol), Na₂CO₃ (2.54 g, 24 mmol), EtOH–CH₂Cl₂ [2:1] (100 mL), and 40% aq. glyoxal (1.4 mL, 12 mmol). The reaction mixture was extracted with CH₂Cl₂, and dried with Na₂SO₄, filtered and the solvent evaporated. Compound 2 (1*R*,2*R*) is a yellow solid, it crystallized from EtOH–CH₂Cl₂ (8.3 g, 96%). Mp 120–122 °C. [α]_D –138 (CH₂Cl₂, 25 °C). NMR (CDCl₃, 25 °C δ ppm), ¹H: 8.06 (s, 2H, H2), 3.78 (dq, ³*J* 7.68 and 6.59 Hz, 2H, H3), 4.92 (d, ³*J* 7.68 Hz, 2H, H4), 1.05 (d, ³*J* 6.59 Hz, 6H, H5), 7.36 (m, 10H, H–Ph). ¹³C: 162.3 (C2), 72.3 (C3), 67.3 (C4), 20.2 (C5), 138.9 (C₆), 128.7 (C_o), 128.7 (C_m), 127.9 (C_p). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1632 (C=N), 736 (C–Cl). Anal. calcd for [C₂₀H₂₂Cl₂N₂]: C, 66.49; H, 6.14; N, 7.75%; found: C, 66.11; H, 6.18; N, 7.68%.

2,2-Dichloro-1,3-bis[(*S*)-1-methylbenzyl]-1,3-diaza-2-aluminacyclopenta-3,5-diene tetrachloro aluminate (5). A general procedure was used for synthesizing aluminum compounds 5–10. To a solution of compound 1 (0.27 g, 1.0 mmol) in toluene (10 mL) and in a N₂ atmosphere previously cooled at –78 °C, AlCl₃ (0.27 g, 2.0 mmol) dissolved in toluene (10 mL) at –78 °C was added. The resulting mixture was stirred for 2 h. Then, the solution was evaporated and

compound 13 was obtained as a brown solid. Mp. 144–145 °C. IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹) 1647. NMR (THF-d₈, 25 °C δ ppm) ¹H: 8.43 (br s, 1H, H2), 7.40–7.50 (br, 10H, Ph), 6.06 (q, ³*J* 6.6 Hz, 2H, H3), 1.55 (d, ³*J* 6.6 Hz, 6H, H4). ¹³C: 159.6 (C2), 130–127 (Ph), 62.0 (C3), 21.8 (C4). ²⁷Al: +107.1 (*A*_{1/2} 94 Hz), +34 (*A*_{1/2} 1250 Hz). Anal. calcd for [C₁₈H₂₀N₂Al₂Cl₆]: C, 40.71; H, 3.80; N, 5.28%; found: C, 40.29; H, 4.34; N, 4.99%.

2,2-Dichloro-1,3-bis[(*R*)-1'-chlorobutan-2'-yl]-1,3-diaza-2-aluminacyclopenta-3,5-diene tetrachloro aluminate (6). Compound 2 (0.27 g, 1.1 mmol) in toluene (10 mL) was added to AlCl₃ (0.30 g, 2.3 mmol) in toluene (10 mL). A brown oil was separated from the reaction mixture and isolated using a canula. Brown solid, mp 119–121 °C. IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹) 1636. ²⁷Al NMR (THF-d₈, 25 °C δ ppm): +100.1 (*A*_{1/2} 92 Hz), +62 (*A*_{1/2} 3036 Hz). Anal. calcd for [C₁₀H₁₈Cl₂N₂Al₂Cl₆]: C, 23.84; H, 3.60; N, 5.56%; found: C, 23.31; H, 3.68; N, 5.07%.

