



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD DE
COMPLEJOS DE IRIDIO Y RUTENIO CON LIGANTES
TRIDENTADOS DE TIPO ESCOPIONATO Y PINCER.**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUÍMICA**

P R E S E N T A

L. en Q. MARTÍN HERNÁNDEZ JUÁREZ

**DIRECTORES: DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA
(UAEH)**

**DRA. ITZIA IRENE PADILLA MARTÍNEZ
(UPIBI-IPN)**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dirección

M. en C. Julio César Leines Médico
Director de Administración Escolar
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante del Doctorado en Química, **L. en Q. Martín Hernández Juárez**, quien presenta el trabajo "**Síntesis, caracterización y reactividad de complejos de iridio y rutenio con ligandos tridentados de tipo escorpionato y pincer**", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión del mismo**, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López (AAQ)

SECRETARIO: Dra. Itzia Irene Padilla Martínez (UPIBI-IPN)

VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda (AAQ)

SUPLENTE: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez (AAQ)

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, el 1 de diciembre 2012

Dr. Wilanda Avila Rozos
Director del ICBI
avilap@uaeh.edu.mx



Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231



Agradecimientos.

A Dios por darme la oportunidad de concluir esta meta en mi vida.

A mis padres Rosalina y Martín por todo el amor y apoyo que me han brindado a lo largo de mi camino y por ser el mayor ejemplo de lucha incansable ante la adversidad.

A mi hermano Carlos por todas las palabras de aliento y comprensión.

A mis amigos del CIQ Edmundo, Arian, Roberto, Lupita, Jesús, Zeferino, Silvia, por todos los momentos compartidos.

A mis amigos de Sevilla Jhon Jairo, Giovanni, Patrick, Mario, Carmen, Yohart, Crispín, Mónica, Conchita, Miguel, Ana, José, por todas las enseñanzas, alegrías, comidas y cervezas compartidas.

A mis amigos de UPIBI Alejandro, Pedro, Minerva, Ilse, por las charlas y consejos compartidos.

A los Doctores que contribuyeron a mi desarrollo profesional. Al Dr. Oscar Suarez, Dr. Francisco Zuno, Dra. Gloria Sánchez, Dr. Simplicio González, Dr. Martín Torres.

Al Dr. Efrén García Báez por toda la ayuda en las resoluciones de estructuras de rayos X, por las anécdotas y consejos compartidos, pero sobre todo por su gran amistad.

A mi honorable comité tutorial por su apreciable participación en el desarrollo de este trabajo.

Finalmente quiero agradecer de forma muy especial a las tres personas que dirigieron este trabajo doctoral Dra. Verónica Salazar Pereda, Dra. Itzia Irene Padilla Martínez y Dr. Andrés Suarez Escobar, por todo lo que me enseñaron dentro y fuera del laboratorio, ya que sin ustedes nunca hubiese podido llegar hasta donde me encuentro.

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en el Departamento de Química de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del IPN. Fue dirigida por las Doctoras Verónica Salazar Pereda e Itzia Irene Padilla Martínez y desarrollada con una beca-crédito otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-**214238**), beca Santander de Movilidad Nacional y con el financiamiento de CONACyT otorgado a los proyectos con referencia **33438-E**, **833378** y **025424**. Durante el desarrollo de la misma, así mismo se realizó una estancia de investigación en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas de Sevilla (España), bajo la dirección del Dr. Andrés Luis Suárez Escobar.

Durante el desarrollo de este trabajo de investigación, se generaron las siguientes publicaciones:

- Synthesis and Crystal Structure of Iridium-1,4-benzoquinone Complexes of Tris-(3,5-dimethylpyrazolyl)methane Ligand: Decarbonylation, Protonation, and Substitution Reactions. Martín Hernández-Juárez, Verónica Salazar, Efrén V. Gracia-Baez, Itzia I. Padilla-Martínez, Herbert Höpfl, Maria de Jesús Rosales-Hoz, *Organometallics* **2012**, 31, 5438.
- Hydrogenation of imines catalysed by ruthenium(II) complexes based on lutidine-derived CNC pincer ligands. Martín Hernández-Juárez, Mónica Vaquero, Eleuterio Álvarez, Verónica Salazar, Andrés Suarez, *Dalton Trans.*, **2012**, DOI 10.1039/C2DT31907A.
- Carbonyl-carbonyl and carbonyl- π interactions as directing motifs in the supramolecular structure of carbonyl(3-oxopenta-1,4-diene-1,5-diyl)[tris(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl- κ^2)methane]iridium(III) trifluoromethanesulfonate. Martín Hernández-Juárez, Verónica Salazar-Pereda, Itzia I. Padilla-Martínez and Efrén V. García-Báez, *Acta Cryst.*, **2012**, C68, m367.

Esta tesis dio lugar a varias participaciones en congresos internacionales y nacionales:

- Participación en el 25th International Conference on Organometallic Chemistry, con los trabajos (cartel). 1.- Synthesis of Iridaphenol from Iridaciclohexadienones, promoted by decarbonylation of coordinated benzoquinone in complexes of type $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta^4\text{-}2\text{-R-}1,4\text{-benzoquinone})\text{Cl}]$. 2.- Synthesis and reactivity of neutral complexes $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2\text{-(alkenyl)})(\text{coe})\text{Cl}]$ decarbonylation by steric hindrance, Lisboa, Portugal., **2012**.
- Participación en el IV School on Organometallic Chemistry “Marcial Moreno Mañas”, con el trabajo (cartel). Synthesis and reactivity of Ru(II) neutral pincer CNC bis-carbene complexes, Santiago de Compostela, España., **2011**.

- Participación en el IV Simposio Internacional de Química, con el trabajo (cartel). Síntesis y caracterización de iridaciclohexadienonas con Tp^{Me_2} y Tpm^{Me_2} , Santa Clara, Villa Clara, Cuba., **2010**.
- Participación en el Recent Advances in Chemistry: 3rd International Workshop Colima, con el trabajo (Cartel). Síntesis de complejos neutros y catiónicos de iridio: activación de sustratos alquénlicos, Colima, Col, México., **2008**.
- Participación en el Encuentro de Química Inorgánica, con el trabajo (Cartel). Estudio de la reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-}\pi^2\text{-1,4-benzoquinona})\text{Cl}]$ frente a fosfinas, CO y HBF_4 , Guadalajara, Jalisco. México., **2011**.
- Participación en el 4º Coloquio de ingeniería farmacéutica, con el trabajo (cartel). Síntesis y caracterización de compuestos de iridio con 2-R-1,4-benzoquinonas en presencia del ligante tridentado aniónico Tp^{Me_2} y su análogo neutro Tpm^{Me_2} , México, D.F., **2010**.
- Participación en la 6a. Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica, con el trabajo (cartel). Síntesis y caracterización de iridaciclohexadienonas con Tp^{Me_2} , Toluca, Edo de México. México., **2010**.
- Participación en el Cuarto Encuentro de Química Inorgánica, con el trabajo (Cartel). Ciclometalación de 1,4-benzoquinonas por complejos de $\text{Ir-Tpm}^{\text{Me}_2}$, Toluca, Edo de México. México., **2009**.

Synthesis and Crystal Structure of Iridium-1,4-benzoquinone Complexes of Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methane Ligand: Decarbonylation, Protonation, and Substitution Reactions

Martín Hernández-Juárez,^{†,‡} Verónica Salazar,[‡] Efrén V. García-Báez,[†] Itzia I. Padilla-Martínez,^{*,†} Herbert Höpfl,[§] and Maria de Jesus Rosales-Hoz[†]

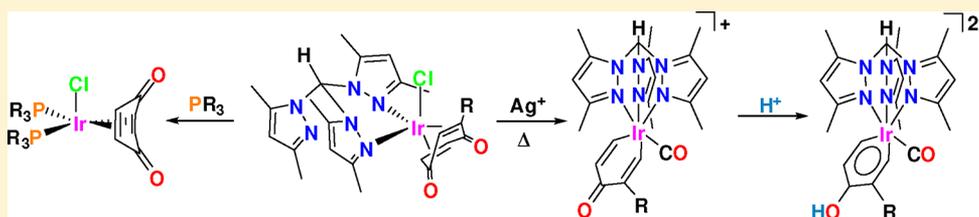
[†]Departamento de Ciencias Básicas, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del Instituto Politécnico Nacional, Avenida Cuauhtémoc s/n Barrio la Laguna Ticomán, México, D. F. 07340, Mexico

[‡]Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca a Tulancingo Km 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico

[§]Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Avenida Universidad 1001, Cuernavaca Morelos 62210, Mexico

[†]Departamento de Química, CINVESTAV-IPN, Avenida Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, México D. F. 07360, Mexico

Supporting Information



ABSTRACT: Complexes $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinone})\text{Cl}]$ ($\text{R} = \text{H}$, **1a**; Cl , **1b**; Ph , **1c**; $t\text{Bu}$, **1d**; $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ = tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methane) and $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinone})][\text{BF}_4]$, **2a-BF₄**, have been prepared from the dimeric complex $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ and structurally characterized. Compounds **1a–d** were then thermally transformed to the corresponding iridacyclohexa-2,5-dien-4-one complexes $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=C(R)C(O)CH=CH-})(\text{CO})][\text{BF}_4]$, **3-BF₄**, and for **1a** the reactivity toward CO, phosphines, and $\text{HBF}_4\text{-OEt}_2$ was examined. Compounds **1a**, **1b**, **2a-BF₄**, **3a-BF₄**, **3b-BF₄**, carbonyl complex $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinone})(\text{CO})][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, **4**- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, phosphine complexes $[(\text{PR}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinone})\text{Cl}]$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3, \text{PPhMe}_2, \text{PMe}_3$), **5–7**, and $[(\mu\text{-PPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinone})\text{Cl}]_2$, **8**, were characterized by X-ray diffraction analysis. Treatment of **1a** with HBF_4 led, through the intermediacy of $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,6\text{-}\eta\text{-semiquinone})\text{Cl}][\text{BF}_4]$, **9-BF₄**, to the isolation of hydroquinone $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-hydroquinone})\text{Cl}][\text{BF}_4]_2$, **10-(BF₄)₂**, and treatment of **3-BF₄** with HSO_3CF_3 led to dicationic iridaphenol complexes $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=C(R)-C(OH)=CH-CH=})(\text{CO})][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ ($\text{R} = \text{H}, t\text{Bu}$), **11-(O₃SCF₃)₂**.

INTRODUCTION

1,4-Benzoquinones (BQ) are an important class of compounds that play key roles in chemistry and biology. They are useful synthons in organic synthesis and building blocks for hormones, pigments, and other derivatives.^{1,2} Their potential as anticancer drugs and as central components of antibiotics has also been reported.¹

Quinonoid complexes of transition metals have been known since the late 1950s.³ However, the organometallic chemistry of hydroquinone–benzoquinone complexes has emerged only in the past 30 years, using soft donors such as phosphines and principally π -acceptors such as carbonyl, allyl, COD, COT, indenyl, cyclopentadienyl, and arene ligands.⁴ Hard N-donor ligands containing bipy and imine functions have been used also,⁵ but there is only one report on a complex containing simultaneously a benzoquinone and a scorpionate-type ligand,⁶

in spite of their wide use in organometallic chemistry as ancillary ligands. Important scorpionate ligands are those derived from 3,5-dimethylpyrazole such as the anionic tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate ($\text{Tp}^{\text{Me}2}$) or the neutral analogue tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ($\text{Tpm}^{\text{Me}2}$). Both ligands are versatile hard N-donor ligands that can coordinate in a mono-, bi-, or tridentate fashion to the metal center.⁷ Despite the similarity of the two ligands, $\text{Tp}^{\text{Me}2}$ has widespread use in organometallic and coordination chemistry; in contrast, the $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ ligand has received comparatively little attention. However, this ligand can act as more than a simple spectator in the course of the chemical reactions experienced by their compounds, because of the possibility of temporary changes in

Received: May 21, 2012

Published: July 13, 2012

Cite this: DOI: 10.1039/c0xx00000x

www.rsc.org/xxxxxx

ARTICLE TYPE

Hydrogenation of imines catalysed by ruthenium(II) complexes based on lutidine-derived CNC pincer ligands

Martín Hernández-Juárez,^a Mónica Vaquero,^b Eleuterio Álvarez,^b Verónica Salazar^{*a} and Andrés Suárez^{*b}Received (in XXX, XXX) Xth XXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXX 20XX
DOI: 10.1039/b000000x

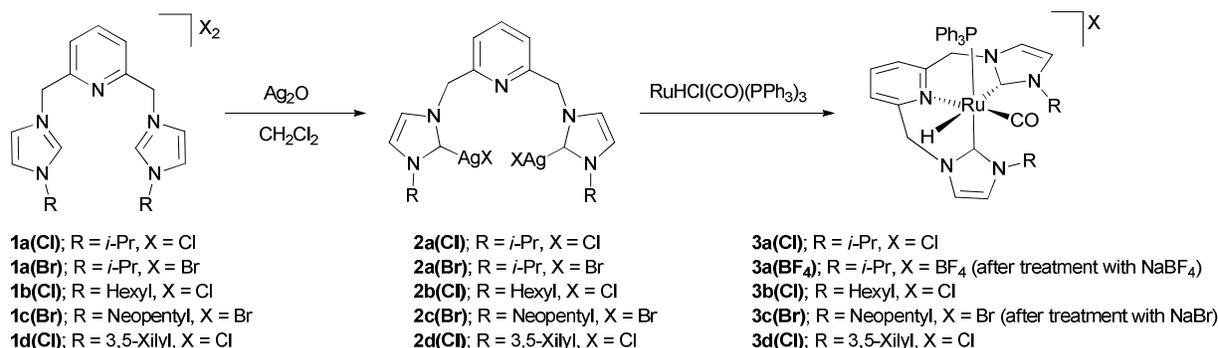
The preparation of new Ru(II) complexes incorporating *fac*-coordinated lutidine-derived CNC ligands is reported. These derivatives are selectively deprotonated by ^tBuOK at one of the methylene arms of the pincer, leading to catalytically active species in the hydrogenation of imines.

Lutidine-derived pincer complexes have become a prominent class of derivatives in organometallic chemistry.¹ In these complexes, pyridine dearomatisation occurs upon deprotonation of the acidic –CH₂– arms, leading to species that are capable of bond activation by a metal-ligand cooperative mechanism. With respect to the flanking donor groups of the pincer, attention has been largely paid to phosphorous derivatives of type PNX (P = phosphine, X = phosphine or hemilabile N-donor ligand). Of particular importance, group 8 (Ru, Fe) catalysts based on PNX ligands or their deprotonated analogues, have provided good levels of activity in the hydrogenation of a variety of polar functionalities, including ketones, esters, amides, ureas, formates, carbamates, and organic carbonates.² In addition, replacement of P-donors in PNX-Ru complexes by more electron-donating *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands have recently been reported. Thus, Ru pincer complexes incorporating CNN ligands with a hemilabile amine or pyridine fragment have been described.^{3,4} Some of these derivatives are active catalysts in the hydrogenation of non-activated esters, in some cases outperforming their phosphine counterparts.³ Alternatively, examples of ruthenium complexes of CNC ligands are scarce, and only derivatives of type Ru(CNC)(CO)ClH based on meridionally coordinated CNC ligands with 2,6-

diisopropylphenyl and mesityl wingtips have been reported.⁴

In this communication, we present the synthesis and structural characterisation of new Ru complexes **3** containing *fac*-coordinated bis-*N*-heterocyclic carbene CNC ligands. Furthermore, application of these complexes in the hydrogenation of various imines is reported.

Synthesis of new bis-imidazolium salts **1** have been effected by refluxing of acetonitrile or THF solutions of the corresponding 2,6-bis(halomethyl)pyridine and 1-substituted 1*H*-imidazole in a 1:2 ratio.⁵ Initial experiments directed to the synthesis of ruthenium complexes incorporating CNC ligands derived from **1** were performed by reaction of the imidazolium salt **1a(Br)** with different Ru precursors (RuHCl(PPh₃)₃, RuCl₂(PPh₃)₃, RuHCl(CO)(PPh₃)₃, RuH₂(CO)(PPh₃)₃) in the presence of base. This approach, however, leads to inseparable mixture of products, and an alternative procedure based on *N*-heterocyclic carbene transfer with Ag-NHC complexes was considered.⁶ Reaction of bis-imidazolium salts **1** with 1 equiv of Ag₂O in CH₂Cl₂ at room temperature results in the clean formation of bimetallic silver complexes **2** (Scheme 1).⁵ These derivatives were found adequate for CNC ligand transfer to RuHCl(CO)(PPh₃)₃. Thus, complexes **3a(Cl)** and **3b(Cl)** were conveniently prepared from the appropriate silver reagent **2** and RuHCl(CO)(PPh₃)₃ in THF at 55 °C. Similarly, complexes **3a(BF₄)** and **3c(Br)** were synthesised by reaction of the corresponding bromide derivatives **2a(Br)** and **2c(Br)** with RuHCl(CO)(PPh₃)₃ followed by treatment with NaBF₄ and NaBr, respectively. Finally, synthesis of 3,5-xilyl-substituted **3d(Cl)** was more conveniently carried out in CH₂Cl₂ at room temperature.

Scheme 1 Synthesis of silver (**2a-2d**) and ruthenium (**3a-3d**) complexes of CNC ligands.

65

Carbonyl–carbonyl and carbonyl– π interactions as directing motifs in the supramolecular structure of carbonyl–(3-oxopenta-1,4-diene-1,5-diyl)[tris(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl- κ N²)-methane]iridium(III) trifluoromethanesulfonate

Martín Hernández-Juárez,^a Verónica Salazar-Pereda,^a
Itzia I. Padilla-Martínez^{b*} and Efrén V. García-Báez^b

^aCentro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, km. 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, CP 42184, Mexico, and ^bUnidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Instituto Politécnico Nacional, Avenida Acueducto s/n, Barrio La Laguna Ticomán, México DF 07340, Mexico

Correspondence e-mail: ipadillamar@ipn.mx

Received 8 August 2012

Accepted 30 October 2012

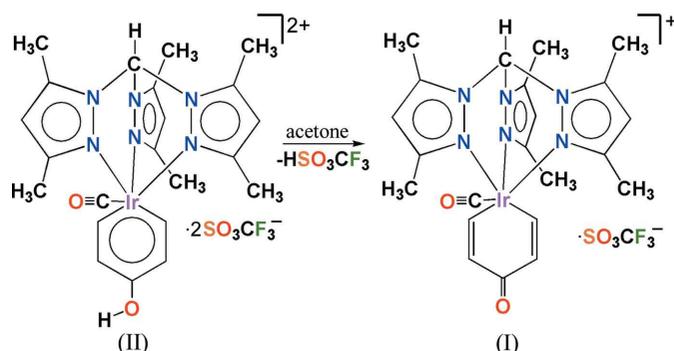
Online 24 November 2012

In the title complex salt, $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_6)(\text{CO})](\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})$, the Ir^{III} centre adopts a distorted octahedral geometry with a facial coordination of the tris(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-methane ligand. The C–C distances of the iridacycle are in agreement with its iridacyclohexa-2,5-dien-4-one nature, which presents a nonsymmetric boat-like conformation with the C–Ir–C vertex more bent than the C–C(=O)–C vertex. The supramolecular architecture is mainly directed by CO...CO and CO... π and $\text{Csp}^3\text{–H}\cdots\text{O}$ interactions, the arrangement of which depends on the anion.

Comment

Tris(pyrazolyl)methane (Tpm) is a versatile ligand that complexes with most metals (Bigmore *et al.*, 2005; Pettinari & Pettinari, 2005). Several of these complexes are potent catalysts for reactions such as olefin polymerization (Bigmore *et al.*, 2006), carbene transfer (Rodríguez *et al.*, 2006) and alkane oxidation (Silva *et al.*, 2008). The steric and isoelectronic properties of the Tpm ligand can be finely tuned by selecting appropriate substituents. This ligand is isosteric, isoelectronic and isolobal with the established anionic tris(pyrazolyl)borate (Tp), developed and termed the scorpionate ligand by Trofimenko (1993, 1996, 1999). In this paper, the novel complex carbonyl(3-oxopenta-1,4-diene-1,5-diyl)[tris(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl- κ N²)methane]iridium(III) trifluoromethanesulfonate, $[\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})(\text{Tpm}^{\text{Me}_2})(\text{CO})](\text{CF}_3\text{O}_3\text{S})$ [Tpm^{Me_2} = tris(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)methane], (I), has been pre-

pared and characterized by X-ray crystallography and ¹H and ¹³C NMR spectroscopic analyses.



Compound (I) was crystallized from an acetone solution of the dicationic complex $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=CH-C(OH)-CH=CH-})(\text{CO})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, (II) (Hernández-Juárez *et al.*, 2012), which loses one molecule of HSO_3CF_3 in solution to shift the equilibrium from the dicationic iridaphenol complex, (II), to the iridacyclohexa-2,5-dien-4-one complex, (I).