2,2-Dichloro-1,3-bis[(*S,S*)-1'-chloro-1'-phenylpropan-2'-yl]-1,3-diaza-2-alumina-cyclopenta-3,5-diene tetrachloroaluminate (7). Compound 3 (0.39 g, 1.1 mmol) in toluene (10 mL) was added to AlCl₃ (0.29 g, 2.2 mmol) in toluene (10 mL). A viscous brown solid was obtained. IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹) 1634. ²⁷Al NMR (THF-d₈, 25 °C; δ ppm): +100.2 (*A*_{1/2} 80 Hz), +68 (*A*_{1/2} 3754 Hz).

2,2-Dichloro-1,3-di-*tert*-butyl-1,3-diaza-2-aluminacyclopenta-3,5-diene tetrachloro aluminate (8). Compound 4 (0.5 g, 3.0 mmol) in toluene (20 mL) was added to AlCl₃ (0.8 g, 6.0 mmol) in toluene (20 mL). Compound 13 is obtained as a

yellow solid (0.81 g, 90%). Mp 43 °C. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 9.04 (s, 2H, H₂), 1.71 (s, 18H, H₄). ¹³C: 163.3 (C₂), 65.9 (C₃), 29.7 (C₄). ²⁷Al: +102.3 ($\Delta_{1/2}$ 150 Hz, Al⁻), +94.6 ($\Delta_{1/2}$ 3550 Hz, Al⁺). (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₁₀H₂₀N₂AlCl₂]: 265.0818; found; 265.0816. (-)TOF, *m/z* (amu): calcd for [AlCl₄]⁻ 126.9045; found: 126.9055. IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1644 (C=N), 1482 (C-N), 1381 (C-C). Anal. calcd for [C₁₀H₂₀N₂Al₂Cl₆]: C, 27.61; H, 4.63; N, 6.44%; found: C, 27.11; H, 4.43; N, 6.25%.

2,2-Diiodo-1,3-di-tert-butyl-1,3-diaza-2-aluminacyclopenta-3,5-diene tetraiodo aluminate (9). Compound 4 (0.5 g, 3.0 mmol) in toluene (20 mL) was added to AlI₃ (2.43 g, 6.0 mmol) in toluene (20 mL). Compound 9 is obtained as a brown solid (2.52 g, 85%). Mp 43 °C. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 9.27 (s, 2H, H₂), 1.83 (s, 18H, H₄). ¹³C: 160.0 (C₂), 65.2 (C₃), 30.6 (C₄). ²⁷Al: +89.4 ($\Delta_{1/2}$ 2050 Hz, Al⁺), -20.2 ($\Delta_{1/2}$ 137.3 Hz, Al⁻). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1644 (C=N): Anal. calcd for [C₁₀H₂₀N₂Al₂I₆]: C, 12.21; H, 2.05; N, 2.85%; found: C, 11.88%; H, 2.42; N, 2.96%.

2,2-Dichloro-1,3-di-tert-butyl-1,3-diaza-2-aluminacyclopenta-3,5-diene trichloromethyl aluminate (10). Compound 4 (0.5 g, 3.0 mmol) in toluene (50 mL) was added to a 1 M solution of AlMeCl₂ in hexane (6 mL, 6.0 mmol). Compound 15 is obtained as a crystalline solid. Suitable crystals for X-ray diffraction analysis were obtained CHCl₃ (1.03 g, 80%). Dec 50 °C. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 8.98 (s, 2H, H₂), 1.62 (s, 18H, H₄), -0.53 (s, 3H, AlMe₂⁺), -0.17 (s, 3H, AlMe₄⁻); ¹³C: 162.8 (C₂), 64.2 (C₃), 29.6 (C₄), -8.9 (AlMe₂⁺), -8.3 (AlMe₄⁻). ²⁷Al: +130.1 ($\Delta_{1/2}$ 2016 Hz, Al⁺), +102.1 ($\Delta_{1/2}$ 22.3 Hz, Al⁻). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹) 1650 (C=N).