The solid-state structure of (I) has been determined at 298 K. This compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with one molecule in the asymmetric unit (Fig. 1 and Table 1). The Tpm^{Me_2} ligand is κ^3 -coordinated to the Ir^{III} centre. The Ir1–N12 apical bond length is 2.118 (5) Å, which is shorter than the average equatorial Ir1–N14/N16 bond length, probably due to the π -acceptor ability of the apical CO group which favours electronic release from atom N12. The average Ir1–C2/C6 bond length of 2.027 (8) Å is also shorter than the accepted average value for an Ir– Csp^2 σ bond of 2.07 (4) Å (Orpen *et al.*, 1995); this points to a relatively strong Ir–olefin bond. The short–long–long–short pattern for the C–C bonds of the iridacycle [C2=C3–C4(=O4)–C5=C6] is consistent with its iridacyclohexa-2,5-dien-4-one nature, compared with standard double $\text{Csp}^2=\text{Csp}^2$ and single $\text{Csp}^2\text{–CO}$ bonds of 1.34 and 1.478 Å, respectively (Allen *et al.*, 1995). The C2–Ir1–C6 angle is the smallest in the iridacycle and

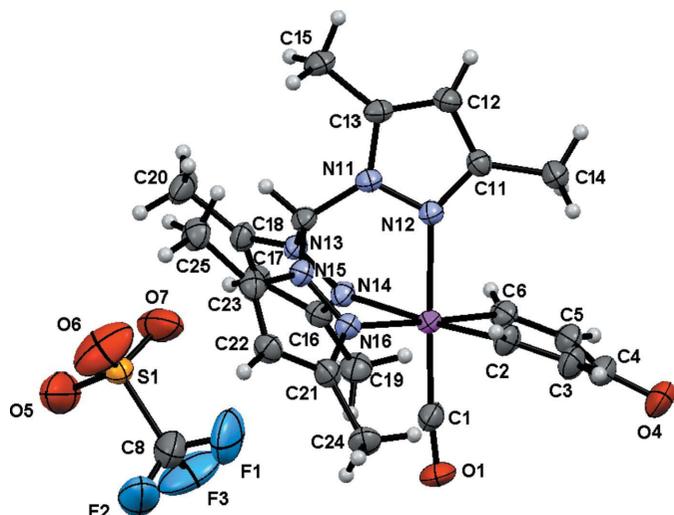


Figure 1
The components of (I), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

CONTENIDO

Resumen.....	I
Abstract.....	III
Resumen gráfico.....	V
Índice de compuestos.....	VII
Abreviaturas.....	XI
1 Introducción.	1
2 Generalidades	7
2.1 Benzoquinonas e hidroquinonas.....	8
2.2 Ligantes escorpionato.....	10
2.3 Ligantes donadores PR ₃ y CO.....	11
2.4 Carbenos y su clasificación.....	13
3 Antecedentes	16
3.1 Complejos organometálicos derivados de sustratos quinoides.....	17
3.2 Complejos organometálicos aromáticos.....	25
3.3 Anhídrido maleico y maleimidas, reactividad con complejos metálicos.....	26
3.4 Complejos organometálicos de rutenio, derivados de ligantes pincer.....	30
4 Objetivos generales	36
5 Objetivos específicos	38
6 Resultados y discusión de complejos de iridio con ligantes Tpm^{Me2} y Tp^{Me2} derivados de benzoquinonas	41
6.1 Complejos organometálicos de Ir(I)-Tpm ^{Me2} derivados de benzoquinonas.....	42
6.1.1 Síntesis de complejos del tipo [κ^2 -Tpm ^{Me2} Ir(2,3,4,5- η -2-R-1,4-benzoquinona)Cl].....	42
6.1.2 Caracterización del complejo [κ^2 -Tpm ^{Me2} Ir(2,3,5,6- η -(1,4-benzoquinona)Cl] (1a).....	42
6.1.3 Síntesis de complejos del tipo [κ^2 -Tpm ^{Me2} Ir(2,3,4,5- η -2-R-1,4-benzoquinona)Cl] cuando R = Cl, 1b ; Ph, 1c o ^t Bu, 1d	50
6.1.3.1 Difracción de rayos X de 1b	52
6.2 Complejos catiónicos de Ir(I) e Ir(III)-Tpm ^{Me2}	53
6.2.1 Síntesis del complejo catiónico de Ir(I) [κ^3 -Tpm ^{Me2} Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinona)][BF ₄] (2a-BF₄).....	53
6.2.1.1 Caracterización del complejo [κ^3 -Tpm ^{Me2} Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinona)][BF ₄] (2a-BF₄).....	54

6.2.2 Síntesis de complejos catiónicos de Ir(III) del tipo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-}(\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{O})\text{-CH}=\text{CH})\text{-CO})][\text{BF}_4]_2$	61
6.2.2.1 Síntesis del complejo 3a-BF₄	61
6.2.2.2 Caracterización del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,6\text{-}\eta\text{-}(\text{CH}=\text{CH}\text{-C}(\text{O})\text{-CH}=\text{CH}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (3a-BF₄).....	62
6.2.3 Síntesis de los complejos catiónicos de Ir(III) 3b-d-BF₄	67
6.2.3.1 Caracterización estructural de los complejos catiónicos de Ir(III) 3b-d-BF₄	68
6.3 Complejos Ir-BQ con el ligante aniónico Tp^{Me_2}	70
6.3.1 Síntesis del complejo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ (4).....	70
6.3.1.1 Caracterización del complejo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ (4).....	71
6.3.2 Síntesis de los complejos 5a, 5b $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{O})\text{-CH}=\text{CH})\text{-CO}]$	72
7 Resultados y discusión de la reactividad de los complejos: 1a con bases de Lewis y ácidos de Brønsted y 3a,d-BF₄ con ácidos de Brønsted	74
7.1 Reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (1a) con PR_3	75
7.1.1 Estructura de los complejos $[(\text{PR}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$	77
7.2 Reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (1a) con CO.....	81
7.3 Reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (1a) con HBF_4	88
7.4 Reactividad de complejos del tipo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-}2\text{-R-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ con ácidos.....	91
8 Resultados y discusión de complejos de Ir-heterociclopentendiona	94
8.1 Síntesis de complejos del tipo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-alqueno})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$	95
8.1.1 Síntesis y caracterización del complejo neutro de Ir(I) $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (14).....	95
8.1.2 Síntesis del complejo neutro de Ir(I) $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (15).....	99
8.2 Síntesis de complejos catiónicos de Ir(III) del tipo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}\text{-C}(\text{O})\text{-E}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (E = $\text{N-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (16-BF₄), E = O (17-BF₄)).....	100
8.2.1 Síntesis y caracterización del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}\text{-C}(\text{O})\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (16-BF₄).....	100
8.2.2 Síntesis del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}\text{-C}(\text{O})\text{-O}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (17-BF₄).....	102

8.3 Reactividad de complejos del tipo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-alqueno})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ frente alquinos.....	104
8.3.1 Síntesis y caracterización del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenilmaleimida})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ (18).....	104
8.3.2 Síntesis y caracterización del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ (19).....	107
8.3.3 Síntesis y caracterización del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenilmaleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-difenilacetileno})\text{Cl}]$ (20).....	108
9 Resultados y discusión de complejos de rutenio derivados de ligantes pincer	110
9.1 Síntesis de sales de imidazolio.....	111
9.1.1 Caracterización de sales de imidazolio.....	111
9.2 Síntesis de carbenos de plata del tipo $[\text{CNC}][\text{AgX}]_2$ (22X).....	113
9.2.1 Caracterización de carbenos de plata $[\text{CNC}][\text{AgX}]_2$ (22X).....	114
9.3 Síntesis de complejos de Rutenio con ligantes CNC con coordinación <i>fac</i> , del tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{X}]$ (23-X).....	117
9.3.1 Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{Pr-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (23a-Cl)....	119
9.3.2 Caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{X}]$ (23 ; X = Cl, Br ó BF ₄).....	122
9.4 Síntesis de complejos de rutenio con ligantes CNC con coordinación <i>mer</i> , del tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})(\text{CO})\text{HCl}]$	123
9.4.1 Caracterización de los complejos Ru-CNC(<i>mer</i>) (24d y 24e).....	124
9.4.2. Reactividad de los complejos Ru-CNC(<i>mer</i>) (24d y 24e).....	127
9.5 Desprotonación de los complejos 23a-Cl y 23d-Cl	130
9.6 Reacciones de hidrogenación catalíticas.....	131
9.6.1 Mecanismo propuesto para las reacciones de hidrogenación catalítica.....	135
10 Parte experimental	136
11 Conclusiones	193
12 Bibliografía	196
13 Apéndice	204

Resumen.

En el presente trabajo doctoral, se reporta la síntesis, caracterización estructural y reactividad de complejos de iridio con ligantes quinona (1,4-benzoquinona, 2-Cl-1,4-benzoquinona, 2-Ph-1,4-benzoquinona y 2-^tBu-1,4-benzoquinona), alquenos electrofílicos (anhídrido maleico y *p*-NO₂-fenil-maleimida) y ligantes de tipo escorpionato (Tpm^{Me2} y Tp^{Me2}), así como complejos de rutenio que incorporan ligantes de tipo pincer y aplicaciones en catálisis.

En primera instancia, se presenta la síntesis de complejos neutros del tipo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}2\text{-R-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (R = H, **a**; Cl, **b**; Ph, **c**; ^tBu, **d**) **1a-d**, a partir del complejo dimérico de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ con la adición de la respectiva quinona y el ligante Tpm^{Me2}. El posterior tratamiento de los complejos **1a-d** con Ag[BF₄], genera el respectivo producto cinético $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ **2a-BF₄**, y las correspondientes especies termodinámicas, de tipo iridaciclohexa-2,5-dien-3-onas $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-}(\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{O})\text{-CH}=\text{CH}\text{-})\text{CO})][\text{BF}_4]$ (R = H, **a**; Cl, **b**; Ph, **c**; ^tBu, **d**), **3a-d-BF₄**. El uso del ligante Tp^{Me2}, con la 2-R-1,4-benzoquinona (R = H, **a**; Cl, **b**) conlleva a la formación del complejo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me2}}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ **4**, y los productos termodinámicos $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me2}}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-}(\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{O})\text{-CH}=\text{CH}\text{-})\text{CO})]$ (R = H, **a**; Cl, **b**) **5a-b**. La reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ **1a** frente a diferentes fosfinas, produce la sustitución del ligante Tpm^{Me2} obteniendo los complejos $[(\text{PR}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ (PR₃ = Ph₃, **6**; Me₂Ph, **7**; Me₃, **8**); cuando se emplea la fosfina bidentada DPPE (1,2-bis(difenilfosfino)etano) se produce el dímero $[(\mu\text{-}(1,2\text{-bis(difenilfosfino)etano}))\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]_2$ **9**. El compuesto $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})(\text{CO})][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ **10-[Ir(CO)₂Cl₂]**, procede de una reacción de desproporción del complejo **1a** con CO. El tratamiento de **1a** con HBF₄, conlleva al intermediario monoprotonado $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(2\text{-}6\text{-}\eta\text{-semiquinona})\text{Cl}][\text{BF}_4]$ **11-BF₄**, dando paso a la formación de la especie hidroquinona $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(1\text{-}6\text{-}\eta\text{-hidroquinona})\text{Cl}][\text{BF}_4]_2$ **12-[BF₄]₂**. Del mismo modo, cuando se lleva a cabo el tratamiento con medio ácido de las iridaciclohexadienonas **3a,d-BF₄**, se produce la formación del respectivo iridafenol $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{OH})=\text{CH}\text{-CH}=\text{CH})\text{CO}][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ (R = H, **a**; ^tBu, **d**) **13a,d-[SO₃CF₃]₂**. Por otro lado los complejos $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me2}}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-alqueno})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (alqueno = *p*-NO₂-fenilmaleimida, **14**; anhídrido maleico, **15**) fueron preparados a partir del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$, los

complejos **14** y **15** con la adición de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ producen la descarbonilación del sustrato orgánico, conduciendo a la formación de los complejos catiónicos $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{-}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ **16** y $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ **17**. Los complejos **14** y **15** frente a alquinos como el 3-hexino y difenilacetileno producen la sustitución del coe obteniendo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ **18**, $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}anhídrido\text{ maleico})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ **19** y $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-}difenilacetileno)\text{Cl}]$ **20**.

Por otra parte, se reportó la síntesis de sales de imidazolio [2,6-bis((3-R-imidazol-1-il)metil)piridina][X_2] (R = ⁱPr, **a**; hexilo, **b**; xililo, **d**; mesitilo, **e**) (X = halogenuro) **21a-e-X**, que en presencia de Ag_2O producen los respectivos carbenos de plata $[\text{R-Im}_2\text{py}][\text{AgX}]_2$ (R- Im_2py = 2,6-bis((3-R-imidazol)metil)piridina, R = ⁱPr, **a**; hexilo, **b**; neopentilo, **c**; xililo, **d**; mesitilo, **e**) **22a-e-X**. Cuando se hacen reaccionar los carbenos **22a-d-X**, con el complejo de rutenio $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{PPh}_3]_3$, se obtienen los correspondientes complejos de rutenio-*fac*CNC $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{X}]$ (R- Im_2py = 2,6-bis((3-R-imidazol)metil)piridina, R = ⁱPr, **a**; hexilo, **b**; neopentilo, **c**; xililo, **d**; X = halogenuro o anión no coordinante) **23a-d-X**. Cuando los carbenos **22d,e-Cl** se hacen reaccionar con el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{PPh}_3]_3$, producen la formación de los complejos rutenio-*mer*CNC $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})(\text{CO})\text{HCl}]$ (R = xililo, **d**; mesitilo, **e**) **24d,e**. Los compuestos catiónicos $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})(\text{CO})\text{H}(\text{MeCN})][\text{Cl}]$ (R = xililo, **d**; mesitilo, **e**) **25d,e-Cl** fueron sintetizados a partir de **24d,e** en MeCN. Los complejos **23a,d-Cl** fueron desprotonados en presencia de K^tBuO , generando los complejos **26a,d-Cl**. Finalmente los complejos de rutenio **23a-d-X** (X = Cl o Br) y **24e** se evaluaron como catalizadores en reacciones de hidrogenación de cetonas e iminas.

Abstract.

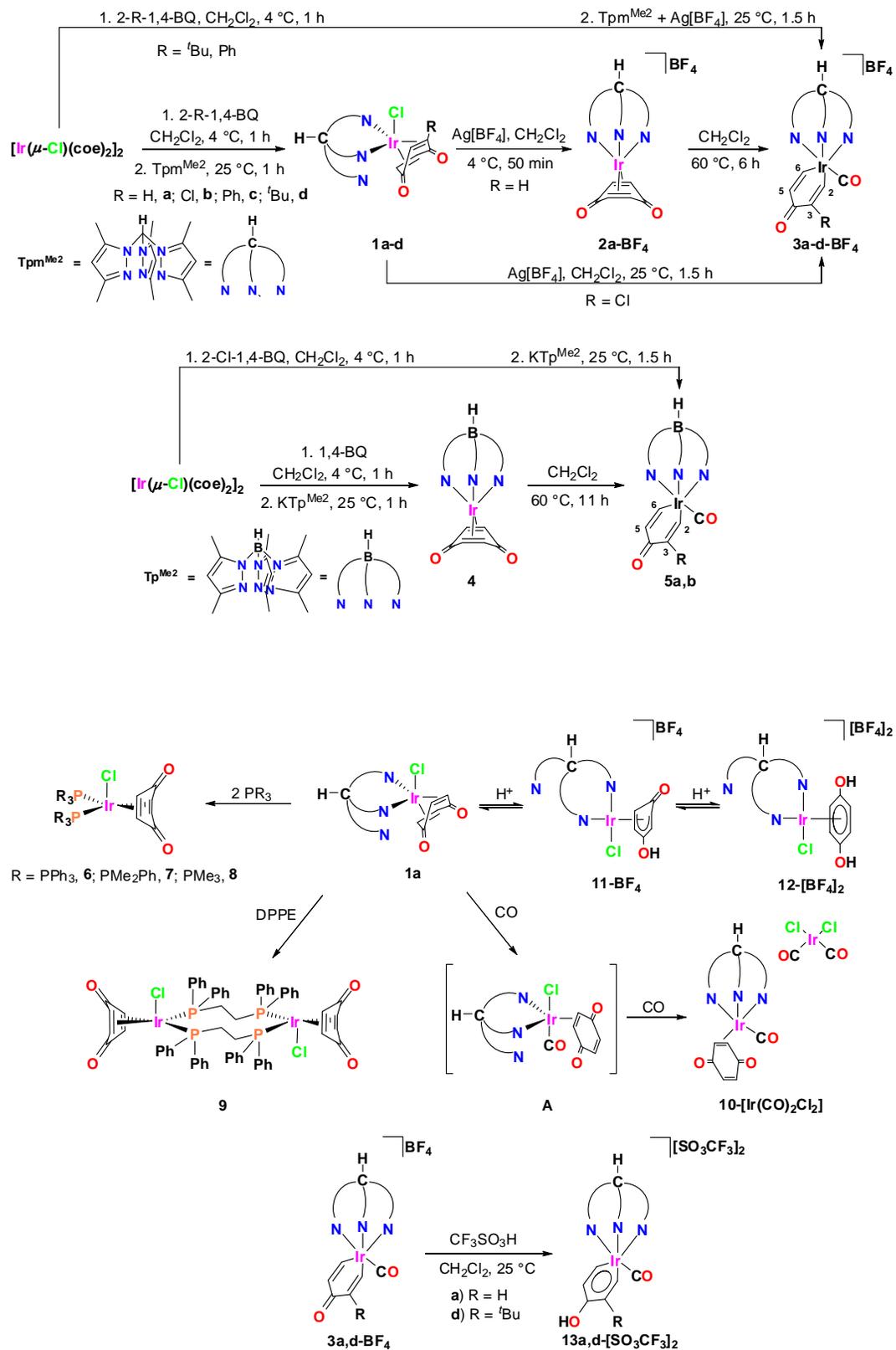
In this dissertation, the synthesis, structural characterization and reactivity of iridium complexes with quinone ligands (1,4-benzoquinone, 2-Cl-1,4-benzoquinone, 2-Ph-1,4-benzoquinone and 2-^tBu-1,4-benzoquinone), electrophilic alkenes (maleic anhydride and *p*-NO₂-phenyl-maleimide), and scorpionate ligands (Tp^{Me2} and Tp^{Me2}) are reported. Furthermore, some interesting ruthenium complexes incorporating pincer ligands and their catalysis applications are also reported.

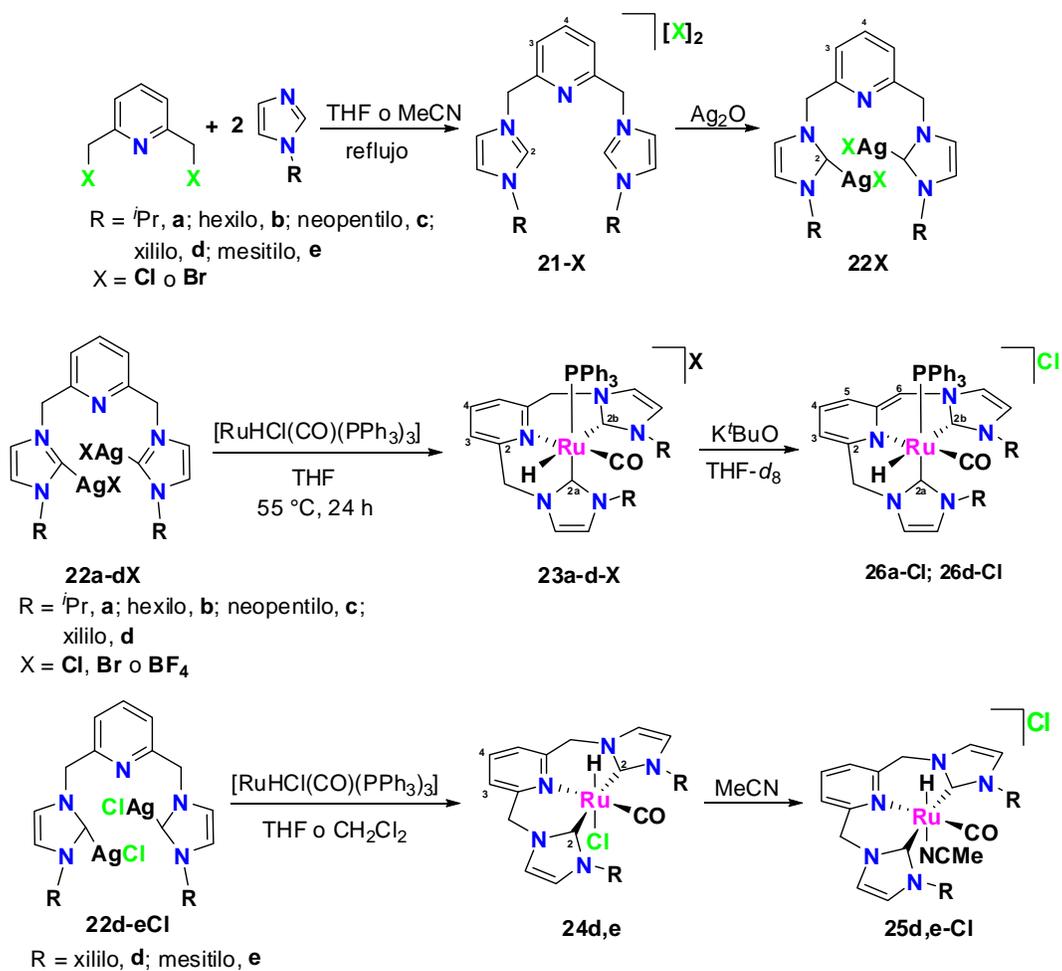
Regarding the iridium complexes, the neutral compounds [κ^2 -Tp^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -2-R-1,4-benzoquinone)Cl] (R = H, **a**; Cl, **b**; Ph, **c**; ^tBu, **d**) **1a-d**, have been prepared from the dimeric complex [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ with the respective quinone and Tp^{Me2} ligand. The subsequent treatment of **1a-d** complexes with Ag[BF₄], generates the respective kinetic product [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinone)][BF₄] **2a-BF₄**, and the corresponding thermodynamic iridacyclo-2,5-dien-3-ones species [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(1,6- η -(CH=C(R)-C(O)-CH=CH)-CO)][BF₄] (R = H, **a**; Cl, **b**; Ph, **c**; ^tBu, **d**), **3a-d-BF₄**. Meanwhile with the Tp^{Me2} ancillary ligand the κ^3 species were obtained [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinone)] **4** and [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(1,6- η -(CH=C(R)-C(O)-CH=CH)-CO)] (R = H, **a**; Cl, **b**) **5a-b**. The reactivity of complexes **1a** with different phosphines results in the substitution of the Tp^{Me2} ligand to obtain the complexes [(PR₃)₂Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinone)] (PR₃ = Ph₃, **6**; Me₂Ph, **7**; Me₃, **8**); when the bidentate DPPE (bis-diphenylphosphino)ethane) is used, the dimer complex [(μ -(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane))Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinone)Cl]₂ **9** was obtained. The compound [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(2,3- η -1,4-benzoquinone)(CO)][Ir(CO)₂Cl₂] **10-[Ir(CO)₂Cl₂]**, was synthesized from disproportionation reaction of **1a** with CO. Treatment of **1a** with HBF₄ led to the intermediacy [κ^2 -Tp^{Me2}Ir(2-6- η -semiquinone)Cl][BF₄] **11-BF₄**, which in turn leads to the isolation of hydroquinone [κ^2 -Tp^{Me2}Ir(1-6- η -hydroquinone)Cl][BF₄]₂ **12-[BF₄]₂**. The treatment of **3a,d-BF₄** with acid led to the dicationic iridaphenol complexes [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(1,5- η -CH=C(R)-C(OH)=CH-CH=)CO)][SO₃CF₃]₂ (R = H, **a**; ^tBu, **d**) **13a,d-[SO₃CF₃]₂**. Furthermore the complexes [κ^2 -Tp^{Me2}Ir(3,4- η -alkenyl)(1,2- η -coe)Cl] (alkenyl = *p*-NO₂-phenylmaleimide, **14**; maleic anhydride, **15**) were prepared from the dimer [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂. The addition of Ag[BF₄] to **14** and **15** led to the alkenyl decarbonylation, thus obtaining the cationic complexes [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(2,5- η -(C=C-C(O)-N(C₆H₄NO₂)-))(CO)][BF₄] **16** y [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(2,5- η -(C=C-C(O)-

O))(CO)][BF₄] **17**. The complexes [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -*p*-NO₂-phenylmaleimide)(3,4- η -3-hexyne)Cl] **18**, [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -maleic anhydride)(3,4- η -3-hexyne)Cl] **19** and [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -*p*-NO₂-phenylmaleimide)(1,2- η -diphenylacetylene)Cl] **20** were obtained from the substitution reactions of the *coe* with the respective alkyne, in **14** or **15**.

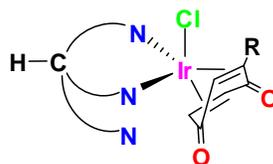
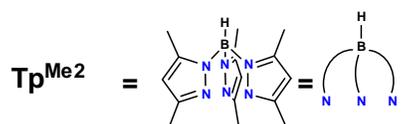
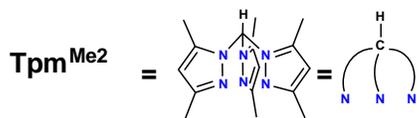
Moreover, the imidazolium salts are also informed [2,6-bis((3-R-imidazol-1-yl)methyl)pyridine][X₂] (R = *i*Pr, **a**; hexyl, **b**; xylyl, **d**; mesityl, **e**) (X = halide) **21a-e-X**, whose reaction with Ag₂O produced the respective silver carbenes [R-Im₂py][AgX]₂ (R-Im₂py = 2,6-bis((3-R-imidazole)methyl)pyridine, R = *i*Pr, **a**; hexyl, **b**; neopentyl, **c**; xylyl, **d**; mesityl, **e**) **22a-e-X**. When the **22a-d-X** carbenes reacted with the ruthenium complex [RuHCl(CO)PPh₃]₃ the corresponding ruthenium-*fac*CNC complexes [Ru(R-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [X] (R-Im₂py = 2,6-bis((3-R-imidazole)methyl)pyridine, R = *i*Pr, **a**; hexyl, **b**; neopentyl, **c**; xylyl, **d**; X = halide or noncoordinating anion) **23a-d-X** were obtained. For the case of **22d,e-Cl** carbenes with [RuHCl(CO)PPh₃]₃, the ruthenium-*mer*CNC complexes [Ru(R-Im₂Py)(CO)HCl] (R = xylyl, **d**; mesityl, **e**) **24d,e** were obtained. When **24d,e** complexes were dissolved in MeCN, the cationic species [Ru(R-Im₂Py)(CO)H(MeCN)] [Cl] (R = xylyl, **d**; mesityl, **e**) **25d,e-Cl** were observed in solution. The deprotonation of **23a,d-Cl** complexes was performed with K^tBuO leading to the **26a,d-Cl** species. Finally the **23a-d-X** (X = Cl or Br) and **24e** complexes were evaluated as catalysts in hydrogenation reactions of ketones and imines.

Resumen gráfico

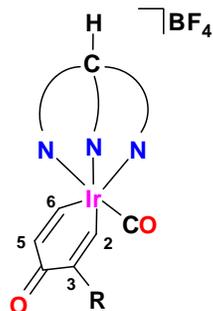
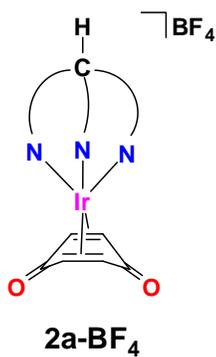




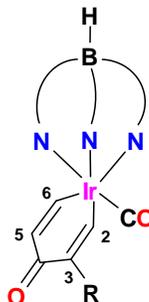
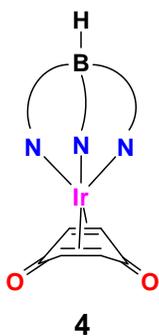
Índice de compuestos.



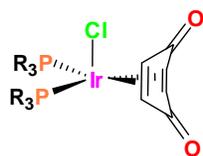
R
1a H
1b Cl
1c Ph
1d ^tBu



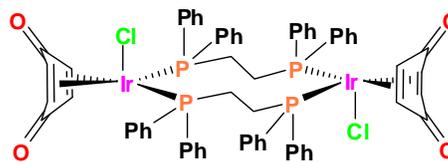
R
3a-BF₄ H
3b-BF₄ Cl
3c-BF₄ Ph
3d-BF₄ ^tBu



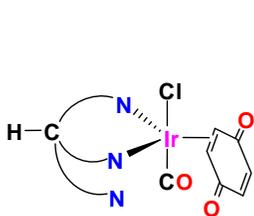
R
5a H
5b Cl



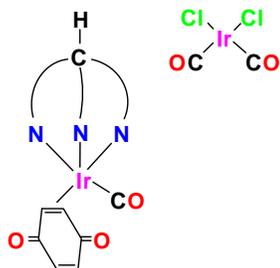
R
 6 PPh₃
 7 PPhMe₂
 8 PMe₃



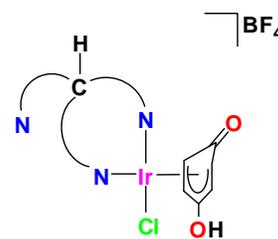
9



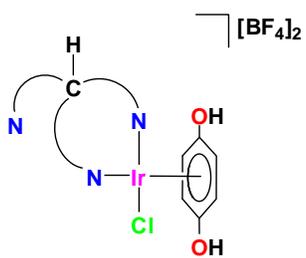
C



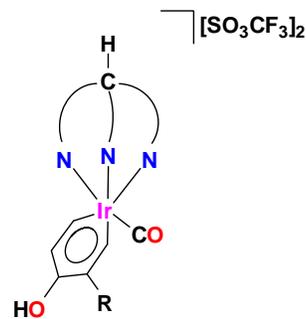
10-[Ir(CO)₂Cl₂]



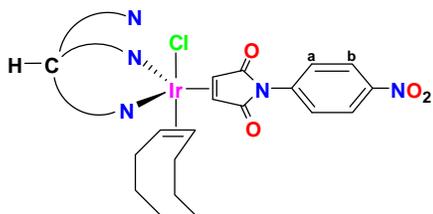
11-BF₄



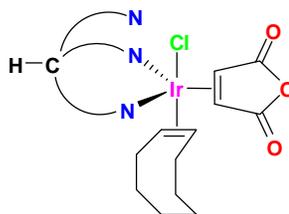
12-[BF₄]₂



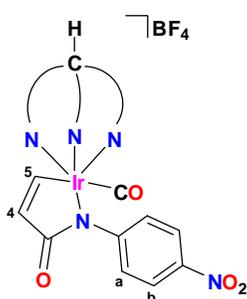
R
 13a-[SO₃CF₃]₂ H
 13d-[SO₃CF₃]₂ ^tBu



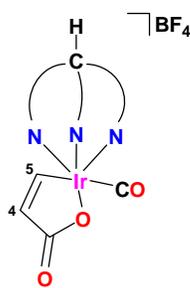
14



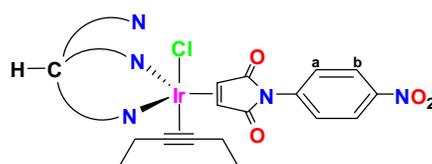
15



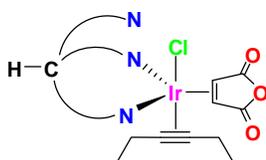
16-BF₄



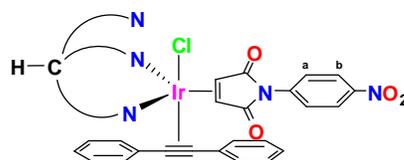
17-BF₄



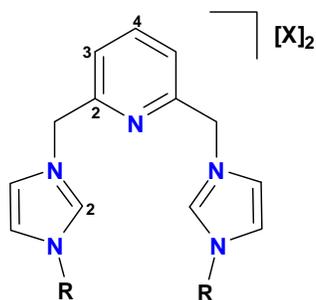
18



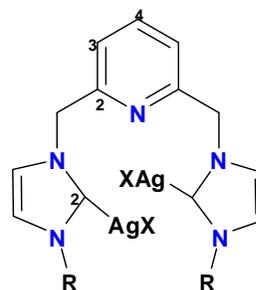
19



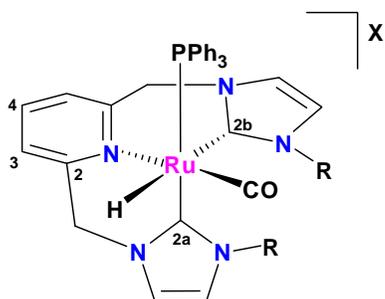
20



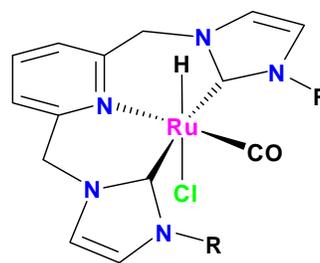
	R	X
21a-Cl	<i>i</i> Pr	Cl
21a-Br	<i>i</i> Pr	Br
21b-Cl	Hexilo	Cl
21d-Cl	Xililo	Cl
21e-Cl	Mesitilo	Cl



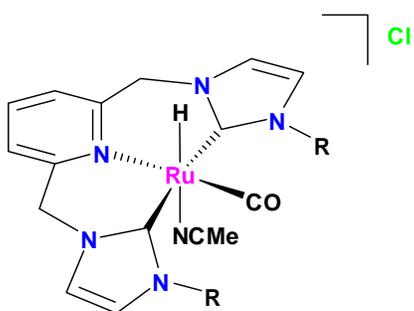
	R	X
22aCl	<i>i</i> Pr	Cl
22aBr	<i>i</i> Pr	Br
22cBr	Neopentilo	Br
22bCl	Hexilo	Cl
22dCl	Xililo	Cl
22eCl	Mesitilo	Cl



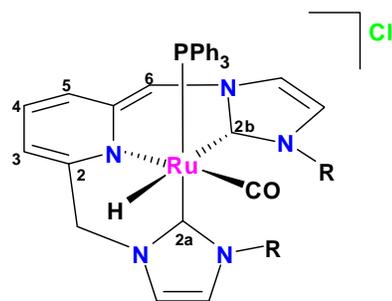
	R	X
23a-Cl	<i>i</i> Pr	Cl
23a-BF ₄	<i>i</i> Pr	Br
23b-Cl	Neopentilo	Br
23c-Br	Hexilo	Cl
23d-Cl	Xililo	Cl



	R
24d	Xililo
24e	Mesitilo



	R
25d-Cl	Xililo
25e-Cl	Mesitilo



	R
26a-Cl	<i>i</i> Pr
26d-Cl	Xililo

Abreviaturas y símbolos.

Å	Angström
°C	Grados Celsius
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de ^{31}P desacoplado de protón
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
$[\text{B}(\text{pz})_4]^-$	Tetrakis(1-pirazolil)borato
bpt	Bipirámide trigonal
bpy	2,2-bipiridina
BQ	Benzoquinona
Cg	Centroide
cm^{-1}	Centímetros recíprocos
CNC	Ligante de tipo pincer, con dos átomos de carbono y un átomo de nitrógeno enlazados a metal
CNN	Ligante de tipo pincer, con dos átomos de nitrógeno y un átomo de carbono enlazados a metal
CO	Ligante carbonilo
COD	Ciclooctadieno
coe	Cicloocteno
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
d	Doble
dd	Doble de dobles
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPPE	1,2-bis(difenilfosfino)etano
DQ	2,3,5,6-tetrametil-1,4-benzoquinona
dv	Doble virtual
h	Héptuple
HETCOR	Del inglés Heteronuclear Correlation
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Del inglés Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HQ	Hidroquinona
Hz	Hertz

ⁱ Pr	Grupo isopropilo
IR	Espectroscopía de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K	Kelvin
Kcal	Kilocaloría
L	Ligante
m	Múltiple
MHz	Mega hertz
NOE	Nuclear Overhauser Effect (por sus siglas en inglés)
ORTEP	Siglas en inglés de Oak Ridge Thermal Ellipsoids Plot
pbc	Pirámide de base cuadrada
Ph	Grupo fenilo
Pincer	Del inglés pinza
PMe ₂ Ph	Dimetilfenilfosfina
PMe ₃	Trimetilfosfina
PNP	Ligante de tipo pincer, con dos átomos de fósforo y un átomo de nitrógeno enlazados a metal
PPh ₃	Trifenilfosfina
ppm	Partes por millón
ppy	Fenilpiridina
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C desacoplado de protón
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
s	Simple
sa	Simple ancho
SQ	Semiquinona
S/C/B	Sustrato/catalizador/base
t	Triple
^t Bu	Grupo <i>ter</i> -butilo
THF	Tetrahidrofurano
Tp ^{Me2}	Hidrotris-(3,5-dimetilpirazolil)borato
Tpm ^{Me2}	Tris-(3,5-dimetilpirazolil)metano
tv	Triple virtual

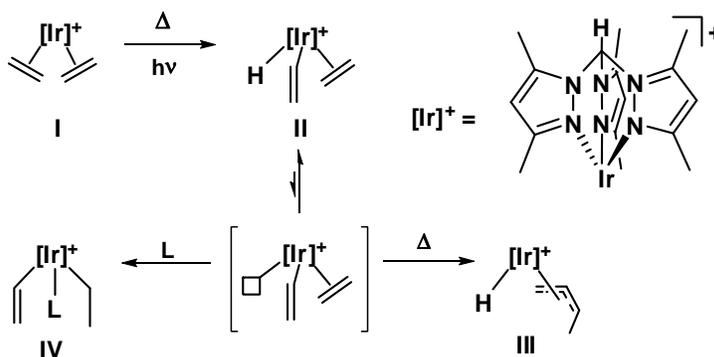
1 Introducción

1 Introducción.

Esta Tesis Doctoral se sitúa dentro del marco de una colaboración, desarrollada desde hace cinco años, entre el AAQ de la UAEH y la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI) del Instituto Politécnico Nacional (IPN).

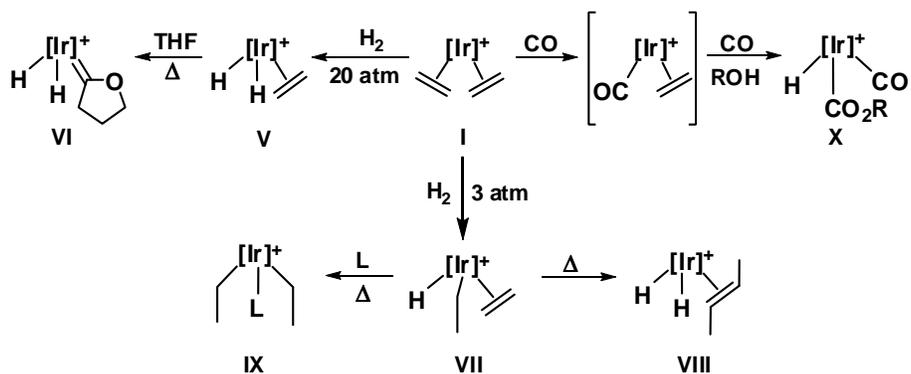
La línea de investigación se centra en el estudio de la reactividad de moléculas orgánicas con compuestos del tipo Tpm^{Me_2} (tris-(3,5-dimetilpirazolil)metano).¹ Los trabajos realizados con este sistema muestran cómo la presencia del ligante Tpm^{Me_2} induce a la formación de estructuras inusuales, promueve reacciones poco habituales y favorece los procesos de activación (rotura) de enlaces C-H.²

La reacción del ligante Tp^{Me_2} (hidrotris-(3,5-dimetilpirazolil)borato) con el dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ y etileno producen la formación del complejo de diolefínico $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$.² Cuando en lugar del ligante Tp^{Me_2} se utiliza el ligante neutro Tpm^{Me_2} , se forma el complejo catiónico *bis* etileno $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ (I). Ambas especies diolefínicas son isoestructurales, isoelectrónicas e isolobales. De la misma forma, este tipo de compuestos presentan la activación térmica o fotoquímica (60 °C) de un enlace C-H olefínico, para formar el derivado de Ir(III) hidruro-vinilo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (II), el cual actúa como intermediario de otros procesos subsiguientes de activación, entre los que destacan, por activación térmica, los complejos hidruro-alilo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(1,2,3\text{-}\eta\text{-CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3)]\text{PF}_6$ (III) y en presencia de bases de Lewis (L) los complejos etilo-vinilo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{IrL}(1\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{-CH}_3)(1\text{-}\eta\text{-CH}=\text{CH}_2)]\text{PF}_6$ (IV) (Esquema 1.1).³



Esquema 1.1. Activaciones C-H y C-C de complejos catiónicos de iridio.

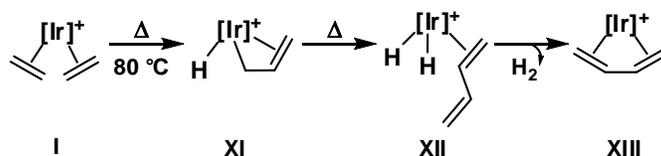
Se ha observado que la hidrogenación a 20 atm de presión del complejo *bis* etileno $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$, conduce a la formación del dihidruro $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}_2(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (V), el cual es capaz de activar una molécula de THF para formar el compuesto $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}_2(2\text{-}\eta\text{-C}(-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-}))]\text{PF}_6$ (VI). Sin embargo cuando el complejo de *bis* etileno se hidrogena a 3 atmósferas de presión se produce la especie $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}(1\text{-}\eta\text{-CH=CH}_2)(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$ (VII), el posterior tratamiento térmico conlleva a la especie dihidruro $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}_2(2,3\text{-}\eta\text{-C}_4\text{H}_8)]\text{PF}_6$ (VIII) o bien, en presencia de bases de Lewis y calor se genera el aducto de tipo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrL}(1\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ (IX). Por otra parte, cuando el complejo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$, se hace reaccionar con monóxido de carbono, se llevan a cabo reacciones de sustitución obteniendo las especies mono y dicarboniladas; observadas también para complejos de $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.⁴ En el caso de la especie dicarbonilada, en presencia de un exceso de alcohol conduce a la formación de una especie del tipo hidruro-metalcarboxilada $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}(\text{CO})(\text{CO}_2\text{R})]\text{PF}_6$ (X) (Esquema 1.2).



Esquema 1.2. Ejemplos de reactividad del complejo *bis*-etileno de iridio catiónico para la síntesis de compuestos estables de naturaleza catiónica.

A diferencia de la reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, se ha observado que la especie catiónica diolefínica $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,2\text{-}\eta\text{-C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ en ciclohexano a 80 °C, conlleva a la formación de una especie hidruro-butenilo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}(1,2,4\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})]\text{PF}_6$ (XI), dicha especie, mediante tratamiento térmico induce a un proceso de β -H eliminación obteniendo el complejo catiónico $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}_2(1,2\text{-}\eta\text{-CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2)]\text{PF}_6$ (XII), sin embargo la baja estabilidad de esta especie, genera la

pérdida de hidrógeno, dando paso al complejo del tipo butadieno [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,2,3,4- η -CH₂=CH-CH=CH₂)]PF₆ (XIII) (Esquema 1.3).

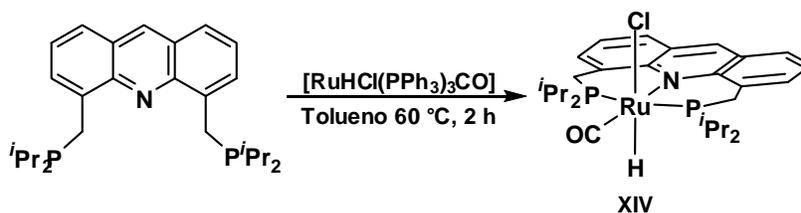


Esquema 1.3. Activaciones térmicas derivadas del complejo diolefínico catiónico Ir-Tpm^{Me2}.

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se llevó a cabo una estancia de investigación en el Departamento de Química Inorgánica (IIQ-CSIC-Cartuja) en Sevilla. En este periodo se trabajó en la línea de investigación sobre la síntesis de nuevos complejos de rutenio con ligantes de tipo pincer para su uso posterior en catálisis.

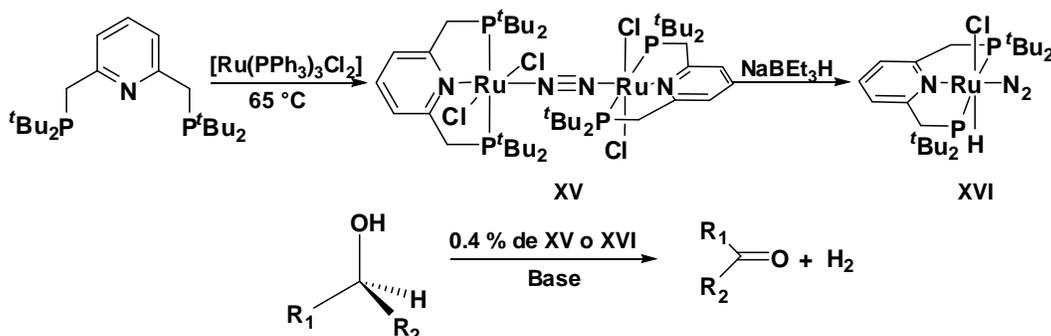
La estabilización de especies metálicas a partir del empleo de ligantes de tipo pincer ha sido de gran utilidad en el estudio de procesos elementales en la química organometálica, así como en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos.⁵ Por ejemplo, la química de los complejos de metales de transición con ligantes neutros de tipo PNP (fósforo-nitrógeno-fósforo) derivados de la 2,6-lutidina ha sido ampliamente estudiada.⁶

En particular, los complejos de rutenio que incorporan ligantes del tipo PNP son activos en un buen número de transformaciones catalíticas, por mencionar algunos ejemplos; Gunanathan y colaboradores⁷ han reportado la síntesis del complejo [Ru(PNP)H(CO)Cl] (XIV) (PNP = 4,5-bis((diisopropilfosfinometil)acridina) (Esquema 1.4), teniendo como aplicación el acoplamiento directo en deshidrogenación de alcoholes para llevar a cabo la formación de acetales o ésteres.



Esquema 1.4. Síntesis del complejo de Ru-PNP derivado de la acridina.

De forma simultanea Gibson⁸ y Milstein⁹ reportaron la reactividad del ligante tridentado PNP (2,6-bis(diterbutilfosfinometil)piridina) con el complejo [Ru(PPh₃)₃Cl₂] llevando a la formación del complejo dimérico [Ru(PNP)Cl₂(μ-N≡N)]₂ (XV) que en presencia de trietilborohidruro de sodio conduce a la formación de la especie dihidruro dinitrógeno [RuH(PNP)(N₂)Cl] (XVI), dichos complejos han demostrado ser buenos catalizadores para la deshidrogenación de alcoholes secundarios (Esquema 1.5).



Esquema 1.5. Síntesis de complejos de Ru-PNP y aplicación en catálisis.

Una modificación de interés sobre la estructura de este tipo de ligantes consiste en la sustitución de los fragmentos fosfina donadores por otros de tipo carbeno *N*-heterocíclico (Figura 1.1). Debido a la mayor capacidad donadora σ y a la menor sensibilidad frente al oxígeno de la especie carbénica, la sustitución de ligantes fosfina por otros de tipo carbeno *N*-heterocíclico conduce a la obtención de catalizadores más activos y robustos en diversos procesos catalíticos.¹⁰ Sin embargo, en comparación a los estudios efectuados con los ligantes PNP, la química de los ligantes pincer CNC (carbono-nitrógeno-carbono) que incorporan grupos carbeno se encuentra menos desarrollada.¹¹

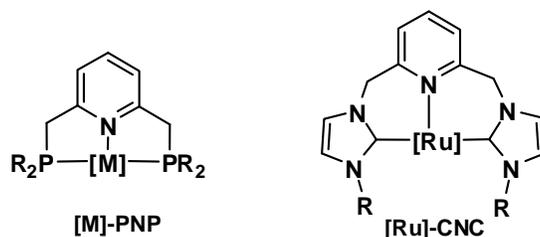


Figura 1.1. Estructura general de complejos con ligantes PNP y CNC.

Cabe mencionar que la síntesis de compuestos con ligantes pincer del tipo CNC, y metales de transición como Pd, Ni y Os han sido reportados.¹² Particularmente los derivados de Pd y Ni han probado su reactividad catalítica en reacciones de acoplamiento cruzado.