1,3-Bis[(S)-methylbenzyl]-2-[N-(S)-methylbenzyl]-methanimine-imidazolium tetrachloro aluminate (11). General procedure for imidazoles 11–14. To a solution of diazabutadiene 1 (1.0 g, 3.78 mmol) in THF (50 mL) and in a N₂ atmosphere, AlCl₃ (0.54 g, 3.78 mmol) in THF (20 mL) previously cooled at -78 °C was slowly added. The reaction mixture was stirred for 2 h at rt; the solvent was evaporated in vacuum. The product was dissolved in CH₂Cl₂ and washed with water (5 mL). The organic solution was dried with Na₂SO₄, filtered and evaporated (1.0 g, 98%). Crystals of 11, suitable for X-ray diffraction were obtained from CHCl₃. Mp 126–128 °C. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 7.53 (s, 2H, H₂), 7.34–6.78 (m, 15H, Ph), 6.17 (q, ³J 6.3 Hz, 2H, H₃), 1.85 (d, ³J 6.3 Hz, 6H, H₄), [substituent in C1: 8.43 (s, 1H, H₂'), 4.60 (q, ³J 6.3 Hz, 1H, H₃')]. ¹³C: 141.9 (C_i), 137.1 (C₁), 129.5 (4C_o), 129.1 (2C_p), 126.5 (4C_m), 121.3 (C₂), 59.2 (C₃), 21.4 (C₄), [substituent in C1: 143.8 (C₂'), 138.2 (2C_r'), 128.9 (2C_o'), 127.8 (C_p'), 126.9 (2C_m'), 70.8 (C₃'), 23.5 (C₅')]. ²⁷Al: 101.3 ($\Delta_{1/2}$ 215 Hz). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1638 [C=N]. (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₂₈H₃₀N₃]⁺: 408.2434; found: 408.2436. (-)TOF, *m/z* (amu): calcd. for [AlCl₄]⁻ 126.9045; found: 126.9055. Anal. calcd for (C₂₈H₃₈N₃AlCl₄)₅(CHCl₃)₃: C, 52.28; H, 5.92; N, 6.40%; found: C, 52.33; H, 5.65; N, 6.54%.

1,3-Bis[(R)-1'-chlorobutan-2'-yl]-2-[N-(R)-1''-chlorobutan-2''-yl-methanimine]-imidazolium chloride (12). Compound 3 (0.5 g, 2.12 mmol) in THF (50 mL) was added to AlI₃ (0.86 g, 2.12 mmol) in THF (20 mL), at -78 °C. Compound 12 is obtained as a viscous dark liquid (0.4 g, 75%). [α]_D²⁵ = -172.4° (CH₂Cl₂, 25°).

NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 7.71 (s, 2H, H₂), 5.27 (br s, 2H, H₃), 3.86 (br s, 4H, H₄), 1.99 (br s, 4H, H₅), 0.84 (br s, 6H, H₆), [substituent in C1: 8.53 (s, 1H, H₂'), 4.27 (br s, 1H, H₃'), 3.76 (br s, 2H, H₄'), 1.94 (br s, 2H, H₅'), 0.78 (br s, 3H, H₆')]. ¹³C: 138.7 (C₁), 121.2 (C₂), 62.0 (C₃), 46.2 (C₄), 25.4 (C₅), 10.0 (C₆), [substituent in C1: 145.4 (C₂'), 74.0 (C₃'), 47.1 (C₄'), 26.3 (C₅'), 10.2 (C₆')]. (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₁₆H₂₇N₃Cl₃]⁺ 366.1265; found: 366.1275.