El presente trabajo está conformado por el estudio de la reactividad de benzoquinonas con diferentes sustituyentes en la posición 2 del anillo y la utilización de los ligantes Tpm^{Me_2} y Tp^{Me_2} . Así como la reactividad de los productos derivados de las benzoquinonas en presencia de sustratos como fosfinas, monóxido de carbono y ácidos de Brønsted. Posteriormente se discute la reactividad de alquenos electrofílicos como la *p*-NO₂-fenilmaleimida y anhídrido maleico, en complejos de iridio coordinados al ligante Tpm^{Me_2} y su reactividad con diversos alquinos. Por último se describe la síntesis de ligantes del tipo CNC derivados de sales de imidazolío, para la síntesis posterior y caracterización de nuevos complejos de rutenio (Ru-CNC), aunado de pruebas en reacciones de hidrogenación.

2 Generalidades

2 Generalidades.

2.1 Benzoquinonas e hidroquinonas.

Las benzoquinonas (BQ) son compuestos orgánicos con una estructura de diendiona cíclica conjugada, de las cuales es posible encontrar los dos isómeros geométricos (*o* y *p*-benzoquinona) (Figura 2.1).

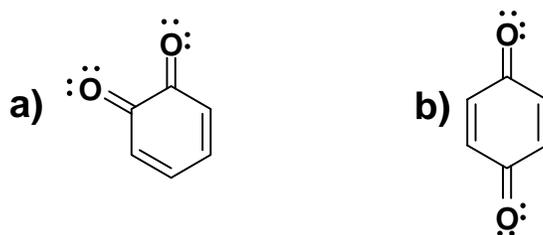
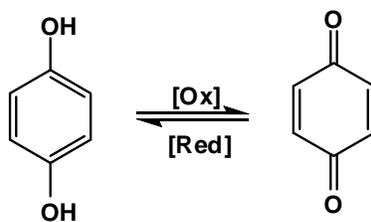


Figura 2.1. Isómeros *o* (a) y *p* (b) de las benzoquinonas

Las benzoquinonas están íntimamente relacionadas con las hidroquinonas (HQ) ya que, a partir de reacciones de óxido-reducción,¹³ es posible generar la desaromatización del anillo obteniendo la especie dicetónica (BQ) o bien restaurar la aromaticidad a partir de la BQ formando la HQ (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Equilibrio óxido-reducción de las especies quinonas.

Las hidroquinonas son compuestos orgánicos aromáticos constituidos por un anillo bencénico sustituido con dos grupos hidroxilo; pueden presentarse en la naturaleza como tres isómeros (Figura 2.2), cuya importancia de este tipo de compuestos reside en el punto de vista químico y biológico.¹⁴

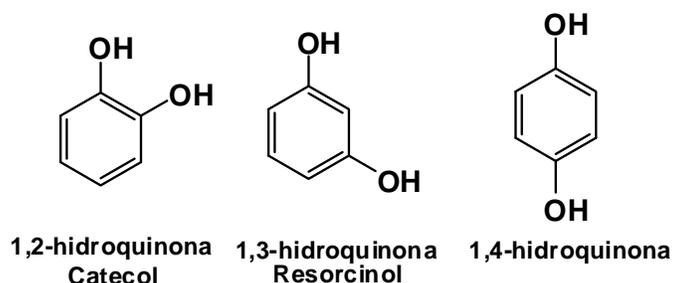
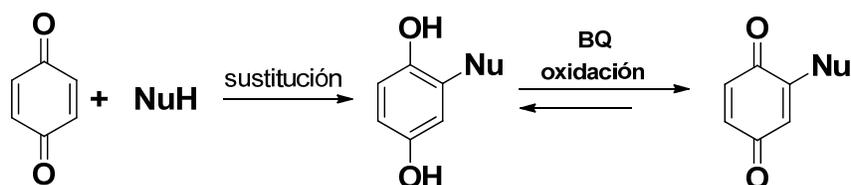


Figura 2.2. Isómeros *o*, *m* y *p* de la hidroquinona.

Las benzoquinonas han sido extensamente estudiadas como sustratos en síntesis orgánica,¹⁵ es posible encontrar en la bibliografía un gran número de compuestos derivados de reacciones de adiciones conjugadas, a partir de los cuales, se ha establecido que al hacer reaccionar la BQ con un sustrato nucleofílico, el mecanismo de reacción de ésta involucra procesos de sustitución y de oxidación. De tal manera que al hacer reaccionar un equivalente del nucleófilo en cuestión con la BQ, en primera instancia se observa la formación de la especie HQ monosustituida, la cual con un exceso de BQ como oxidante es posible obtener la derivada BQ monosustituida (Esquema 2.2).¹⁶



Esquema 2.2. Reactividad de la 1,4-BQ frente a sustratos nucleofílicos.

Debido a que las BQ poseen características electro-aceptoras, éstas se han utilizado en la síntesis de complejos de transferencia de carga y sales iónicas-radicalarias.¹⁷ Tanto las especies HQ como las BQ, se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza y pueden mostrar una gran variedad de propiedades biológicas (Figura 2.3),¹⁸ incluyendo actividad antitumoral,¹⁹ actividad inhibidora contra el VIH,²⁰ inmunomodulación,²¹ entre otras.

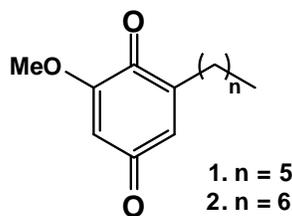


Figura 2.3. Compuesto antitumoral derivado de BQ.

Asimismo, los derivados de BQ e HQ son inhibidores efectivos en procesos de oxidación y extremadamente utilizados en la estabilización de derivados del petróleo.²² Como ejemplo se tiene el uso del 2,5-bis-metiltio-*p*-benzoquinona, que se utiliza como recubrimiento de poliuretano para la protección de superficies metálicas.²³ Los compuestos metal-carbonilo derivados de quinonas sulfuradas han sido ampliamente estudiados por sus propiedades electroquímicas.²⁴ Derivados de la 2-tio-5-amino-benzoquinona son usados como aditivos para prevenir la degradación de gasolinas y aceites lubricantes inhibiendo la polimerización.²⁵ Por otra parte se ha observado que la *t*-Bu-sulfinil-*p*-benzoquinona puede actuar como co-catalizador en reacciones catalizadas por complejos de paladio para mejorar los rendimientos de estereoselectividad.²⁶

2.2 Ligantes escorpionato.

La química de los ligantes de tipo escorpionato surge a partir de 1966 con Swiatoslaw Trofimenko, reportando una serie de ligantes derivados de poli(pirazolil)boratos de estructura general $[RR'B(pz^x)_2]^-$ (pz^x = pirazol-1-ilo; R, R' = H, alquilo, arilo, pz^x) (Figura 2.4).

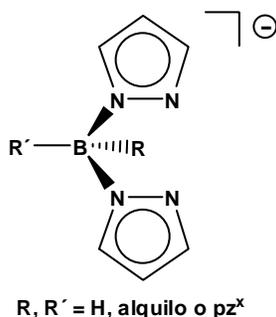


Figura 2.4. Estructura general del ligante polipirazolilborato.

Los ligantes de tipo escorpionato generalmente son considerados como ligantes espectadores, ya que usualmente no interfieren con el escenario de reacción, la

definición de escorpionatos, es debida a los diferentes modos de coordinación que pueden presentar hacia un centro metálico.

Este tipo de ligantes cuando se coordinan de forma κ^3 usualmente muestran un arreglo facial, ubicándose en una de las caras del poliedro ya sea para una bipirámide trigonal u octaédrica, mostrando para el ligante una simetría C_{3v} .

Es preciso mencionar que estos ligantes son muy versátiles, debido a que presentan modos de coordinación desde κ^0 (actuando como contraión),²⁷ hasta κ^4 , donde las situaciones derivadas de la tetradenticidad, se corresponden a ligantes Tp^X donde el grupo R contenido en X no contiene átomos donadores y se da por interacciones de tipo agóstico.²⁸

Dentro de la química de los ligantes escorpionatos, destaca el ligante el aniónico Tp^{Me2} (hidrotris-(3,5-dimetilpirazolil)borato) que es comparable isoelectrónicamente con el ligante Cp^* (pentametilciclopentadienilo), ya que ambos se comportan como ligantes donadores de 5 o 6 electrones para el modelo iónico o covalente, respectivamente.

De igual forma, el ligante Tp^{Me2} ha sido comparado química y estructuralmente con su análogo neutro, el ligante Tpm^{Me2} (tris(3,5-dimetilpirazolil)metano), teniendo como diferencia la sustitución del átomo de boro por un carbono, para generar una especie isoestructural e isoelectrónica al Tp^{Me2} , observando para ambos ligantes flexibilidades conformacionales semejantes. Por otra parte el ligante Tpm^{Me2} puede ser considerado análogo a los arenos C_6R_6 , siendo especies isoelectrónicas donadoras de 6 electrones.

A pesar de la similitud entre los ligantes Tp^{Me2} y Tpm^{Me2} , la química relativa a los ligantes tris-pirazolilmetano ha recibido considerablemente menor atención, que aun en los últimos años se ha observado con mayor frecuencia en la química de coordinación y organometálica.^{3,29}

2.3 Ligantes donadores PR_3 y CO.

Tanto las fosfinas como el monóxido de carbono, son los ligantes más usados en la química organometálica, debido a las diversas propiedades que presentan cada uno, siendo ligantes neutros donadores de dos electrones.

Las fosfinas, al igual que el NH_3 , presentan un par de electrones libre el cual puede ser donado al centro metálico, clasificados como aceptores π . Estos ligantes tienen como característica principal, la modificación sistemática de sus propiedades electrónicas y estéricas mediante la variación del grupo R, observándose para este tipo de ligantes, cuanto más electronegativo es el grupo R, sus características se asemejarán más al grupo carbonilo siendo posible la retrodonación.



Por otro lado, el grupo carbonilo es un ligante insaturado constituido por un enlace múltiple $\text{C}\equiv\text{O}$, considerado como un ligante blando, capaz de aceptar densidad electrónica de los orbitales $d\pi$. Las interacciones que pueden tener lugar entre un CO y un centro metálico son tres: de tipo sigma (CO-M), retrodonación π (M-CO) y enlace π (CO-M) siendo para ésta última la menos frecuente (Figura 2.5).

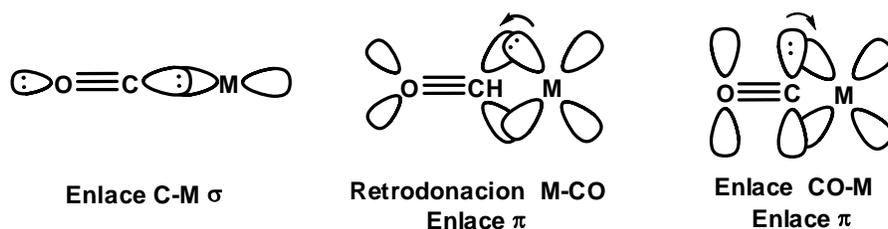


Figura 2.5. Interacciones de OM de carbonilo metálico.

El carbonilo es un excelente ligante aceptor π , ideal para estabilizar centros metálicos ricos en electrones con bajos estados de oxidación. El monóxido de carbono puede presentar tres tipos de coordinación, como ligante terminal (donador de 2 electrones), puente- μ^2 (donador de 2 electrones) o puente- μ^3 donador de 3 electrones (Figura 2.6).

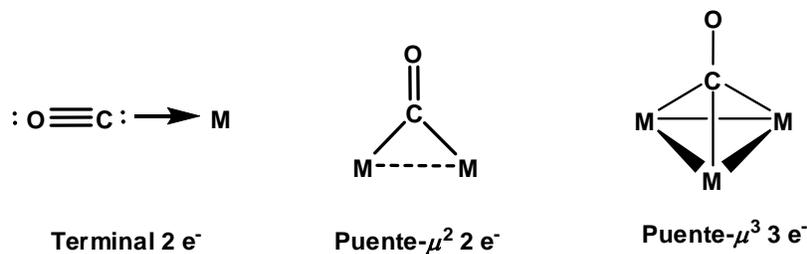


Figura 2.6. Modos de coordinación de un CO a centros metálicos.

La reactividad complejos organometálicos derivados de sistemas de iridio π -enlazados con ligantes de tipo quinoide frente a bases de Lewis como fosfinas o monóxido de carbono, no ha sido estudiada, sin embargo, hay que resaltar que existen reportes de complejos organometálicos de Pt con fosfinas de tipo $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_3(\text{Q})]$.³⁰ En este trabajo se explora la reactividad de la especie neutra $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ con diferentes fosfinas y CO.

2.4 Carbenos y su clasificación.

Por definición, un carbeno es aquella especie que contiene un átomo de carbono divalente, con un par de electrones libres. Por ejemplo, un carbeno libre como el $:\text{CH}_2$ puede presentar dos estados de espín, ya sea como singulete ($\uparrow\downarrow$) o bien como triplete ($\uparrow\uparrow$). En el caso del estado singulete, los electrones se encuentran apareados en un orbital sp^2 , por su parte el estado triplete presenta electrones desapareados ocupando cada uno un orbital p y un orbital sp^2 (figura 2.7). Las especies carbénicas suelen ser bastante inestables como carbenos libres. Sin embargo su inestabilidad (cinética y termodinámica) contribuye a la formación de enlaces con centros metálicos generando especies de estabilidad relativa.

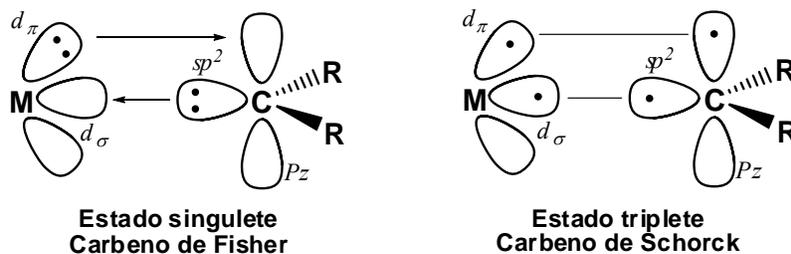


Figura 2.7. Formas singulete y triplete de una especie carbeno-Metal.

De acuerdo con las características de los carbenos metálicos ($\text{L}_n\text{M}=\text{CR}_2$), estos se pueden clasificar como carbenos de tipo Fisher³¹ y de tipo Schrock.³² Los carbenos de tipo Fisher, son de naturaleza electrofílica, donadores de dos electrones (derivados del estado singulete); estos se presentan en metales de bajo estado de oxidación como Mo(0), Fe(0), y que a su vez contengan ligantes aceptores π , donde los sustituyentes R en el carbono carbénico, son de tipo donadores π como -OMe o -NMe₂. Los carbenos de

tipo Schrock, son especies de naturaleza nucleofílica, donadores de cuatro electrones en el estado triplete, y que se encuentran comúnmente en metales de transición con estado de oxidación alto como Ta(V) y W(VI), donde los sustituyentes R son grupos alquilo o hidrógeno.

Dentro de la clasificación de los carbenos de tipo Fisher, es posible colocar a los carbenos *N*-heterocíclicos, derivados de imidazol (a), pirazol (b) o triazol (c) (Figura 2.8).

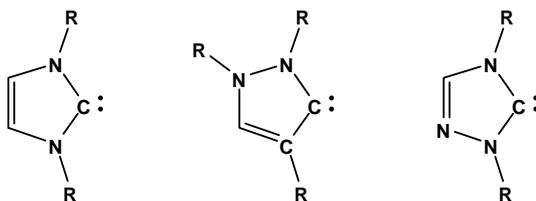


Figura 2.8. Carbenos *N*-heterocíclicos derivados de (a) imidazol, (b) pirazol y (c) triazol.

Se ha observado que la mayoría de los carbenos terminales se comportan como ligantes espectadores; y reaccionan en procesos típicos generando la ruptura del enlace $M=C$, mientras que los carbenos *N*-heterocíclicos³³ han demostrado ser más estables, a pesar de actuar como ligantes espectadores. Aunado a esto, los carbenos *N*-heterocíclicos han sido de gran relevancia ya que, al igual que las fosfinas, pueden ser electrónicamente y estéricamente modificables, generando especies metálicas con una amplia aplicación en reacciones catalíticas, entre las cuales se encuentran acoplamiento de Heck y Suzuki, aminación de arilos, hidrosilación, hidrogenación y metátesis de olefinas, entre otros.

En 1991 Arduengo y colaboradores reportaron la síntesis y estructura del primer carbene cristalino, mediante la desprotonación del cloruro del 1,3-di-adamantimidazol en THF con hidruro de sodio.³⁴ Esta aportación a la química de los carbenos *N*-heterocíclicos fue un gran éxito debido, entre otras cosas, a que este tipo de compuestos pueden ser fragmentos iniciadores para la construcción de bloques de una gran variedad de compuestos de coordinación,^{33a} teniendo algunas incursiones en el campo de la medicina.³⁵

De acuerdo con reportes bibliográficos, la química de los carbenos es muy extensa, sin embargo el método sintético más común para la generación de especies del tipo metal-

carbeno, consiste en la generación del carbeno libre mediante la desprotonación *in-situ* de una sal de imidazolio, o bien mediante reacciones de transmetalación.³⁶

La modificación de los carbenos *N*-heterocíclicos, condujo a la síntesis de los recientes ligantes de tipo pincer (del inglés pinza), los cuales como su nombre lo indica, son especies quelatantes, capaces de coordinarse de forma tridentada, a un centro metálico a través de diferentes átomos donadores como P, O, N, S o C (Figura 2.9).

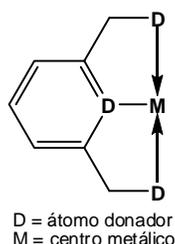


Figura 2.9. Coordinación de un ligante pincer al centro metálico.

En 1976 Moulton y Shaw sintetizaron el primer ligante de tipo pincer, para entonces, este ligante y sus respectivos complejos únicamente representaban novedosos derivados de difosfinas,³⁷ una década más tarde este tipo de ligantes fueron retomados por Lappert³⁸ quien describe los primeros complejos carbénicos *N*-heterocíclicos funcionalizados.

En los últimos años, el desarrollo de la química de compuestos que contienen ligantes pincer ha tenido un gran avance, pasando de ser especies sintetizadas únicamente por su interés estructural, a formar parte de una gama de compuestos con diversas aplicaciones como: moléculas iniciadoras de bloques en química medicinal, moléculas de interés en procesos de autoensamblado y particularmente en el uso en procesos catalíticos, ya sea como precursores de catalizadores o bien como materiales dendriméricos.³⁹ Cabe resaltar que entre los metales más usados para este tipo de compuestos se encuentran Ag, Cu, Fe, Co, Rh, Pd, Ni y Ru.¹¹

3 Antecedentes

3 Antecedentes.

3.1 Complejos organometálicos derivados de sustratos quinoides.

A partir de la síntesis del complejo $[\text{Fe}(\eta^4\text{-DQ})(\text{CO})_3]$ (duroquinona, DQ = 2,3,5,6-tetrametil-1,4-benzoquinona) realizada por Sternberg y colaboradores en 1958,⁴⁰ la química de coordinación de ligantes de tipo quinoide (quinoide hace referencia a compuestos derivados de hidroquinona o bien benzoquinona) con metales de transición resultó de gran interés debido a la gran importancia que presenta la benzoquinona en procesos de transferencia de electrones y protones (Figura 3.1).

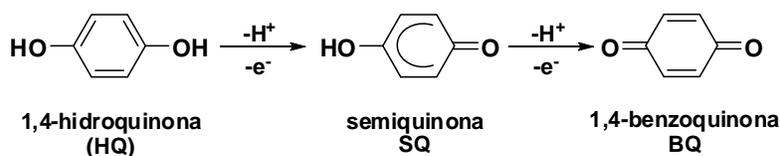
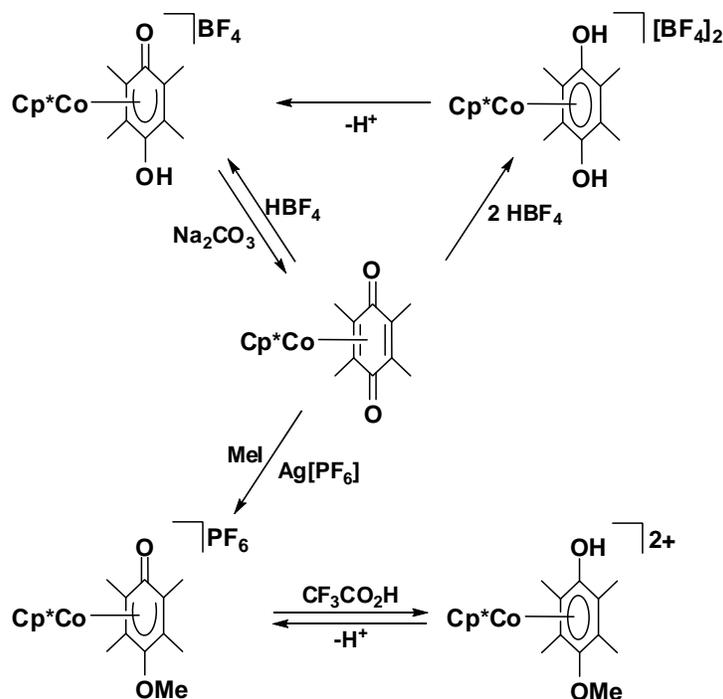


Figura 3.1. Proceso de transferencia electrón protón de la hidroquinona.

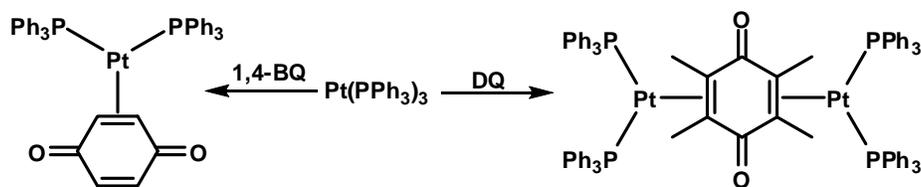
La importancia de la DQ se debe a la gran cantidad de complejos sintetizados, como aquellos derivados de especies metálicas π -enlazadas de complejos neutros del tipo $[\text{M}(\eta^4\text{-DQ})(\eta^5\text{-Cp})]$ $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$,⁴¹ donde dichas especies de 18 electrones están estabilizadas por la presencia del ligante aniónico Cp. Cuando se hace reaccionar la especie Ni-COD se observa la formación de la especie neutra $[\text{Ni}(\eta^4\text{-DQ})(\eta^4\text{-COD})]$.^{41d} Por otra parte, a diferencia de los compuestos obtenidos del ligante aniónico Cp y el ligante neutro COD, Valderrama y colaboradores⁴² observaron la formación del complejo catiónico $[\text{Rh}(\eta^4\text{-DQ})(\eta^6\text{-areno})][\text{PF}_6]$ como un derivado de la sustitución de arenos.

Fairhurst y colaboradores⁴³ reportaron la preparación del complejo $[\text{Co}(\text{Cp}^*)(\text{DQ})]$ que experimenta la mono y di-protonación de la DQ, obteniendo los correspondientes aductos catiónicos $[\text{Co}(\text{Cp}^*)(\text{SDQ})][\text{BF}_4]$ y $[\text{Co}(\text{Cp}^*)(\text{HDQ})][\text{BF}_4]_2$. De igual forma, cuando se hace reaccionar el complejo $[\text{Co}(\text{Cp}^*)(\text{DQ})]$ con MeI y $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ se produce la metilación del grupo carbonilo, siendo posible observar la especie aromática en medio ácido (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Reactividad del complejo $[\text{Co}(\text{Cp}^*)(\eta^4\text{-DQ})]$.

Cenini y colaboradores,^{30a} reportaron una serie de compuestos de bis(difenilfosfina)platino(0) con ligantes quinoides, observando que las características del producto de reacción dependía de la sustitución del sustrato quinoides, ya que cuando se hace reaccionar el complejo $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3]$ con la 1,4-benzoquinona, se observaba la formación del complejo $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(2,3-\eta\text{-}1,4\text{-BQ})]$; sin embargo, cuando se utiliza como sustrato quinoides a la DQ, el producto de reacción corresponde a la especie bimetalica $[(\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3)_2(\text{DQ})]$ (Esquema 3.2). En este caso la DQ actúa como puente hacia los dos centros metálicos. Respecto del complejo $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(2,3-\eta\text{-}1,4\text{-BQ})]$, éste exhibió en solución la equivalencia del fragmento olefinico, debido a un rápido intercambio del enlace doble coordinado al metal. La estructura en el estado sólido del complejo $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(2,3-\eta\text{-}1,4\text{-BQ})]$ fue confirmada,^{30b} presentado una geometría trigonal distorsionada con una coordinación η^2 de la BQ.



Esquema 3.2. Derivados bis(difenilfosfina) Pt(0) con ligantes quinoides.

Posteriormente Chetcuti y colaboradores,^{30c} reportaron la formación de una serie de complejos derivados de la 1,4-benzoquinona, con la especie diolefínica [Pt(C₂H₄)₂(P(C₆H₁₁)₃)], generando la pérdida de una molécula de etileno, obteniendo una coordinación η^2 de la BQ. Más tarde, este grupo de investigación observó que, a partir del complejo [Pt(COD)₂] en presencia de quinonas, se produce la sustitución del ligante COD con la coordinación η^4 de la BQ al centro metálico, obteniendo al complejo neutro [Pt(η^4 -2,6-di-^tBu-BQ)(COD)].⁴⁴ Del mismo modo, los complejos de paladio derivados de ligantes neutros COD⁴⁵ y nitrogenados⁴⁶ con benzoquinonas han sido reportados.

En 1996 Sweigar y colaboradores⁴⁷ reportan el primer complejo estable carbonilo-manganeso-hidroquinona y carbonilo-manganeso-catecol, los cuales fueron sintetizados mediante una reacción de sustitución del areno de la especie [Mn(η^6 -acenafteno)(CO)₃]BF₄ obteniendo la especie del tipo [Mn(η^6 -HQ)(CO)₃]BF₄, y proponiendo la desprotonación de la hidroquinona coordinada al centro metálico.

Posteriormente, en el 2002, Sweigar⁴⁸ reportó la síntesis del complejo análogo derivado del resorcinol, confirmando la existencia de un equilibrio entre las especies hidroquinona-semiquinona-benzoquinona (Figura 3.2), las cuales pueden ser favorecidas dependiendo del medio en el que se encuentren. La desprotonación de las especies Mn-HQ están acompañadas por la transferencia electrónica al metal, con lo cual, este proceso puede ser considerado como una desprotonación/oxidación de la especie quinoides y la reducción del fragmento metálico coordinado.

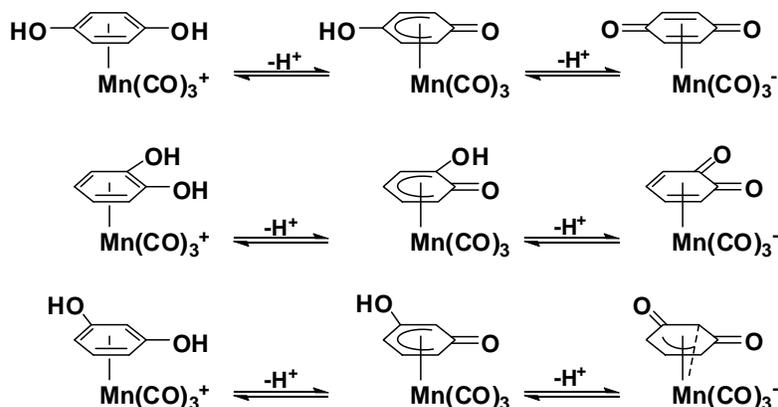
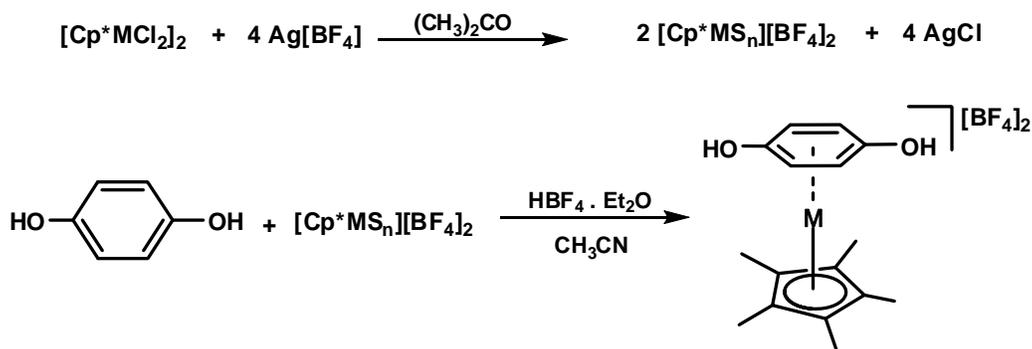


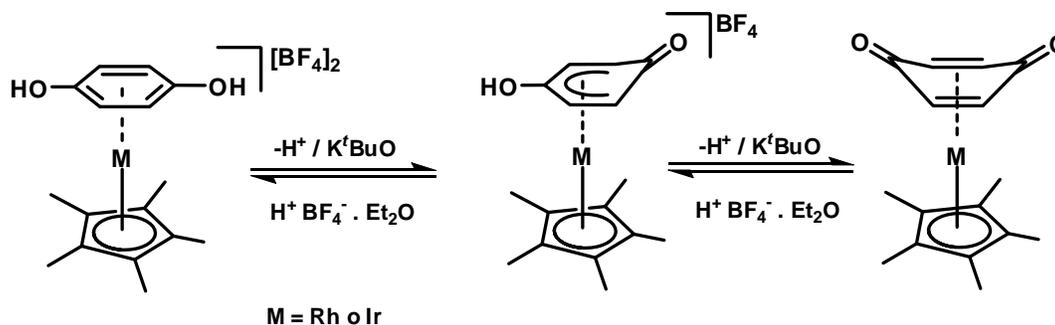
Figura 3.2. Equilibrio entre las especies HQ-, SQ-, BQ- de tricarbonylmanganeso.

En el caso de los complejos organometálicos de iridio y rodio, Amouri y colaboradores⁴⁹ han reportado la síntesis de complejos π -enlazados con hidroquinonas del tipo $[M(\eta^6\text{-HQ})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Ir}$ o Rh), a partir de la correspondiente especie dicatiónica solvatada $[M((\text{CH}_3)_2\text{CO})_3\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$ en presencia de HQ (Esquema 3.3).



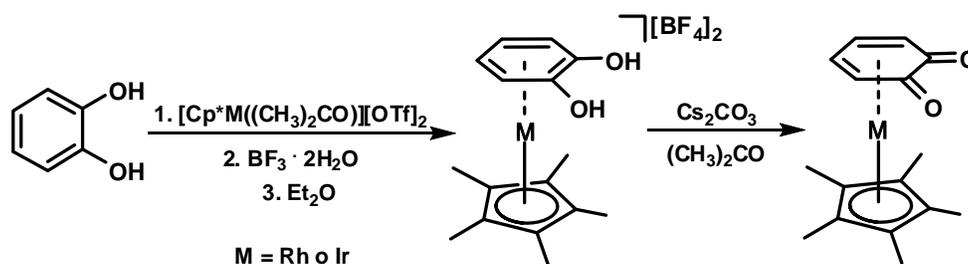
Esquema 3.3. Síntesis de los complejos $[M(\eta^6\text{-HQ})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Rh}$ o Ir).

Los complejos $[M(\eta^6\text{-HQ})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Ir}$ o Rh) pueden ser desprotonados con la adición de la base apropiada, dando paso a la especie catiónica SQ $[M(\eta^5\text{-SQ})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]$, culminando en la especie neutra $[M(\eta^4\text{-SQ})\text{Cp}^*]$. De igual forma la adición de HBF_4 a las especies SQ y BQ, regresa el equilibrio de la reacción al complejo HQ (Esquema 3.4).



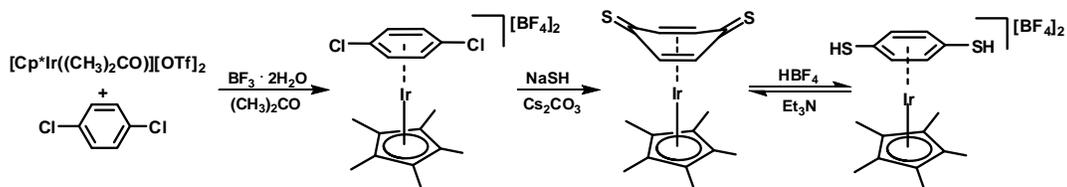
Esquema 3.4. Reactividad de la especie $[\text{M}(\eta^6\text{-HQ})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Rh o Ir}$) con K^tBuO .

Moussa y colaboradores⁵⁰ observaron que al hacer reaccionar las especies metálicas solvatadas de Ir y Rh $[\text{M}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_3\text{Cp}^*][\text{OTf}]_2$ con catecol en acetona y un exceso de BF_3 , se produce el aducto catiónico correspondiente $[\text{M}(\eta^6\text{-}o\text{-HQ})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$, el cual, mediante una subsecuente desprotonación con Cs_2CO_3 produce la especie neutra $[\text{M}(\eta^4\text{-}o\text{-BQ})\text{Cp}^*]$ (Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Síntesis de los complejos $[\text{M}(\eta^6\text{-}o\text{-HQ})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$ ($M = \text{Rh o Ir}$).

Moussa y colaboradores investigaron también la síntesis de complejos derivados de tioquinona, los cuales se sintetizaron a partir del complejo $[\text{Ir}((\text{CH}_3)_2\text{CO})_3\text{Cp}^*][\text{OTf}]_2$ con 1,4-diclorobenceno y un exceso de BF_3 , generando la especie catiónica de η^6 -areno $[\text{Ir}(\eta^6\text{-1,4-diclorobenceno})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$; un tratamiento posterior con NaSH y Cs_2CO_3 produce el complejo $[\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-ditio-}p\text{-benzoquinona})\text{Cp}^*]$ que en presencia de HBF_4 , genera el compuesto catiónico del tipo $[\text{Ir}(\eta^6\text{-1,4-ditio-}p\text{-hidroquinona})\text{Cp}^*][\text{BF}_4]_2$ (Esquema 3.6).⁵¹



Esquema 3.6. Síntesis del complejo de iridio π -enlazado tioquinona.

Básicamente la importancia de estos complejos π -quinonoides se resume en su posible aplicación a la nanoquímica ya que provee de excelentes facilidades para la dirección de autoensamble de nanopartículas de materiales funcionales, esto derivado del estudio estructural en estado sólido de los complejos Mn-SQ, ya que presentan interacciones por puente de hidrógeno, con arreglos poliméricos y diméricos que son dirigidos por la posición de los grupos hidroxilo y carbonilo de la SQ coordinada (Figura 3.3).⁵²

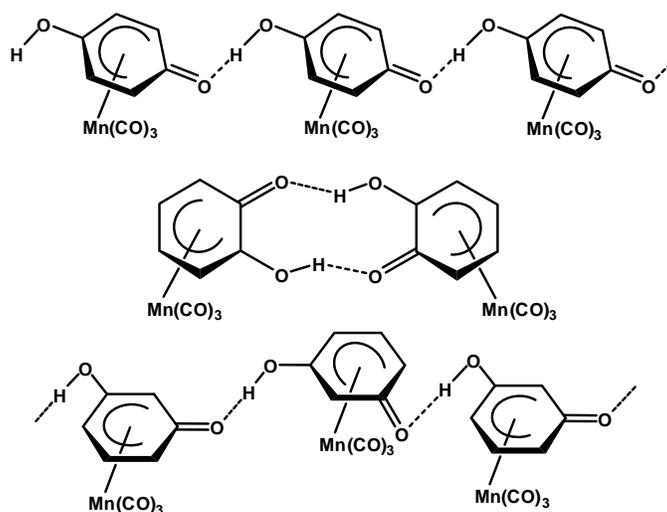


Figura 3.3. Arreglos poliméricos y diméricos derivados de complejos de $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -sequiminona.

La generación de polímeros de coordinación en química supramolecular se ha desarrollado como un campo importante en la química inorgánica, observado que complejos π -enlazados, de rodio- e iridio-quinona tienen aplicación como enlazantes organometálicos o dicho de otra forma como espaciadores organometálicos (Figura 3.4).⁵³

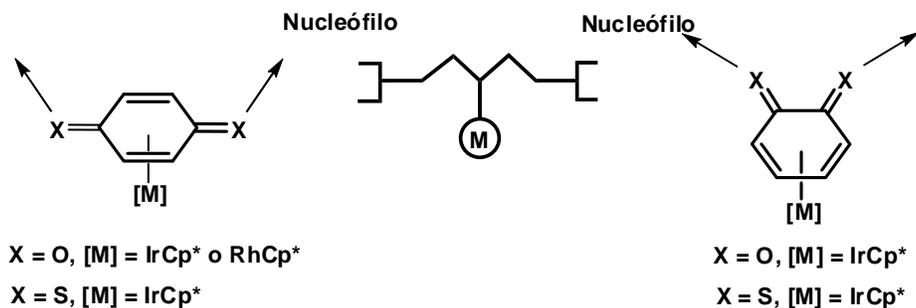


Figura 3.4. Espaciadores organometálicos de rodio- e iridio-quinona.

Los derivados de rodio e iridio-*o*-benzoquinonas han sido utilizados como ligantes organometálicos para la generación de complejos homo- y hetero-bimetálicos octaédricos quirales con propiedades luminiscentes, tales como [(bpy)₂Ru(Rh(*o*-BQ)Cp*)][OTf]₂, [(bpy)₂Ru(Ir(*o*-BQ)Cp*)][OTf]₂, [(ppy)₂Rh(Rh(*o*-BQ)Cp*)][OTf], [(ppy)₂Rh(Ir(*o*-BQ)Cp*)][OTf], [(ppy)₂Ir(Ir(*o*-BQ)Cp*)][OTf] (Figura 3.5).⁵⁰

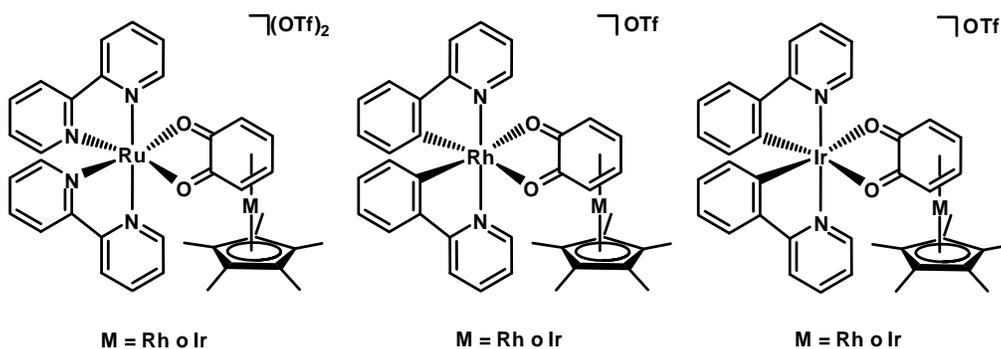
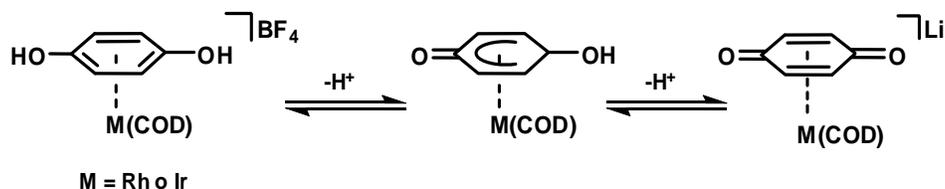


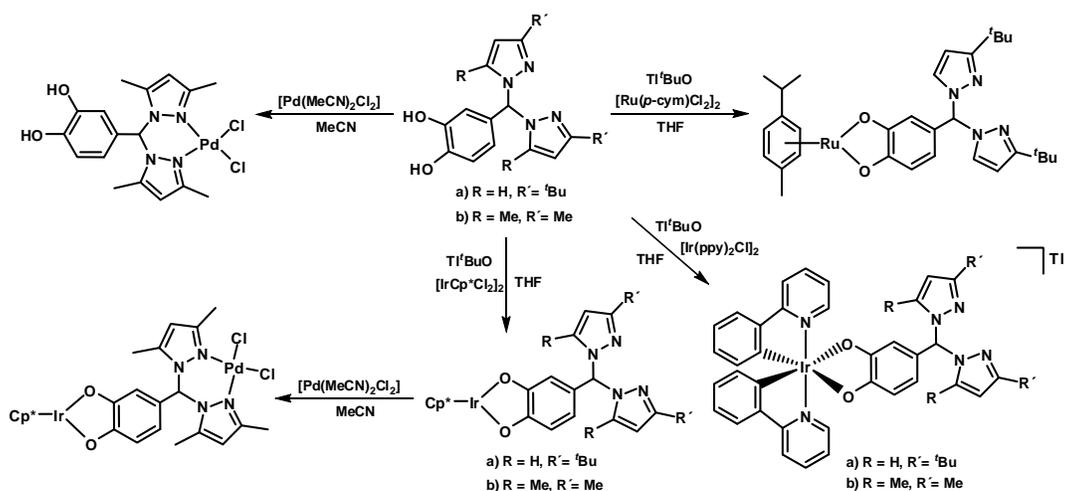
Figura 3.5. Complejos homo- y heterobimetálicos de Rh e Ir-*o*-benzoquinona.

Kim y colaboradores, reportaron la síntesis de complejos de rodio e iridio con HQ obteniendo los respectivos derivados SQ y BQ mediante desprotonación (Esquema 3.7), observando que este tipo compuestos resultan ser buenos precursores catalíticos, en reacciones de adición conjugada de ácidos arilborónicos a la 2-ciclohexen-1-ona.⁵⁴



Esquema 3.7. Desprotonación de los complejos $[\text{M}(\text{HQ})(\text{COD})][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Rh}$ o Ir).

Con base en la revisión bibliográfica, sólo existe un reporte de complejos organometálicos con ligantes quinoides con el ligante de tipo escorpionato tetrakis(1-pirazolil)borato. Cociervera y colaboradores en 1982,⁵⁵ reportaron la síntesis y caracterización del complejo $[(\kappa^3\text{-B}(\text{pz})_4)\text{Rh}(\eta^4\text{-DQ})]$ destacando una coordinación de tipo κ^3 al centro metálico, así como como una coordinación $\eta^4:\pi^2$ con el ligante quinoides. Sin embargo Wagner y colaboradores⁵⁶ sintetizaron una serie de ligantes de tipo bis(pirazolil)metano-*o*-quinona. Este ligante en presencia del precursor de Pd $[\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2]$, se coordina κ^2 mediante los átomos de nitrógeno del pirazol al centro metálico; sin embargo, cuando los ligantes bis(pirazolil)metano-*o*-quinona, se hacen reaccionar con especies diméricas de iridio y rutenio, estos se coordinan a través de los oxígenos del fragmento quinoides, permitiendo de esta forma la posibilidad de generar especies *bi*-metálicas. Por lo tanto observaron que al hacer reaccionar al complejo $[\text{IrCp}^*(\text{O}'\text{O}-\text{bis}(3,5\text{-dimetilpirazolil})\text{metano-}o\text{-BQ})]$ con el precursor de Pd(II), se llegaba a la formación de la correspondiente especie heterometálica (Esquema 3.8).



Esquema 3.8. Reactividad del ligante bis(pirazolil)metano-*o*-quinona frente a diferentes precursores metálicos.

3.2 Complejos organometálicos aromáticos.

Desde que Kekulé propuso una estructura para el benceno, la aromaticidad ha sido uno de los temas más discutidos en química.⁵⁷ En compuestos orgánicos, clásicamente se considera que un compuesto es aromático cuando los átomos que lo constituyen forman un ciclo y se encuentran en el mismo plano formando un sistema completamente conjugado, capaz de llevar a cabo la deslocalización electrónica de $4n+2$ ($n= 0, 1, 2..$) electrones π . Así como el benceno, es el compuesto aromático por excelencia, son conocidos heterociclos análogos que resultan de la sustitución formal de un grupo CH del benceno por un hetero átomo isoelectrónico, dando lugar a compuestos orgánicos como la piridina, arsabenceno, el catión tiabenceno o el anión boratabenceno (Figura 3.6).

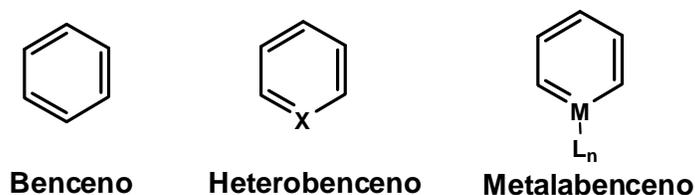
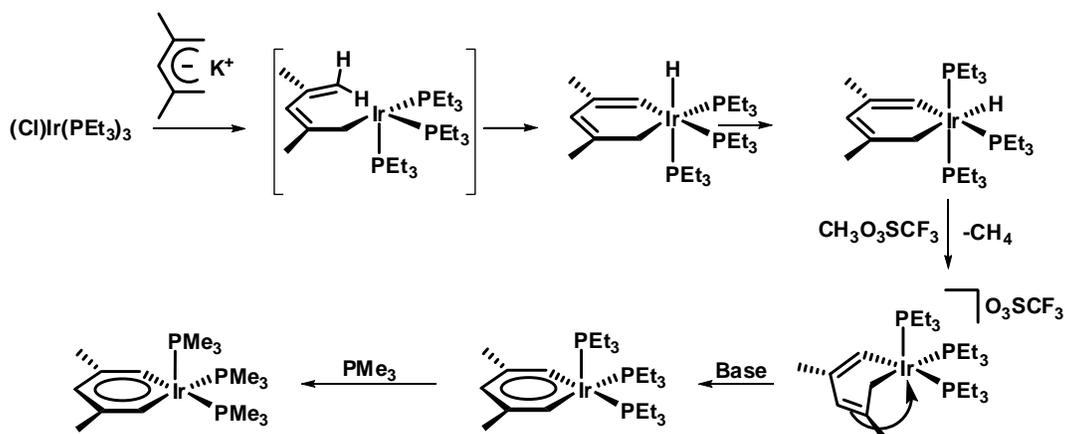


Figura 3.6. Compuestos análogos al benceno.