1,3-Bis[(S,S)-1'-chloro-1'-phenylpropan-2'-yl]-2-[N-(S,S)-1''-chloro-1''-phenylpropan-2''-yl-methanimine]-imidazolium chloride (13). Compound 3 (0.5 g, 1.39 mmol) in THF (50 mL) was added to AlI₃ (0.56 g, 1.39 mmol) in THF (20 mL). Compound 13 is obtained as a dark solid (0.56 g, 88%). Mp 92 °C. [α]_D +58.82 (CH₂Cl₂, 25 °C). NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 8.99 (s, 2H, H₂), 7.47–7.27 (m, 15H, Ph), 5.99 (t, *J* 5.9 Hz, 2H, H₃), 5.91 (d, *J* 7.8 Hz, 2H, H₄), 1.55 (d, *J* 5.9 Hz, 6H, H₅), [substituent in C1: 9.11 (s, 1H, H₂'), 4.87 (t, *J* 5.9 Hz, 1H, H₃'), 4.08 (d, *J* 8.5 Hz, 1H, H₄'), 0.96 (d, *J* 5.9 Hz, 3H, H₅')]. ¹³C: 138.5 (C₁), 121.9 (C₂), 136.5 (2C_i), 129.1 (4C_o), 129.0 (2C_p), 127.9 (4C_m), 65.5 (C₃), 61.2 (C₄), 18.9 (C₅), [substituent in C1: 145.3 (C₂'), 138.1 (C_r'), 129.6 (2C_o'), 129.0 (C_p'), 128.1 (2C_m'), 72.6 (C₃'), 67.3 (C₄'), 20.3 (C₅')]. IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1737 [C=N], 1677 [C=N], 1554 [C-N]. (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₃₁H₃₃N₃Cl₃]⁺, 552.1734; found, 552.1742. Anal. calcd for (C₃₁H₃₃N₃Cl₄·3H₂O): C, 57.86; H, 6.11; N, 6.53%; found: C, 58.54; H, 6.12; N, 6.65%.

N-tert-Butyl-1-[1,3-di-tert-butyl-methanimine]-imidazol-1-ium-2-yl triiodide (14). Compound 4 (0.5 g, 3 mmol) in THF (50 mL) was added to AlI₃ (1.22 g, 3 mmol) in THF (20 mL). A viscous dark liquid was obtained (0.7 g, 73%).

Crystallization from methanol affords compound 14 with I₃ as the anion. Mp 146–148 °C. (+)TOF, calcd for [C₁₆H₃₀N₃]⁺, *m/z* (amu): 264.2434; found: 264.2435. (-)TOF, calcd. for [I]⁻, *m/z* (amu): 126.9045; found: 126.9048. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 7.43 (s, 2H, H₂), 1.59 (s, 18H, H₄), [substituent in C1: 8.37 (s, 1H, H₂'), 1.31 (s, 9H, H₄')]. ¹³C: 119.5 (C₂), 140.2 (C₁), 63.1 (C₃), 30.2 (C₄), [substituent in C1: 145.4 (C₂'), 61.4 (C₃'), 27.8 (C₄')]. IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1641 [C=N], 1596 [C-N]. Anal. calcd for [C₁₆H₃₀N₃I₃·1/2I]: C, 27.12; H, 4.27; N, 5.93%; found: C, 27.42; H, 4.34; N, 6.33%. Crystals were subjected to X-ray diffraction analyses.

Crystallization from CHCl₃ gave compound 14 having AlCl₄ as the anion. (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₁₆H₃₀N₃]: 264.2435; found: 264.2437. (-)TOF, *m/z* (amu): calcd for [AlCl₄]⁻ 126.9045; found: 126.9055. Crystals were subjected to X-ray diffraction analyses.

2,2,2-Trichloro-1,3-di[(S) methylbenzyl]-1,3-diaza-2-indacyclopenta-3,5-diene (15). A general procedure was used for compounds 15–18. Compound 15 was prepared at -75 °C in a N₂ atmosphere by addition of a solution of InCl₃ (0.17 g, 0.76 mmol) in dry acetonitrile (10 mL) to a solution of 2 (0.1 g, 0.38 mmol) in dry acetonitrile (10 mL). The solvent was evaporated in vacuum. A brown solid was obtained (0.6 g, 91%). Mp 84–86 °C. NMR (CD₃CN, 25 °C; δ ppm), ¹H: 8.21 (s, 2H, H₂), 7.40–7.50 (m, 10H, Ph), 5.75 (q, ³J 7.0 Hz, 2H, H₃), 1.74 (d, ³J 7.0 Hz, 6H, H₄). ¹³C: 156.6 (C₂), 138.4 (C_i), 129.1 (C_o), 128.9 (C_p), 128.5 (C_m), 63.0 (C₃), 20.6 (C₄). IR (KBr, ν cm⁻¹): 1660, 1628 (C=N, Ph).

2,2,2-Trichloro-1,3-bis[(R) 1'-chlorobutan-2'-yl]-1,3-diaza-2-indacyclopenta-3,5-diene (16). InCl₃ (0.1 g, 0.42 mmol) in

acetonitrile (0.5 mL) was added to compound **2** (0.5 g, 0.21 mmol) in acetonitrile (0.5 mL). A colorless solid (0.1 g, 97%) was obtained. Mp 131–132 °C. NMR (CD₃CN, 25 °C; δ ppm), ¹H: 8.31 (s, 2H, H2), 4.49 (m, 2H, H3), 4.20 (dd, ²J 12.0, 6.3 Hz, 2H, H4A), 4.09 (dd, ²J 12.0, 2.9 Hz, 2H, H4B), 2.06 (m, 2H, H5A), 1.93 (m, 2H, H5B), 0.92 (t, 6.0 Hz, 3H, H6). ¹³C: 156.2 (C2), 69.2 (C3), 45.9 (C4), 23.7 (C5), 9.8 (C6). IR (KBr, ν cm⁻¹): 1677, 1617 (C=N). Anal. calcd for [C₁₀H₁₈N₂Cl₅In·1/2CH₃CN]: C, 29.15; H, 4.48; N, 5.67%; found: C, 29.43; H, 4.56; N, 5.41%.

2,2,2-Trichloro-1,3-bis[(S,S) 1'-chloro-1'-phenylpropan-2'-yl]-1,3-diaza-2-indacyclopenta-3,5-diene (17). InCl₃ (0.3 g, 1.4 mmol) in acetonitrile (10 mL), compound **3** (0.5 g, 1.4 mmol) in acetonitrile (10 mL). Crystalline solid (0.73 g, 91%). Mp 122–124 °C. NMR (CD₃CN, 25 °C, δ ppm), ¹H: 8.33 (s, 2H, H2), 7.40–7.37 (m, 10, Ph), 5.08 (d, 2H, H3), 4.12 (m, 2H, H4), 1.27 (d, 6H, H5). ¹³C: 158.2 (C2), 139.5 (C_i), 128.5 (C_o, C_p), 128.2 (C_m), 72.0 (C3), 66.6 (C4), 19.4 (C5). IR (KBr, ν cm⁻¹): 1633, 1607 (C=N, Ph). Anal. calcd for [C₂₀H₂₂Cl₅N₂In·1/2(C₄H₈O)]: C, 42.17%; H, 4.18; N, 4.47%; found: C, 41.97; H, 4.65; N, 4.50%.

2,2,2-Trichloro-1,3-di-tert-butyl-1,3-diaza-2-indacyclopenta-3,5-diene (18). InCl₃ (1.04 g, 6.0 mmol) in acetonitrile (10 mL) was added to compound **4** (0.5 g, 3.0 mmol) in acetonitrile (10 mL). A pink solid (1.1 g, 96%) was obtained. Mp 113–115 °C. NMR (CD₃CN, 25 °C, δ ppm), ¹H: 8.35 (s, 2H, H2), 1.57 (s, 18H, H4). ¹³C: 155.4 (C2), 66.4 (C3), 29.4 (C4). IR (KBr, ν cm⁻¹): 1675, 1612 (C=N). Anal. calcd for [C₁₀H₂₀N₂Cl₃In]: C, 30.85; H, 5.14; N, 7.20%; found: C, 30.73; H, 5.66; N, 5.63%.