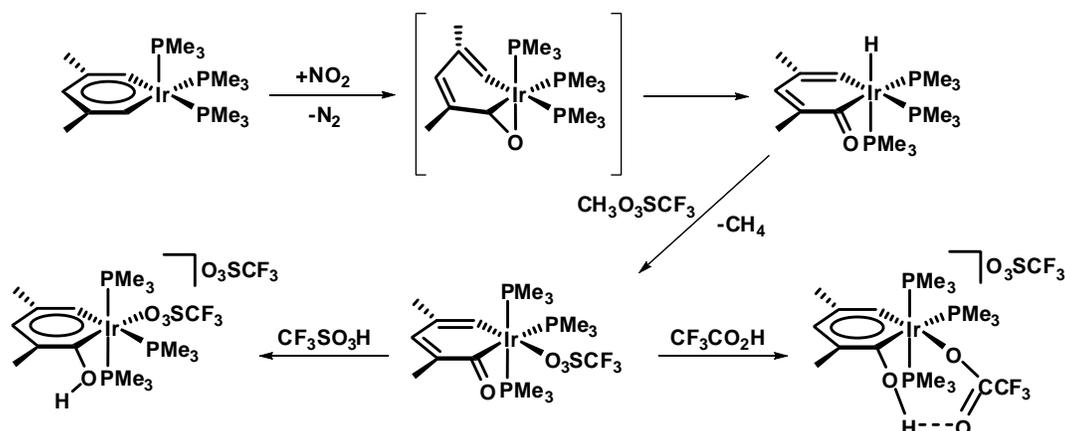
Por comparación, los metalabencenos son, formalmente, compuestos en los que un grupo CH del benceno, se ha remplazado por un metal de transición con sus ligantes asociados. Este tipo de compuestos constituyen una familia de reciente aparición, sin embargo, el interés que ha despertado este tipo de compuestos en los últimos años ha sido evidente, observándose derivados de Rh, Ru, Ir, W y Mo, entre otros.⁵⁸

El primer ejemplo de un metalabenceno aislado y estable fue el reportado por Roper en 1982.⁵⁹ Posteriormente Bleeke y colaboradores⁶⁰ llevaron a cabo la síntesis de un iridabenceno simétrico, a partir de un complejo de pentadienilo, mediante activación C-H formando un iridaciclohexadieno-hidruro, cuya aromaticidad se obtiene en dos pasos: a partir de la abstracción del hidruro y la posterior desprotonación del carbono saturado α del metalociclo (Esquema 3.9).



Esquema 3.9. Síntesis de complejos de tipo iridabenceno.

Unos años más tarde, Blecke⁶¹ reportó la síntesis de iridaciclohexadienonas e iridafenoles a partir de una serie de pasos de reacción, iniciando con la adición de óxido nítrico generando una especie metalaepóxido, que a través de la activación C-H se obtiene la especie iridaciclohexadienona, cuyo tratamiento posterior con ácido conduce a la formación del respectivo iridafenol (Esquema 3.10).

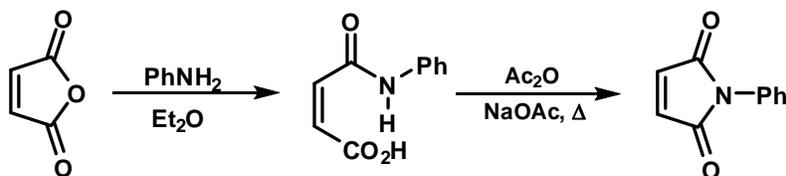


Esquema 3.10. Síntesis de especies del tipo iridafenol a partir de iridabenceno.

3.3 Anhídrido maleico y maleimidias, reactividad con complejos metálicos.

La furan-2,5-diona es un compuesto orgánico mejor conocido como anhídrido maleico, dicho compuesto es sintetizado a partir de la oxidación del benceno y otros compuestos

aromáticos; sin embargo, actualmente se genera a partir del *n*-butano. Por otra parte el tratamiento del anhídrido maleico con aminas y posterior deshidratación conlleva a la formación de la respectiva maleimida (Esquema 3.11).⁶² Estos compuestos heterocíclicos son de gran importancia como iniciadores moleculares, por ejemplo, en la síntesis orgánica de nuevos compuestos debido a que son susceptibles a sufrir adiciones en el fragmento alquénico mediante reacciones de adición de Michael o Diels-Alder.



Esquema 3.11. Síntesis de la fenil-maleimida.

Las primeras investigaciones realizadas en las que se involucran heteropentaciclo-2,5-dionas (maleimidas) con metales de transición fueron realizada por Itho y colaboradores;⁶³ en dichos reportes se menciona la extensa variedad de complejos de Pd(0) sintetizados en presencia de olefinas (Figura 3.7), cuya reactividad satisface a las reacciones de sustitución, obteniendo así complejos olefínicos en los cuales el anhídrido maleico presenta una coordinación de tipo $\eta^2:\pi$ al centro metálico.

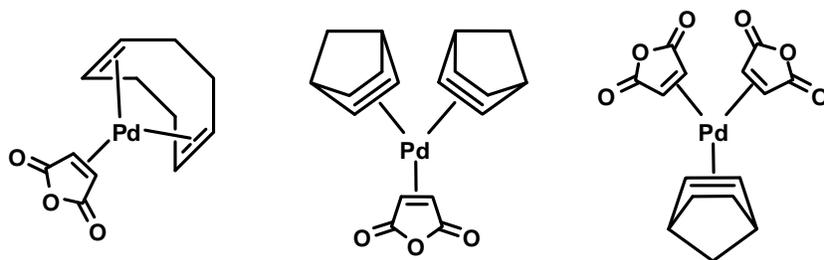
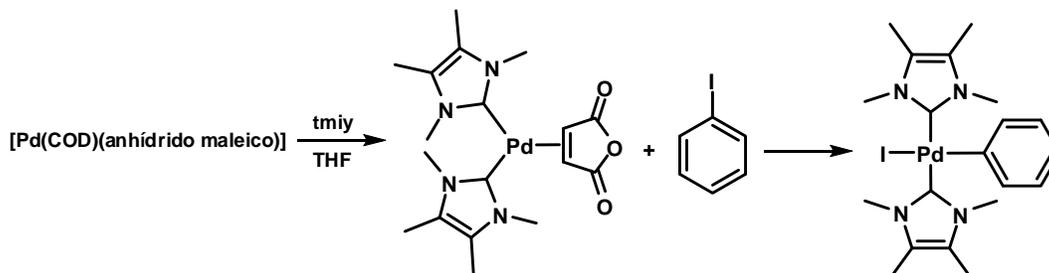


Figura 3.7. Productos de Pd (0) derivados de olefinas con anhídrido maleico.

Otro ejemplo reportado es el de McGuinness y colaboradores,⁶⁴ quienes llevaron a cabo la síntesis complejos de paladio en reacciones de adición oxidativa a 60 °C con yodobenceno para generar el complejo de $[\text{Pd}(\eta^2\text{-tmly})_2(\eta^2\text{-anhídrido maleico})]$ (tmly = 1,3,4,5-tetrametilimidazol-1-ilideno, partir del complejo $[\text{Pd}(\text{COD})(\text{anhídrido maleico})]$,

(Esquema 3.12). Este tipo de compuestos son de gran interés debido a que es posible llevar a cabo reacciones de tipo Heck, hidrocianación, telomerización, acoplamientos de Suzuki e hidrosilación entre otros.⁶⁵



Esquema 3.12. Reactividad de complejos de Pd-anhídrido maleico con yodobenceno.

Se han reportado al menos tres tipos de coordinación para el ligante maleimida en complejos metálicos. La primera puede ser a través del átomo de nitrógeno tipo κ^1 reportado por Palusiak y colaboradores.⁶⁶

La segunda a través del enlace π tipo η^2 que como ejemplo de esta activación es la que reporta Lai y Cheng⁶⁷ quienes llevaron a cabo el estudio de complejos de molibdeno con ligantes maleimida, a partir del tratamiento de complejos piridínicos del tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NN})]$ (NN = bipyridina o fenantrolina) con dos equivalentes de *N*-metilmaleimida a reflujo en tolueno, generando la sustitución de dos carbonilos por dos ligantes maleimida; sin embargo en esta reacción se reporta la existencia de una mezcla de tres posibles rotámeros en solución del tipo $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NN})(3,4-\eta^2\text{-N-metilmaleimida})_2]$ (Figura 3.8).

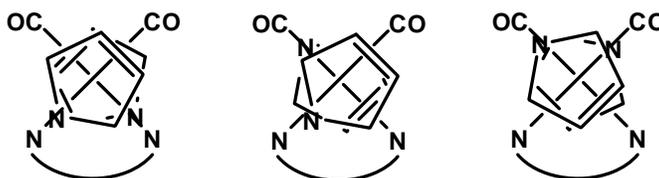
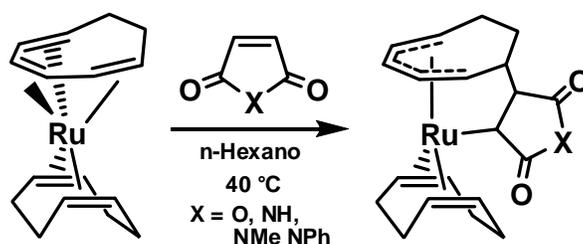


Figura 3.8. Posibles rotámeros del complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NN})(3,4-\eta^2\text{-N-metilmaleimida})_2]$.

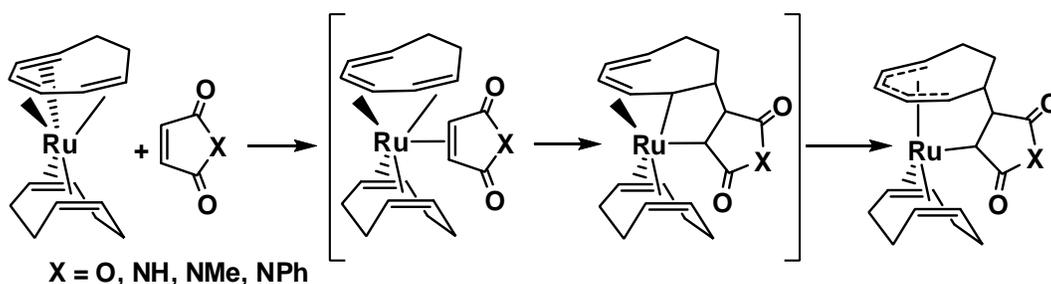
Por último, la activación η^1 del enlace C-C y C-H de la maleimida, se llevará a cabo siempre y cuando el átomo de nitrógeno se encuentre sustituido por un grupo electrodonador.

Como ejemplo de esto, se reporta el estudio de un complejo de rutenio, el cual ha sido uno de los metales de transición que ha recibido considerable atención en la reactividad frente a alquenos electrofílicos, como anhídrido maleico y maleimidas, ya que a partir del complejo $[\text{Ru}(\eta^4\text{-COD})(\eta^6\text{-COT})]$ a 40 °C en presencia de un equivalente de anhídrido maleico o bien maleimida, conduce a la formación del respectivo rutenociclo (Esquema 3.13). En dicha reacción se lleva a cabo un proceso de ciclo adición oxidativa, dando lugar al cambio de hapticidad por parte del ciclooctatrieno de η^6 a η^5 así como la coordinación η^1 de la hetero-2,5-pentadiona con las respectivas activaciones de enlace C-C.⁶⁸



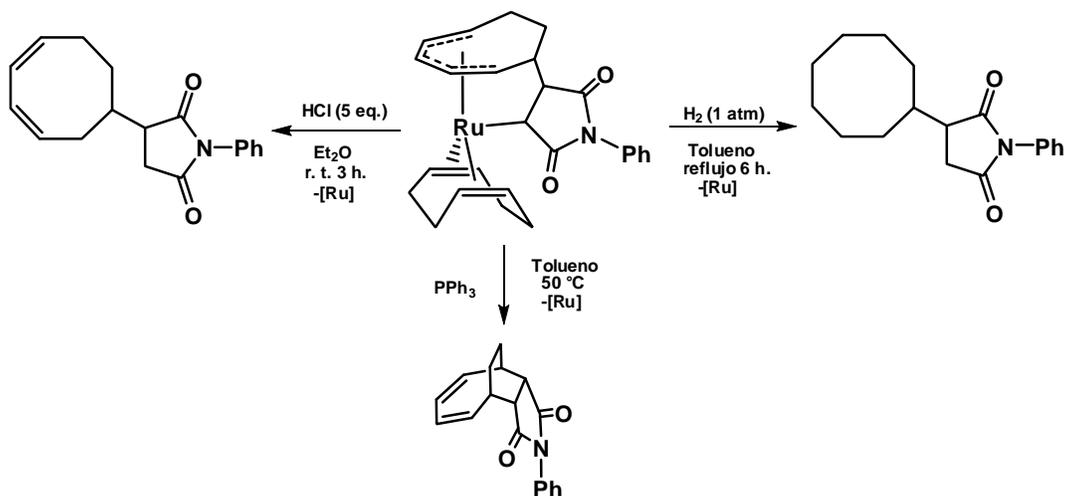
Esquema 3.13. Adición oxidativa mediante heterociclopentendionas.

La formación de la especie rutenocíclica es explicada con una coordinación de tipo η^1 de la hetero-2,5-pentadiona sustituyendo un enlace olefinico del macrociclo, dando paso al cambio de hapticidad del octatrieno, culminando en la deslocalización del enlace (Esquema 3.14).



Esquema 3.14. Posibles especie intermediarias para la formación de rutenociclos.

En el caso del rutenociclo derivado de la fenilmaleimida, ésta actúa como mediador o bien como catalizador en reacciones de ciclo adición, ya que en presencia de H₂, HCl o simplemente calentamiento se observa la formación de los respectivos sustratos orgánicos de interés (Esquema 3.15).



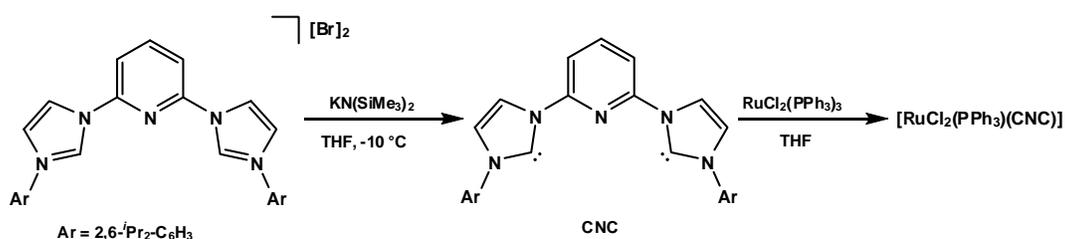
Esquema 3.15. Reacciones de ciclo adición.

Finalmente Lo y colaboradores⁶⁹ llevaron a cabo la síntesis, caracterización y estudio de propiedades fotofísicas de complejos de Re(I) polipiridínicos, con la *N*-(3-piridil)-maleimida. Sin embargo, a diferencia de Lai y colaboradores, en este caso el ligante maleimida presenta una coordinación κ^1 al centro metálico, a través del nitrógeno de un fragmento piridínico, permitiendo de esta forma que la parte olefínica pueda hacerse reaccionar con derivados de azufre, y formar compuestos capaces de actuar como biomarcadores.

3.4 Complejos organometálicos de rutenio, derivados de ligantes pincer.

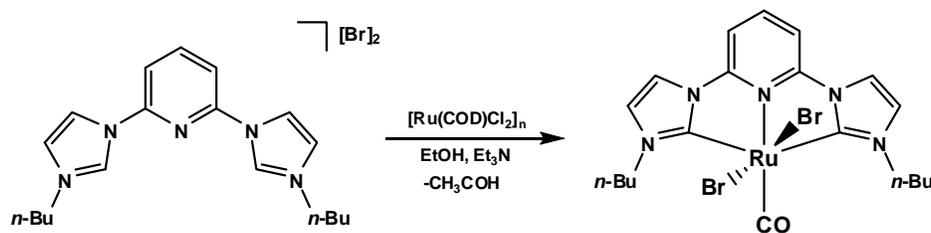
Estudios realizados sobre la síntesis de complejos de rutenio con ligantes pincer de *bis*-carbeno *N*-funcionalizados se deben al grupo de Danopoulos y colaboradores;⁷⁰ ellos reportan el primer complejo de rutenio con el ligante de tipo *bis*-carbeno *N*-funcionalizado [(2,6-(*o*-dialquil)fenilimidazolil)piridina], el cual es sintetizado a partir de la desprotonación del dibromuro de 2,6-[(*o*-dialquil)fenilimidazolil]piridina con

hexametildisilazida de potasio, mostrando ser una especie estable a temperatura ambiente, bajo atmosfera de nitrógeno. Cuando un equivalente de este compuesto se hace reaccionar con el complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, se observa la formación del complejo de Ru-CNC $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(2,6\text{-CNC})]$ (Esquema 3.16). Se observó que el ligante CNC, ocupa tres sitios de coordinación, de forma meridional. Por otra parte, se llevó a cabo el estudio de reacciones de transferencia de hidrógeno, observando que el complejo de Ru-CNC, es capaz de catalizar la transferencia de hidrógeno del alcohol isopropílico a las funcionalidades C=O y C=N a temperaturas superiores a los 55 °C.



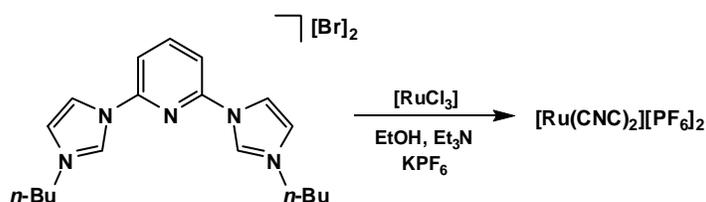
Esquema 3.16. Síntesis del primer complejo de Ru-CNC.

Otra contribución notable al desarrollo de este tipo de compuestos se debe a Crabtree y colaboradores,⁷¹ quienes llevaron a cabo la síntesis de complejos neutros y catiónicos de rutenio, utilizando como ligante al CNC 2,6-bis(butilimidazol-3-il)piridina. En primera instancia, se parte de la especie polimérica $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ en presencia del ligante CNC a reflujo de EtOH y posterior adición de Et₃N, obteniendo la formación del complejo neutro $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})(\text{Br})_2]$ (Esquema 3.17). La especie resultante, presenta como característica principal, la coordinación de una molécula de CO, la cual se explica a partir de una reacción de adición oxidativa del EtOH, seguida por la migración del grupo CH₃ y la eliminación reductiva de metano. Ya que el EtOH participa en el proceso de oxidación, para generar acetaldehído como sub-producto de reacción, esto da como consecuencia un bajo rendimiento de reacción ($\approx 25\%$).



Esquema 3.17. Síntesis del complejo neutro $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})(\text{Br})_2]$ CNC = 2,6-bis(butilimidazol-3-il)piridina.

Por otra parte, cuando se hace reaccionar la especie de RuCl_3 con la respectiva sal de imidazolio, en presencia de Et_3N y posterior tratamiento con KPF_6 , se obtiene el complejo catiónico $[\text{Ru}(\text{CNC})_2][\text{PF}_6]_2$, presentando de esta forma la coordinación de dos moléculas del ligante CNC mutuamente perpendiculares (Esquema 3.18).

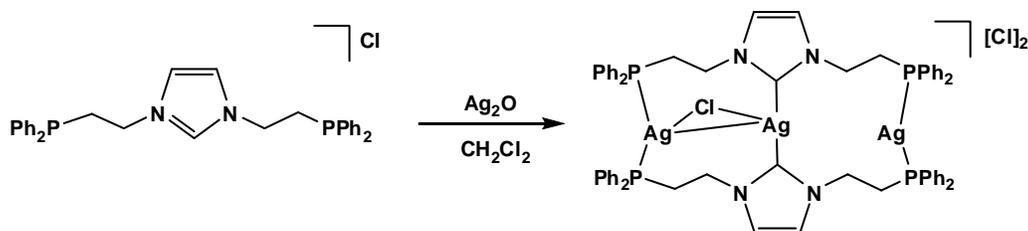


Esquema 3.18. Síntesis del complejo catiónico $[\text{Ru}(\text{CNC})_2][\text{PF}_6]_2$ CNC = 2,6-bis(butilimidazol-3-il)piridina.

Debido a que especies de este tipo son excelentes candidatos como catalizadores, tanto la especie catiónica como la neutra fueron probadas en catálisis. El complejo neutro $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})(\text{Br})_2]$, resultó ser un catalizador eficiente en reacciones de transferencia de hidrógeno de sustratos cetónicos para la obtención de los respectivos alcoholes. De igual forma este compuesto, mostró actividad en reacciones de oxidación de olefinas, obteniendo conversiones del 100% a los respectivos aldehídos, en periodos de reacción prolongados de aproximadamente 24 horas; sin embargo el complejo catiónico $[\text{Ru}(\text{CNC})_2][\text{PF}_6]_2$, no mostró actividad catalítica alguna.

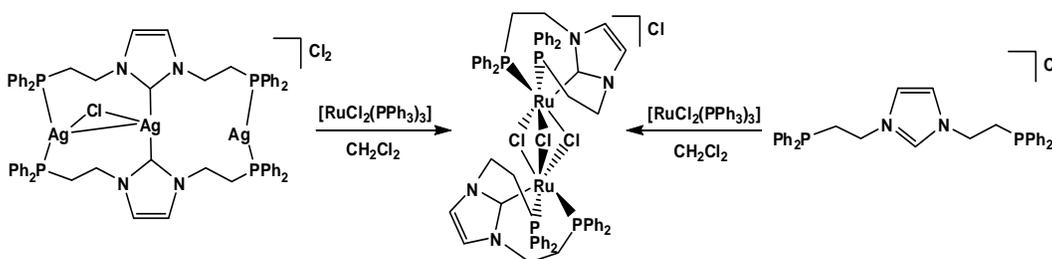
Lee y colaboradores,⁷² llevaron a cabo un estudio acerca de química del ligantes pincer PCP (fósforo-carbono-fósforo), reportando inicialmente la formación de complejos de plata; este grupo de investigación observó que al hacer reaccionar un equivalente de

cloruro de 1,3-bis(2-difenilfosfaniletíl)-3*H*-imidazol-1-ilo y un equivalente de Ag_2O , obtienen al complejo trinuclear $[\text{Ag}_3(\mu\text{-Cl})(\text{PCP})_2][\text{Cl}_2]$ (Esquema 3.19).



Esquema 3.19. Síntesis del complejo trinuclear Ag-PCP.

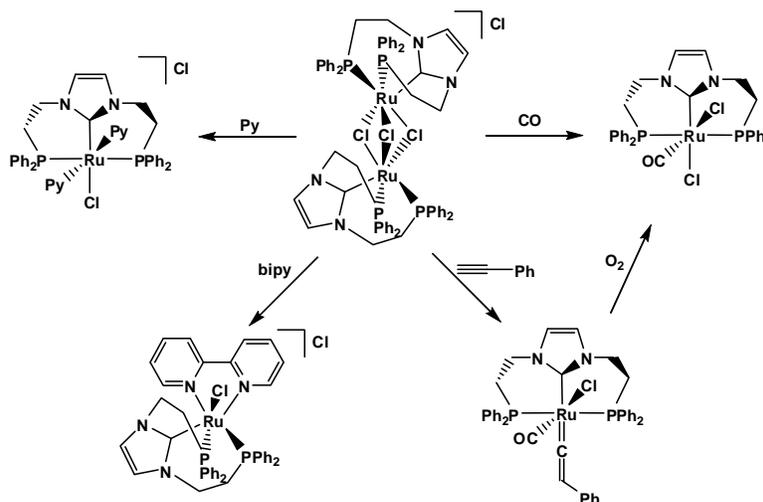
Sin embargo, en el transcurso de su investigación observaron que al hacer reaccionar al complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con la especie de plata $[\text{Ag}_3(\mu\text{-Cl})(\text{PCP})_2][\text{Cl}_2]$ (PCP = 1,3-bis(2-difenilfosfaniletíl)-3*H*-imidazol-1-ilo), se generaba una reacción de transmetalación, obteniendo el derivado de bimetalico de rutenio con el ligante PNP coordinado de forma facial *fac*- $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PCP})_2][\text{Cl}]$. Alternativamente, este compuesto fue aislado a partir de la reacción directa de la sal de imidazolio con el complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ sin necesidad de base (Esquema 3.20).