1,3-Di[(S)-methylbenzyl]-imidazolium tetrachloroindate (19). A general procedure was used for compounds **19**–**22**. To a solution of InCl₃ (0.42 g, 1.9 mmol) in THF (20 mL) and in a N₂ atmosphere, compound **1** (0.5 g, 1.9 mmol) in THF (20 mL) was added. The reaction mixture was stirred for 12 h and the solvent evaporated. From the NMR spectra the reaction yield was estimated to be 21%. The solid was dissolved in CH₂Cl₂ (30 mL) and washed three times with water (10 mL). Compound **19** (20%) was obtained mixed with methylbenzyl ammonium as a brown viscous liquid. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 9.11 (s, 1H, H1), 7.6–7.2 (m, 10H, Ph), 7.14 (s, 2H, H2), 4.55 (q, ³J 6.8 Hz, 2H, H3), 1.56 (d, ³J 6.8 Hz, 6H, H4). ¹³C: 122.4 (C2), 135.0 (C1), 137.2 (C_i), 129.8 (C_o), 129.5 (C_p), 127.2 (C_m), 60.9 (C3), 21.7 (C4). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1647 [C=N], 1611 [Ph]. (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₁₉H₂₁N₂]⁺ 277.1699; found 277.1703. (–)TOF, *m/z* (amu): calcd for [InCl₄][–] 254.7798, found 254.7754.

1,3-Bis[(R)-1'-chlorobutan-2'-yl]-imidazolium tetrachloroindate (20). Compound **3** (0.5 g, 2.1 mmol) in THF (20 mL) was added to InCl₃ (0.47 g, 2.1 mmol), in a N₂ atmosphere. The reaction mixture was stirred for 12 h and the solvent evaporated. The solid was dissolved in MeOH. From this solution the 2-chloro-butanamine hydrochloride crystallized and was separated by filtration. Compound **20** is a brown viscous liquid (0.52 g, 98%). NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 7.78 (s, 2H, H2), 10.63 (s, 1H, H1), 4.89 (m, 2H, H3), 4.05 (m, 4H, H4), 2.08 (m, 4H, H5), 0.93 (m, 6H, H6). ¹³C: 136.9 (C1), 121.8 (C2), 63.8 (C3), 45.5 (C4), 23.5 (C5), 10.2 (C6). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1628, 1551 and 1460. (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₁₁H₁₉N₂Cl₂]⁺ 249.0919,

found 249.0924. (–)TOF, *m/z* (amu): calcd for [InCl₄][–] 254.7798; found 254.7802. Anal. calcd for [C₁₁H₁₉N₂Cl₆In]: C, 26.07; H, 3.78; N, 5.53%; found: C, 25.88; H, 4.07; N, 5.86%.

1,3-Bis[(S,S)-1'-chloro-1'-phenylpropan-2'-yl]-imidazolium tetrachloroindate (21). Compound **2** (0.5 g, 1.4 mmol) in THF (20 mL) was added to InCl₃ (0.31 g, 1.4 mmol) in THF (20 mL), in a N₂ atmosphere. The mixture was stirred for 12 h and the solvent was evaporated. The resulting solids were dissolved in CH₂Cl₂ and washed with water. In the organic solvent, compound **21** was obtained as a brown solid (0.1 g, 25%). Mp 104–106. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm), ¹H: 8.92 (s, 1H, H1), 8.08 (s, 2H, H2), 7.7–7.1 (m, 10H, Ph), 4.91 (m, 1H, H3), 4.03 (br s, 1H, H4), 1.07 (br s, 3H, H5). ¹³C: 121.2 (C2), 138.4 (C1), 137.9 (C_i), 130.2 (C_o), 129.8 (C_p), 128.5 (C_m), 64.3 (C4), 53.5 (C3), 15.8 (C5). IR (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1669, 1633 and 1453. (+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₂₁H₂₃N₂Cl₂]⁺ 373.1232, found 373.1231. (–)TOF, *m/z* (amu): calcd for [InCl₄][–] 254.7798; found 254.7794. Anal. calcd for [C₂₁H₂₃N₂Cl₃·H₂O]: C, 58.96; H, 5.89; N, 6.55%; found: C, 58.73; H, 5.82; N, 6.60%.

1,3-Bis[tert-butyl]-imidazolium tetrachloroindate (22). Compound **4** (0.5 g, 3 mmol) in THF (20 mL) was added to InCl₃ (0.67 g, 3 mmol) in THF (20 mL), in a N₂ atmosphere. The mixture was stirred for 12 h and the solvent was evaporated. From the NMR spectra the reaction yield was estimated to be 25%. NMR (CDCl₃, 25 °C; δ ppm) ¹H: 7.37 (s, 2H, H2), 8.27 (s, 1H, H1), 1.30 ppm (s, 18H, H3); ¹³C: 120.7 (C2), 130.2 (C1), 60.4 (C3), 29.6 ppm (C4). Mass spectrometry {(+)TOF, *m/z* (amu): calcd for [C₁₁H₂₁N₂]⁺ 181.1704; found 181.1705. (–)TOF, *m/z* (amu): calcd for [InCl₄][–] 254.7798; found 254.7754}.

Acknowledgements

H.R-S. and A.M.D-H. thank Conacyt for PhD scholarships. We are grateful to Cinvestav for the facilities of the supercomputer HPC-cluster Xiuhcoatl. We thank Professor Angeles Paz-Sandoval for helpful discussions.

References

- G. Chelucci, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1887.
- Ch. P. Pradeep and S. K. Das, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1699.
- J. F. Larrow and E. N. Jacobsen, *Top. Organomet. Chem.*, 2004, **6**, 123.
- M. Sodeoka and Y. Hamashima, *Pure Appl. Chem.*, 2008, **80**, 763.
- V. M. Jiménez-Pérez, A. Ariza-Castolo, A. Flores-Parra and R. Contreras, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 1584.
- R. Contreras, A. Flores-Parra, H. C. López-Sandoval and N. Barba-Behrens, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1852.
- G. Vargas-Díaz, H. López-Sandoval, A. B. Vázquez-Palma, M. Flores-Alamo, A. Peña-Hueso, S. A. Sánchez-Ruiz, A. Flores-Parra, R. Contreras and N. Barba-Behrens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2007, **251**, 1852.