Esquema 3.20. Síntesis del complejo catiónico dinuclear Ru-PCP.

El dímero de rutenio *fac*- $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PCP})_2][\text{Cl}]$, en presencia de CO, reacciona para formar el complejo neutro carbonilado $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PCP})(\text{Cl})_2]$. Sin embargo, cuando el complejo *fac*- $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PCP})_2][\text{Cl}]$, se hizo reaccionar en exceso de fenilacetileno se observó la formación del aleno correspondiente $[\text{Ru}(\text{PCP})(\text{C}=\text{Ph})\text{Cl}_2]$, esta especie resultó ser de estabilidad relativa, ya que en presencia de oxígeno sufre una reacción de oxidación, para formar al complejo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PCP})(\text{Cl})_2]$ y benzaldehído como

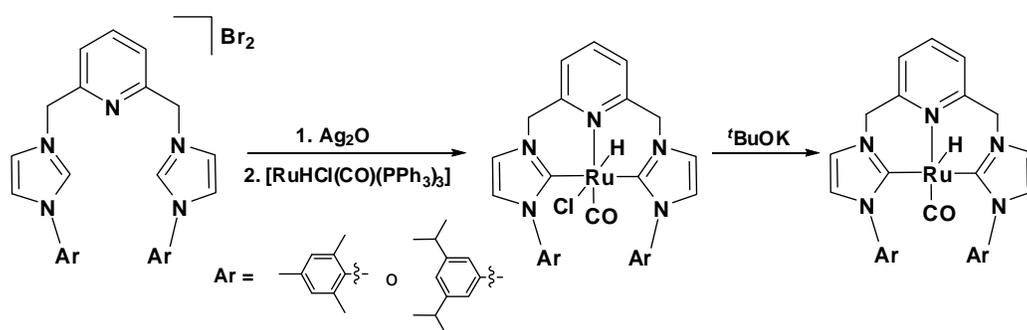
subproducto. Finalmente, el complejo *fac*-[Ru₂(μ-Cl)₃(PCP)₂][Cl] es capaz de reaccionar con sustratos piridina y bipyridina para formar los correspondientes aductos catiónicos [Ru(PCP)(py)₂Cl][Cl] y [Ru(PCP)(bipy)Cl][Cl] (Esquema 3.21).



Esquema 3.21. Reactividad del dímero de Ru-PCP.

Dentro de la exploración catalítica de los compuestos reportados por Lee y colaboradores, destaca el complejo dimérico *fac*-[Ru₂(μ-Cl)₃(PCP)₂][Cl], ya que resultó ser un catalizador eficiente en reacciones de transferencia de hidrógeno a cetonas.

Iglesias y colaboradores⁷³ reportaron la síntesis de complejos neutros [Ru(CNC)Cl(CO)H] (CNC = 2,6-*bis*((3-mesitilimidazol)metil)piridina y 2,6-*bis*((3-diisopropilfenilimidazol)metil)piridina) a partir del precursor de rutenio [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] mediante reacciones de transmetalación, de los respectivos carbenos de plata, se propone que al hacer reaccionar los complejos de Rutenio-CNC [Ru(CNC)Cl(CO)H] con K^tBuO se generan las especies del tipo [Ru(CNC)(CO)H] (Esquema 3.22).



Esquema 3.22. Síntesis de complejos neutros Ru-CNC.

En este estudio ambas especies $[\text{Ru}(\text{CNC})\text{Cl}(\text{CO})\text{H}]$ y $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})\text{H}]$, fueron probadas como catalizadores en reacciones de transferencia de hidrógeno de alcoholes primarios a ésteres, en cuanto a los complejos $[\text{Ru}(\text{CNC})\text{Cl}(\text{CO})\text{H}]$, resultaron ser poco eficientes. Por su parte la especie tratada con K^tBuO , mostró ser efectiva en la hidrogenación de alcoholes.

4 Objetivos generales

4 Objetivos generales.

Los objetivos generales del presente trabajo son:

- Sintetizar y evaluar el comportamiento de los ligantes tridentados de Tpm^{Me_2} y Tp^{Me_2} y el complejo dimérico de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ frente a benzoquinonas monosustituídas.
- Evaluar el comportamiento de los complejos derivados de los ligantes Tpm^{Me_2} con benzoquinonas frente a bases de Lewis y ácidos de Brønsted.
- Sintetizar y evaluar el comportamiento del ligante de Tpm^{Me_2} y el complejo dimérico de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ frente a alquenos electrofílicos del tipo heterociclopentendionas.
- Sintetizar complejos de rutenio que incorporen ligantes pincer, para evaluar la reactividad frente a precursores de rutenio en reacciones de hidrogenación.

5 Objetivos Específicos

5 Objetivos específicos.

Para poder lograr los objetivos principales se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Evaluar el tipo de coordinación preferida para los nuevos complejos de Ir(I) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ frente a benzoquinonas 2-*R*-sustituidas y ligantes Tp^{Me_2} y Tpm^{Me_2} , así como evaluar el efecto estérico del sustituyente R en el anillo aromático de la benzoquinona.
- Proponer un mecanismo de reacción para la formación de los compuestos derivados de benzoquinonas.
- Sintetizar complejos catiónicos de iridio que contengan en su estructura al ligante Tpm^{Me_2} y benzoquinonas, a partir de sales de plata.
- Estudiar la reactividad de los complejos derivados de benzoquinona, en presencia de bases de Lewis (fosfinas del tipo PR_3 donde R = Ph, Me, PhMe_2), la fosfina bidentada DPPE (*bis*-difenilfosfino etano) y CO.
- Evaluar el comportamiento de los complejos derivados de benzoquinona frente al ácido HBF_4 y compararlo con los complejos anteriormente reportados.
- Evaluar el tipo de coordinación preferida para los nuevos complejos de Ir(I) $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ frente a la *p*- NO_2 -fenil-maleimida y anhídrido maleico y el ligante Tpm^{Me_2} .
- Sintetizar complejos catiónicos de iridio que contengan en su estructura a los ligantes Tpm^{Me_2} y *p*- NO_2 -fenil-maleimida o anhídrido maleico a partir de sales de plata.
- Evaluar la reactividad de los complejos derivados de *p*- NO_2 -fenil-maleimida y anhídrido maleico con alquinos.

- Sintetizar sales de imidazolio a partir de 1-R-*IH*-imidazol con la 2,6-bis(halometil)piridinas para posterior generación de carbenos de plata del tipo $[\mathbf{R-Im_2py}][\mathbf{AgX}]_2$ donde (R-Im₂py = 2,6-bis((3-R-imidazol)metil)piridina).
- Sintetizar complejos de rutenio con ligantes del tipo $[\mathbf{R-Im_2py}][\mathbf{AgX}]_2$ R-Im₂py = 2,6-bis((3-R-imidazol)metil)piridina a partir del precursor $[\mathbf{RuHCl(CO)PPh_3}]_3$.
- Someter a los nuevos complejos de rutenio hacia pruebas catalíticas de procesos de hidrogenación de cetonas e iminas.
- Proponer el mecanismo posible de reacción en los procesos de hidrogenación.

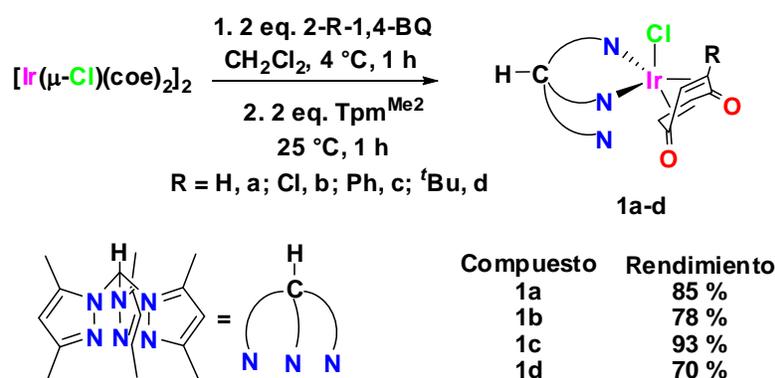
6 Resultados y discusión de complejos
de iridio con ligantes Tpm^{Me_2} y Tp^{Me_2}
derivados de benzoquinonas

6 Resultados y discusión de complejos de iridio con ligantes Tpm^{Me_2} y Tp^{Me_2} derivados de benzoquinonas.

6.1 Complejos organometálicos de $\text{Ir(I)-Tpm}^{\text{Me}_2}$ derivados de benzoquinonas.

6.1.1 Síntesis de complejos del tipo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}2\text{-R-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$.

Cuando se hace reaccionar el complejo dimérico de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ a 4 °C, en presencia de dos equivalentes de la 1,4-benzoquinona y adición posterior a temperatura ambiente de dos equivalentes del ligante de Tpm^{Me_2} , se observa la formación del complejo neutro de Ir(I) **1a** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$, como sólido amarillo con rendimiento del 85%. Por su parte los complejos derivados de las 2-R-1,4-benzoquinonas serán discutidos a continuación (Esquema 6.1).



Esquema 6.1. Síntesis de los complejos de fórmula general $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$.

6.1.2 Caracterización del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}(1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl})$ (**1a**).

En el espectro de IR de **1a**, se observan dos bandas de intensidad media, características para vibraciones de enlaces C=O en 1643 y 1563 cm^{-1} , estas frecuencias son semejantes a las observadas para la 1,4-benzoquinona libre en 1640 y 1589 cm^{-1} .

Este compuesto se caracterizó por RMN de ^1H y ^{13}C , cuyos datos más relevantes se comentan a continuación: en el espectro de RMN de ^1H (Figura 6.1) se observan las señales características del ligante Tpm^{Me_2} a frecuencias altas (7.61 ppm), al protón asignando como cabeza de puente (C-H) como una señal simple; cabe mencionar que de ahora en adelante éste será designado como C-H broche. Las señales correspondientes al anillo de pirazol son, tanto en intensidades como en desplazamientos químicos, habituales para este tipo de estructuras en donde los protones CH_{pz} se observan como señales simples con intensidades relativas 2:1 en 6.25 y 5.91 ppm, y las señales correspondientes a los metilos de pirazol ($\text{CH}_{3\text{pz}}$) se muestran en 2.65, 2.51, 2.08 y 1.53 ppm, con intensidades 2:2:1:1, respectivamente lo que indica que en solución dos de los tres anillos de pirazol son equivalentes (Figura 6.2). Las señales C-H del ligante 1,4-benzoquinona se observan en 4.55 ppm. Esta señal exhibe un claro efecto de protección por parte del centro metálico, ya que al compararlo con el desplazamiento químico de los protones de la benzoquinona libre, estos se encuentran en las cercanías de 7.0 ppm.

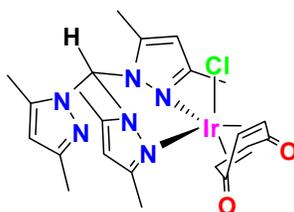


Figura 6.2. Producto **1a**, obtenido de la coordinación del ligante Tpm^{Me_2}

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **1a** (Figura 6.3), se observa en 169.2 ppm la señal característica para los carbonos carbonílicos de la 1,4-benzoquinona, así como la señal en 64.4 ppm, se corresponden a los C-H olefinicos del anillo benzoquinona con una constante de acoplamiento de $^1J_{\text{C-H}} = 171$ Hz. Para el ligante Tpm^{Me_2} ; la señal en 74.0 ppm se asigna al C-H broche; y a frecuencias mayores se observan cuatro señales en 158.5, 150.8, 149.5 y 140.1 ppm correspondientes a los seis carbonos cuaternarios de pirazol respectivamente. El par de señales que se observa en 111.1 y 110.0 ppm se asignan a los tres C-H_{pz} , y las señales a frecuencias menores en 15.5, 13.7, 11.9 y 10.3 ppm se asignan a los cuatro $\text{CH}_{3\text{pz}}$, mostrando un patrón de señales semejante al observado por RMN de ^1H .

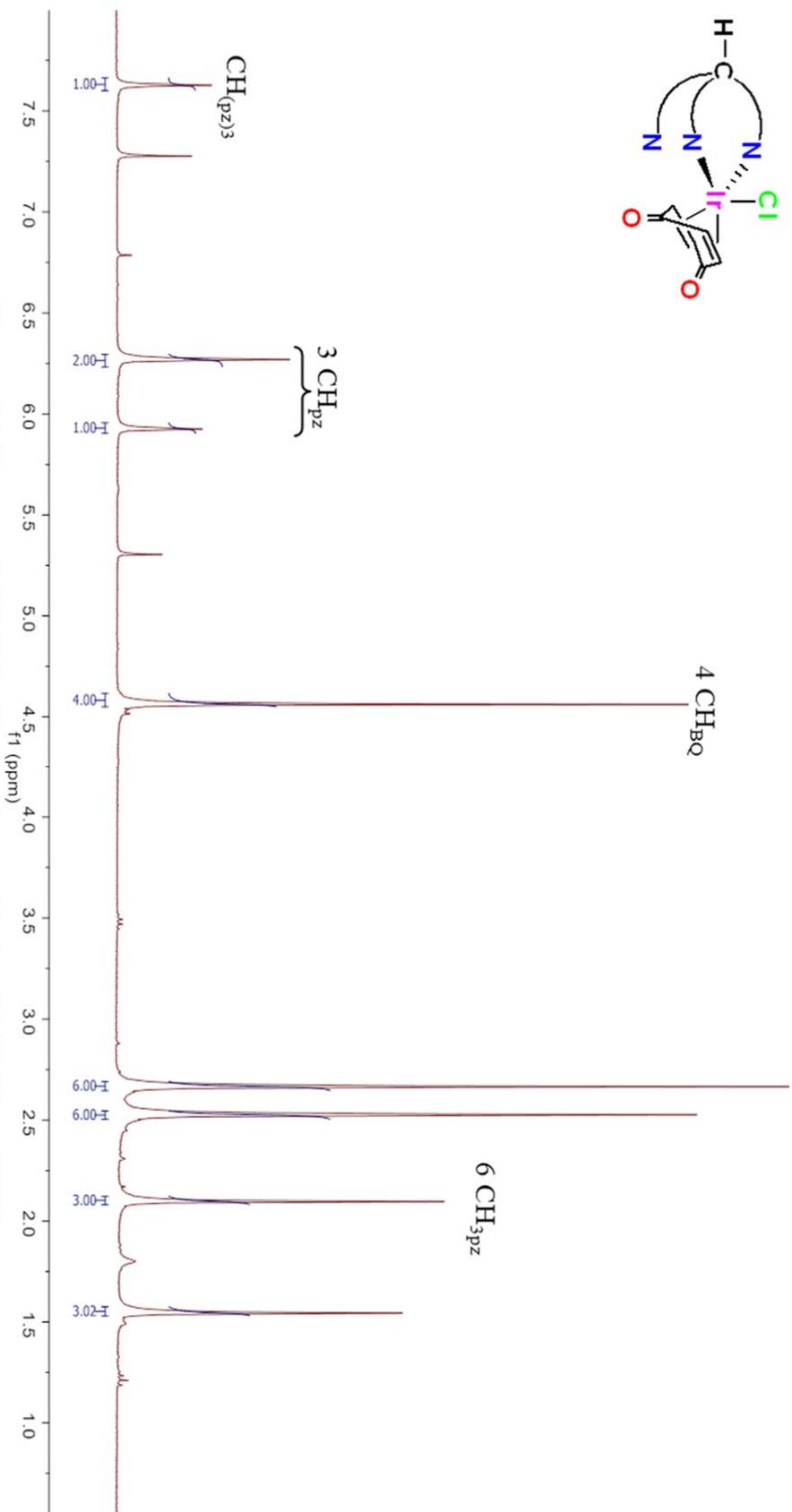


Figura 6.1. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **1a** a 300 MHz en CDCl_3 .

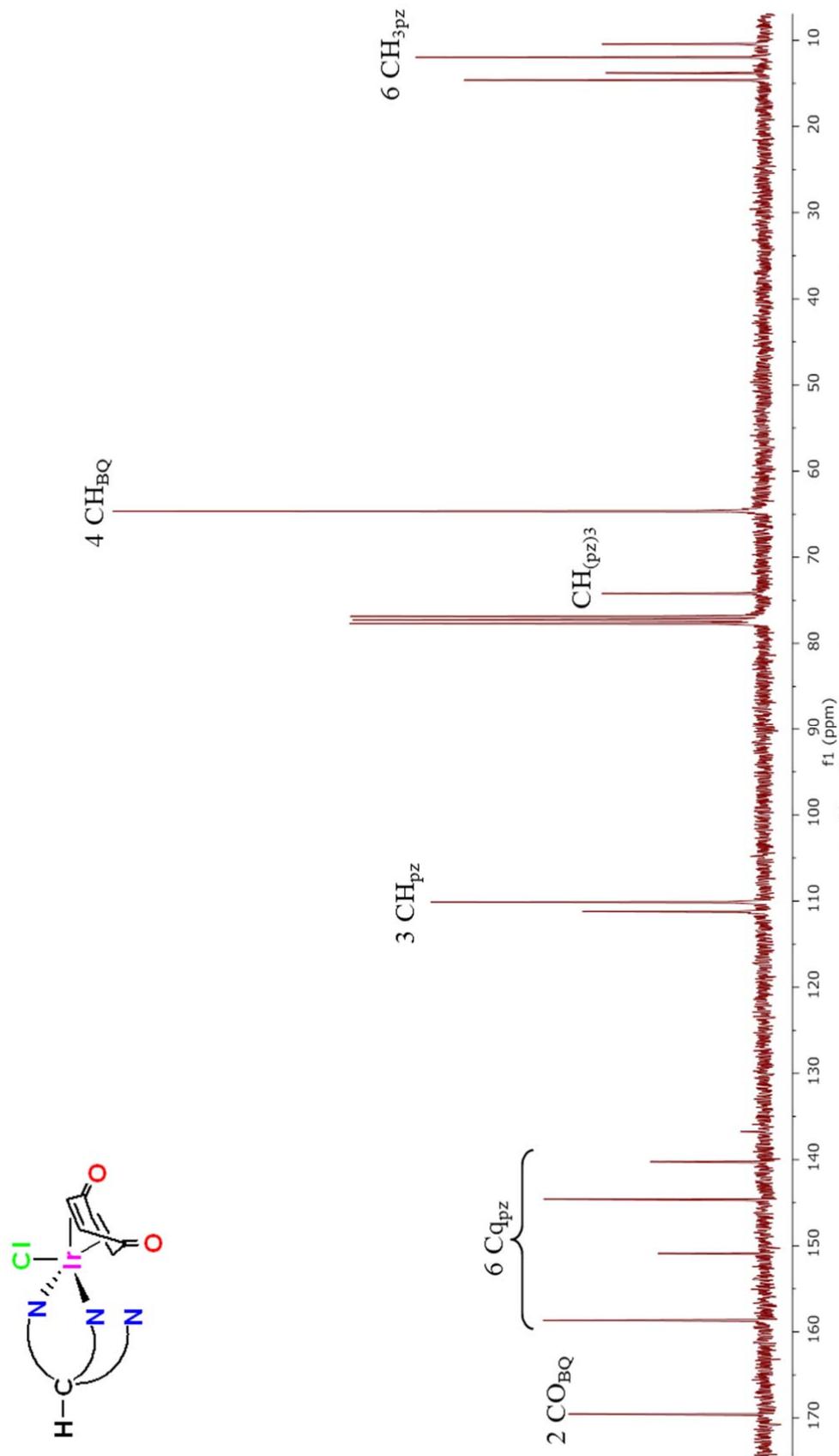


Figura 6.3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el complejo **1a** a 75 MHz en CDCl_3

La estructura del compuesto **1a** se confirmó, en el estado sólido, mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 6.4 se muestra la perspectiva ORTEP para este complejo. Los datos obtenidos corroboran que la estructura corresponde a un complejo neutro de Ir(I), cuya celda cristalina pertenece a sistema monoclinico con grupo espacial $C2/c$ y una molécula de agua como co-cristalizante derivada del medio ambiente.

El complejo **1a** presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. En las posiciones axiales, se encuentra al átomo de Cl1 y al enlace olefínico constituido por C5-C6, de la 1,4-BQ, con una distancia de enlace C=C de 1.401(6) Å, el ángulo de enlace promedio entre Cl1-Ir1-C(5-6) es de 155°.

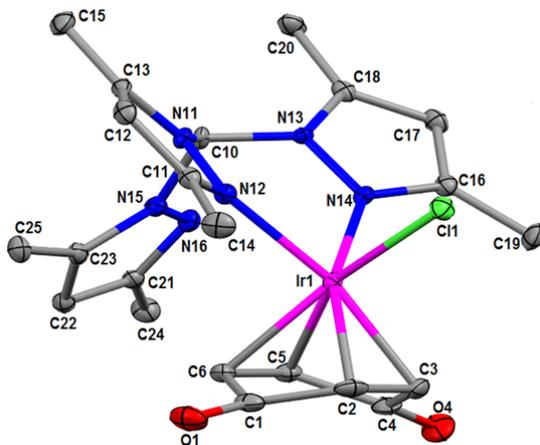


Figura 6.4. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\kappa^2\text{-TpM}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (**1a**) con probabilidad de elipsoides del 45% (se omiten los átomos de hidrógeno y la molécula de H_2O para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-C2 2.132(4), Ir1-C3 2.129(4), Ir1-C5 2.186(4), Ir1-C6 2.178(5), Ir1-N12 2.151(4), Ir1-N14 2.139(4), Ir1-Cl1 2.364(3), C2-C3 1.445(6), C5-C6 1.401(6); N12-Ir1-N14 83.7(1), N12-Ir1-Cl1 86.9(1), N12-Ir1-C2 119.3(1), N14-Ir1-C2 156.8(1), Cl1-Ir1-C2 91.7(1), Cl1-Ir1-C5 156.2(1).

Las posiciones ecuatoriales están ocupados por los átomos C2-C3 de la 1,4-benzoquinona con una distancia de enlace C=C de 1.445(6) Å. Respecto a las posiciones restantes, éstas se encuentran ocupadas por dos de los anillos de pirazol del ligante Tpm^{Me2}. En este caso el ligante bidentado presenta un ángulo de mordida N-Ir-N de 83.7(1)° con una distancia de enlace promedio Ir-N de 2.15 Å. La 1,4-benzoquinona coordinada muestra distancias de enlace promedio entre Ir-C2 e Ir-C3 de 2.13 Å así como Ir-C5 e Ir-C6 de 2.18 Å, siendo esto consistente con las distancias de enlace encontradas para C=C antes mencionadas; ya que el enlace C2-C3 presenta una distancia de 0.044 Å mayor que la distancia de enlace encontrada para C5-C6. Con base en estos resultados argumentamos que la interacción Ir-(C=C) se ve más favorecida en la posición ecuatorial. También es posible observar que el anillo de la 1,4-benzoquinona se distorsiona, ya que ambos carbonilos se encuentran fuera del plano central conformado por la parte olefínica, llevando al anillo a una conformación de tipo bote; la cual es confirmada de acuerdo con los parámetros de Cremer y Pople,⁷⁴ $Q = 0.451(5)$, Å, $\theta = 92.7(6)^\circ$, $\varphi = 0.4(6)^\circ$.