- 8 R. Salas-Coronado, R. Colorado-Peralta, S. A. Sánchez-Ruiz and R. Contreras A. Flores-Parra, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 616.
- 9 R. Ramírez-Trejo, A. Flores-Parra, J. A. Peña-Hueso, E. Mijangos, R. Contreras and N. Barba-Behrens, *Polyhedron*, 2010, **29**, 1007.
- 10 N. Muresan, K. Chlopek, T. Weyhermüller, F. Neese and K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5327.
- 11 M. Ghosh, S. Sproules, T. Weyhermüller and K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 5963.
- 12 R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth and D. M. Murphy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3844.
- 13 R. J. Baker and C. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2005, 1341.
- 14 V. Lorenz, C. G. Hrib, D. Grote, I. Hilfert, M. Krasnopolski and F. T. Edelmann, *Organometallics*, 2013, **32**, 4636 and references cited there.
- 15 R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, D. P. Mills, M. Kloth and D. M. Murphy, *Chem.–Eur. J.*, 2005, **11**, 2972.
- 16 F. G. N. Cloke, C. I. Dalby, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock, C. H. L. Kennard, R. N. Lamb and C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1394.
- 17 F. G. N. Cloke, G. R. Hanson, M. J. Henderson, P. B. Hitchcock and C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1002.
- 18 A. Hinchliffe, F. S. Mair, E. J. I. McInnes, R. G. Pritchard and J. E. Warren, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2008, 222.
- 19 D. A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **176**, 407.
- 20 J. A. C. Clyburne, R. D. Culp, S. Kamepalli, A. Cowley and A. Decken, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6651.
- 21 H. M. Lee, J. Y. Zeng, C.-H. Hu and M.-T. Lee, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6822.
- 22 J. Keijsper, H. van der Poel, L. H. Polm, G. van Koten, K. Vrieze, P. F. A. B. Seignette, R. Varenhorst and C. Stam, *Polyhedron*, 1983, **2**, 1111.
- 23 L. H. Staal, J. Keijsper, G. van Koten, K. Vrieze, J. A. Cras and W. P. Bosman, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 555.
- 24 A. Flores-Parra, P. Suárez-Moreno, S. A. Sánchez-Ruiz, M. Tlahuextl, J. Jaen-Gaspar, H. Tlahuext, R. Salas-Coronado, A. Cruz, H. Nöth and R. Contreras, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, **9**, 1661.
- 25 Y. Lu, Y. Liu, H. Li, X. Zhu, H. Liu and W. Zhu, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 2591.
- 26 The Importance of Pi-Interactions, in *Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, ed. E. R. T. Tiekink and J. Zukerman-Schpector, Wiley, 2012, ch. 8.
- 27 C. Estrella, A. Frontera, D. Quiñero and P. M. Deyà, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 2742.
- 28 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 29 S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 871.
- 30 S. J. Ryan, L. Candish and D. W. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14176.
- 31 B. Bantu, G. M. Pawar, K. Wurst, U. Decker, A. M. Schmidt and M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1970.
- 32 M. Zettlitzer, H. T. Dieck, E. T. K. Haupt and L. Stamp, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 1868.
- 33 H. van der Poel, G. van Koten, M. Kokkes and C. H. Stam, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 2941.
- 34 G. Bencivenni, T. Lanza, M. Minozzi, D. Nanni, P. Spagnolo and G. Zanardi, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, **8**, 3444.
- 35 J. H. Cotgreave, D. Colclough, G. Kociok-Köhn, G. Ruggiero, C. G. Frost and A. S. Weller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2004, 1519.
- 36 A. Higelin, S. Keller, C. Göhringer, C. Jones and I. Krossing, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 4941.
- 37 M. L. Cole, D. E. Hibbs, C. Jones, P. C. Junk and N. A. Smithies, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 102.
- 38 S. J. Ryan, L. Candish and D. W. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14176.
- 39 W. A. Herrmann and Ch. Köcher, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2162.
- 40 O. Köhl, *Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes*, Wiley, 2010.
- 41 M. Shukla, N. Srivastava and S. Saha, *Interactions and Transitions in Imidazolium Cations. Based Ionic Liquids. Ionic Liquids—Classes and Properties*, ed. S. Handy, 2011, <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids>.
- 42 T. Kano, K. Sasaki and K. Marouka, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 1347.
- 43 Y. Suzuki, K. Muramatsu, K. Yamauchi, Y. Morie and M. Sato, *Tetrahedron*, 2006, **62**, 302.
- 44 D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 3rd edn, 1988.
- 45 S. Roland, P. Mangeney and A. Alexakis, *Synthesis*, 1999, 228.
- 46 G. Alvaro, F. Grepioni and D. Savoia, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 4180.
- 47 T. Dieck and H. Dietrich, *Chem. Ber.*, 1984, **117**, 694.
- 48 G. M. Sheldrick, *SHELX 97-2 Users Manual*, University of Göttingen, Germany, 1977.
- 49 P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout and D. J. J. Watkin, *Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 1487.
- 50 M. Camalli, M. C. Burla, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, G. Polidori and R. J. Spagna, *Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 1103.