El método que se usó para definir el grado de torsión geométrica que sufre el anillo de la 1,4-benzoquinona coordinada al metal, es el reportado por Aleksandrov y colaboradores.⁷⁵ Para su estudio fue necesario considerar los ángulos α y β que se muestran en la Figura 6.5, los valores de α y β se obtienen a partir de los datos obtenidos en el estudio de difracción de rayos X de **1a**. Si se toman en consideración los parámetros que se esquematizan en la Figura 6.5, el ángulo α_1 estará dado por la diferencia entre el plano 1 constituido por los átomos C2, C3, C5 y C6 y el plano 2 por C2, C1, y C6. Respecto a α_4 se toman en consideración la diferencia que existe entre el planos 1 y el plano 3, este último formado por los átomos C3, C4 y C5. Por otra parte, el valor del ángulo β_1 viene dado por el promedio resultante de la suma de los dos ángulos de torsión (derivados de los átomos C3, C2, C1 y O1 y C5, C6, C1 y O1) menos 180°, obteniendo finalmente la diferencia entre el valor obtenido y α_1 . Para el caso de β_4 se lleva a cabo el mismo procedimiento tomando en consideración los ángulos de torsión correspondientes a C2, C3, C4 y O4 y C6, C5, C4 y O4.

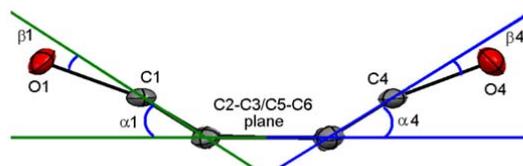


Figura 6.5. Distorsión de la planaridad del anillo de la benzoquinona, ángulos α y β .

Con base en lo anterior, **1a** presenta los siguientes valores estructurales: $\alpha_1 = 25.4$, $\beta_1 = 10.7$ y $\alpha_4 = 28.7$, $\beta_4 = 8.3$. Estos datos reflejan claramente, como el efecto estérico del ligante Tpm^{Me_2} propicia una distorsión del anillo de benzoquinona ocasionando que el grupo carbonílico se encuentre fuera del plano olefínico. Cabe mencionar que este sistema fue comparado con sistemas análogos, tal es el caso del complejo de $[\text{IrCp}^*(p\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$, reportado por Amouri y colaboradores,^{49a} donde $\alpha_1 = 16.1$, $\beta_1 = 8.7$, $\alpha_4 = 14.8$, $\beta_4 = 8.7$. Estos datos indican que la distorsión del anillo de BQ en el complejo **1a** es mayor que en el complejo análogo con Cp^* .

En la celda cristalina de **1a**, se observa una molécula de agua como co-cristalizante, la cual muestra interacciones por puente de hidrógeno entre H2a y el átomo de oxígeno de la BQ O1, con una distancia de $\text{H2a}\cdots\text{O1} = 2.01 \text{ \AA}$ (Figura 6.6) y un ángulo $\text{O2-H2a}\cdots\text{O1} = 70.74^\circ$. También se observa la interacción intermolecular dipolo inducido-dipolo entre C-H de metilo y el oxígeno del agua, $\text{CH25b}\cdots\text{O2}$ con una distancia de 2.58 \AA . Ambas interacciones presentan arreglos díméricos. Además, la interacción C-H de metilo con el oxígeno O4 de la BQ, $\text{CH12}\cdots\text{O4}$ presenta una distancia de 2.27 \AA , a lo largo del eje c , con un arreglo en una dimensión de tipo cadena $C(9)$. En la Tabla 6.1 se muestra el conjunto de interacciones D-H \cdots A observadas para **1a**.

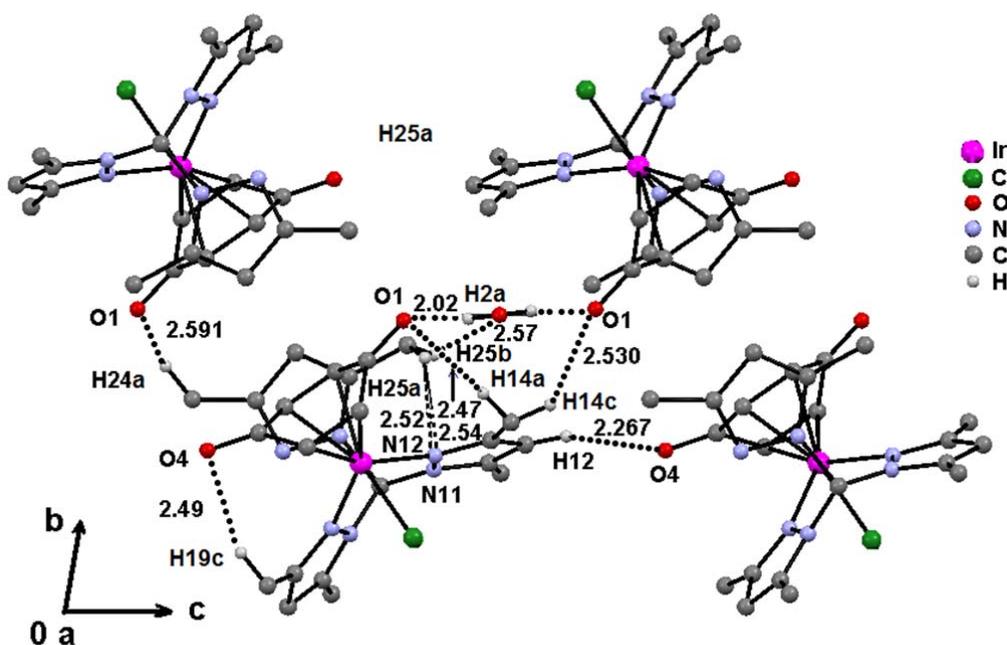


Figura 6.6. Interacciones *inter* e *intra*-moleculares del complejo neutro **1a**.

Tabla 6.1. Parámetros geométricos asociados a interacciones D-H...A intermoleculares para el complejo **1a**.

Donador-Aceptor	D-H/(Å)	H...A/(Å)	D...A/(Å)	D-H...A/(°)
O2-H2a...O1 ⁱ	0.87	2.02	2.87(5)	171
C12-H12...O4 ⁱⁱ	0.95	2.27	3.17(6)	160
C14-H14a...O1	0.98	2.47	3.43(6)	167
C14-H14c...O1 ^{i, iii}	0.98	2.53	3.29(6)	134
C19-H19c...O4	0.98	2.49	3.42(6)	160
C14-H24c...O1 ^{iv}	0.98	2.59	3.13(6)	115
C15-H25a...N11	0.98	2.54	2.96(6)	106
C25-H25a...N12	0.98	2.52	3.29(6)	135
C25-H25b...O2a	0.98	2.57	3.43(6)	147

Códigos de simetría (i) $x, y+1, z$; (ii) $x, -y, z+1/2$; (iii) $-x, y, -z+1/2$; (iv) $-x, -y, -z$.

6.1.3 Síntesis de complejos del tipo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}2\text{-R-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ cuando R = Cl, b; Ph, c o ^tBu, d.

La reacción del complejo dimérico de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en presencia de la 2-Cl-1,4-benzoquinona y/o la 2-Ph-1,4-benzoquinona (Esquema 6.1), presenta un comportamiento general y análogo a **1a**, obteniendo así los complejos **1b** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}2\text{-Cl-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ y **1c** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}2\text{-Ph-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ con rendimientos del 78 y 93%, respectivamente.

Sin embargo, para el caso de la 2-^tBu-1,4-benzoquinona, en las mismas condiciones de reacción usadas para obtener a **1a-c**, se observa por RMN de ¹H del crudo de la reacción la formación de al menos dos especies organometálicas. Una de ellas corresponde al compuesto neutro **1d** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}^t\text{Bu-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ y otro al compuesto catiónico $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-C=C}(\text{}^t\text{Bu})\text{CO-C=C-})\text{CO}][\text{Cl}]$ (**3d-Cl**, *vide infra*) en relación 1:1. Para favorecer la formación de **1d** se modificaron las condiciones reacción. Cuando ésta se lleva a cabo a -40 °C, en el espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción se observa un incremento del compuesto neutro **1d** en relación 4:1, sin embargo a pesar de los esfuerzos realizados no fue posible obtenerlo puro.

Con base en estos resultados, se concluyó que el volumen de los sustituyentes en el anillo de benzoquinona afecta la generación de las especies neutra de Ir(I), a mayor impedimento estérico el equilibrio se ve desplazado hacia la formación del complejo catiónico. Asimismo, es necesario mencionar que para sistemas análogos, existen reportes de síntesis, a partir de la desprotonación de especies metal-hidroquinona,^{49a,b,54c} resaltando que en este estudio, la generación de especies neutras metal-benzoquinona se lleva a cabo de forma directa.

En los espectros de RMN de ¹H y ¹³C de **1b**, **1c** y **1d** (Tabla 6.2 y 6.3) se observa un patrón de señales para el ligante Tpm^{Me_2} diferente a los correspondientes a **1a** debido a la pérdida de la simetría inherente al anillo de benzoquinona sustituida. La serie de señales que se observan a frecuencias intermedias se asignan a los C- H_{pz} , seguido de

seis señales simples a frecuencias bajas y que se asignan a los $\text{CH}_{3\text{pz}}$. Por último el C-H broche del complejo se observa para los tres complejos en las cercanías de 7.60 ppm.

Respecto a los desplazamientos químicos del ligante benzoquinona para **1b-d** se puede deducir un importante efecto de protección por parte del centro metálico hacia el anillo, originando un desplazamiento químico a frecuencias bajas.

Los espectros de IR de los complejos **1b-d**, muestran bandas de vibración correspondientes al enlace C=O cercanos a los observados para **1a**. Sin embargo, **1d** al presentarse como mezcla de compuestos se observan bandas adicionales debido a la presencia de un carbonilo metálico.

Tabla 6.2. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) para los complejos **1b-d**.

Compuesto	H-3	H-5	H-6	$\text{CH}_{(\text{pz})3}$	CH_{pz}	$\text{CH}_{3\text{pz}}$
1b	5.05	4.13	4.81	7.62	6.27, 6.24, 5.90	2.62, 2.52, 2.51, 2.50, 2.08, 1.50
1c	5.45	3.96	4.85	7.60	6.26, 6.20, 5.95	2.67, 2.50, 2.48, 2.46, 2.10, 1.54
1d	5.21	3.10	4.93	7.61	6.29, 6.21, 5.95	2.76, 2.63, 2.52, 2.46, 2.04, 1.55

Tabla 6.3. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) para los complejos **1b-d**.

Compuesto	C-1,4	C-2	C-3	C-5	C-6	$\text{C}_{(\text{pz})3}$	CH_{pz}	$\text{CH}_{3\text{pz}}$
1b	169.5 165.4	71.5	53.6	74.6	76.7	74.0	111.2 110.2 109.9	14.6, 14.4, 13.7, 11.9, 11.8, 10.4
1c	171.4 165.9	71.6	54.0	70.1	75.0	74.0	111.3 110.5 109.8	15.1, 14.9, 13.8, 11.9, 11.8, 10.3
1d	172.4 163.1	88.7	88.7	65.1	77.4	73.9	111.0 110.9 109.4	15.7, 14.9, 13.6, 12.0, 11.8, 10.0

6.1.3.1 Difracción de rayos X de **1b**.

La Figura 6.7 muestra la representación ORTEP de la estructura molecular de **1b**. La red cristalina se presenta como un sistema monoclinico, con grupo espacial $P2_1/c$ con una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Como se ha mencionado para este complejo la presencia del átomo de cloro en el anillo de la benzoquinona genera la pérdida de simetría, llevando al compuesto **1b** al grupo puntual $C1$.

El complejo **1b** presenta en el eje de mayor orden al átomo de Cl1 y a los átomos C5 y C6, con un ángulo promedio de enlace entre Cl1-Ir1-(C5-C6) de 156° , el ligante Tpm^{Me_2} presenta un ángulo de mordida N-Ir-N de $85.2(4)^\circ$ con distancias de enlace promedio Ir-N de 2.12 Å. El enlace olefínico C2-C3, ocupa una de las posiciones ecuatoriales con una distancia de enlace promedio Ir1-C2 e Ir1-C3 de 2.11 Å. El anillo de benzoquinona, al igual presenta una conformación de tipo bote con valores promedio de α y β de 25.8° y 10.2° respectivamente, semejante a lo observado para **1a**.

En el arreglo cristalino para **1b**, se observan dos interacciones intermoleculares de tipo C-H de metilo con el nitrógeno pirazólico y con un oxígeno de la BQ, CH19a \cdots N16 y CH20b \cdots O4, con distancias de 2.61 y 2.45 Å y ángulos de 166.1° y 160.3° respectivamente, formando arreglos diméricos. Otras interacciones donador-aceptor se observan entre los átomos H10 \cdots O1 y H15a \cdots O1 con distancias H \cdots O de 2.16 y 2.38 Å, mostrando arreglos de tipo cadena $C(9)$ y $C(10)$, las cuales se encuentran a lo largo del eje c .

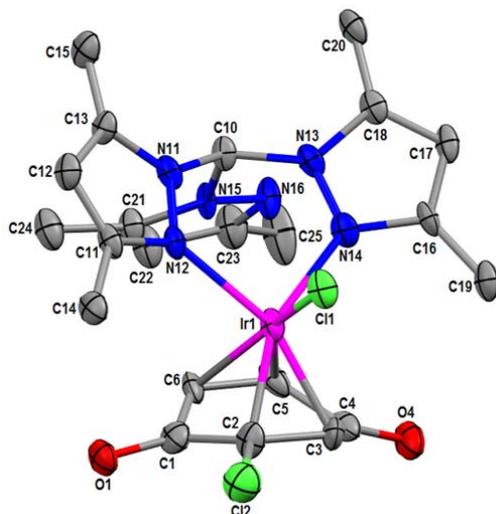


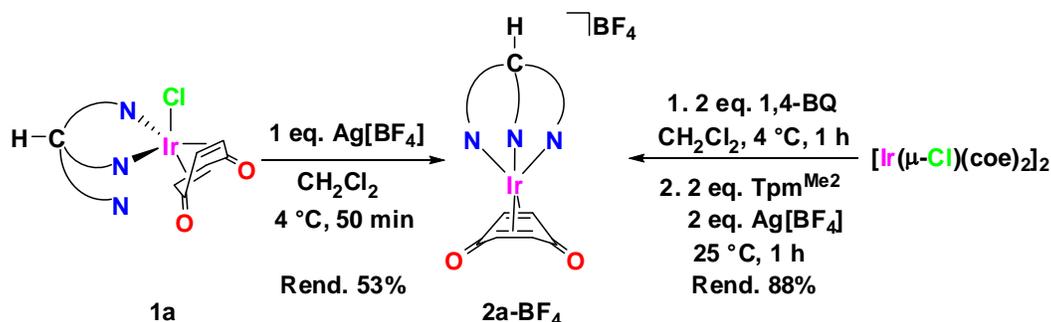
Figura 6.7. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}2\text{-Cl-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (**1b**) con probabilidad de elipsoides del 30%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace: Ir1-C2 2.093(14), Ir1-C3 2.101(12), Ir1-C5 2.186(12), Ir1-C6 2.159(12), Ir1-N12 2.120(9), Ir1-N14 2.118(9), Ir1-Cl1 2.338(3), C2-C3 1.432(17), C5-C6 1.414(16); N12-Ir1-N14 85.2(4), N12-Ir1-Cl1 86.5(2), N12-Ir1-C2 118.7(4), N14-Ir1-C2 156.0(4), Cl1-Ir1-C2 93.9(4), Cl1-Ir1-C5 157.4(3).

6.2 Complejos catiónicos de Ir(I) e Ir(III)- Tpm^{Me_2} .

6.2.1 Síntesis del complejo catiónico de Ir(I) $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ (**2a-BF₄**).

Cuando el complejo **1a** se hace reaccionar a 4 $^\circ\text{C}$ en CH_2Cl_2 con un equivalente de la sal de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ por 50 minutos, se observa la presencia de cloruro de plata como precipitado gris. Dando paso a la formación del complejo catiónico de Ir(I) $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ (**2a**), como sólido amarillo claro con un rendimiento del 53%. El rendimiento de reacción se mejora cuando la reacción se hace *in situ*, partiendo del dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ y dos equivalentes de la 1,4-benzoquinona, para posteriormente adicionar simultáneamente dos equivalentes del

ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ y dos equivalentes de la sal $\text{Ag}[\text{BF}_4]$. En estas condiciones se aísla el compuesto **2a-BF₄** con un rendimiento del 88% (Esquema 6.2).



Esquema 6.2. Síntesis para el complejo catiónico $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ (**2a-BF₄**).

6.2.1.1 Caracterización del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ (**2a-BF₄**).

En el espectro de IR para **2a-BF₄** se observan en 1660 y 1565 cm^{-1} las bandas correspondientes a la vibración de enlace C=O, cuyos valores son semejantes a los observados para el complejo **1a** e incluso para la benzoquinona libre. Otra banda de interés es la que se observa con intensidad media en 1048 cm^{-1} correspondiente a la vibración del grupo aniónico B-F derivado del anión presente. En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **2a-BF₄** (Figura 6.8), se puede observar a frecuencias menores un par de señales con intensidad (1:1) en 2.80 y 2.50 ppm, correspondientes a los seis $\text{CH}_{3\text{pz}}$. En 6.40 ppm se muestra una señal asignada a los tres C- H_{pz} y en 8.15 ppm se encuentra la señal correspondiente al C- H broche. A diferencia de **1a**, el complejo **2a-BF₄** presenta un patrón de señales característico para un compuesto simétrico, el cual es estructuralmente comparable con la especie neutra reportada por Wiley y colaboradores⁷⁶ $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]$ y/o el complejo catiónico de $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ reportado por Padilla y colaboradores.³ La señal en 5.45 ppm se corresponde a los cuatro C- H alquenílicos de la 1,4-benzoquinona manteniendo una coordinación al centro metálico del tipo $\eta^4:\pi^2$. Cabe mencionar que el desplazamiento químico para el ligante benzoquinona y el C- H broche en **2a-BF₄**, se observa alrededor de 1 ppm a frecuencias altas, esto corrobora la naturaleza de la especie catiónica. Los

desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para **2a-BF₄** se muestran en la (Figura 6.9), estos confirma la existencia del compuesto simétrico promovido por la fluxionalidad que presenta ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$. A frecuencias mayores entre 160 y 145 ppm se observan dos señales, correspondientes a los C_{qz} . La señal en 112 ppm se asigna a los tres C-H_{pz} , y a frecuencias menores en 15.4 y 12.4 ppm se muestra un par de señales correspondientes a los seis $\text{CH}_{3\text{pz}}$. Para la 1,4-benzoquinona coordinada, los carbonos carbonílicos se muestran en 176 ppm, y a 60 ppm se observan los carbonos olefínicos C-H , presentando una constante de acoplamiento de 171 Hz, esto es indicativo que no existe una modificación considerable en la interacción metal olefina, a pesar del cambio de coordinación de κ^2 a κ^3 , que sufre el ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$.

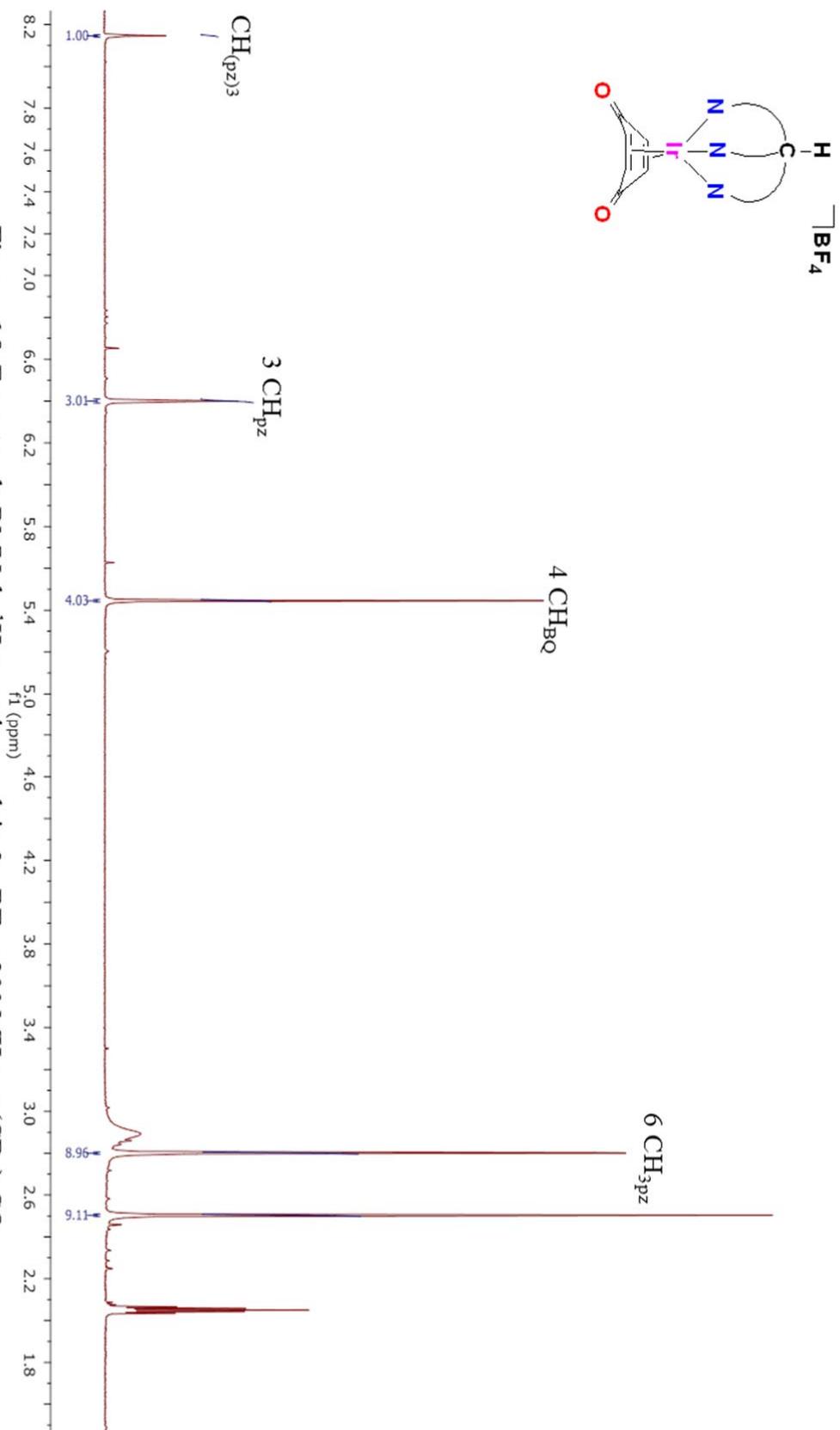


Figura 6.8. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **2a**- BF_4 a 300 MHz en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

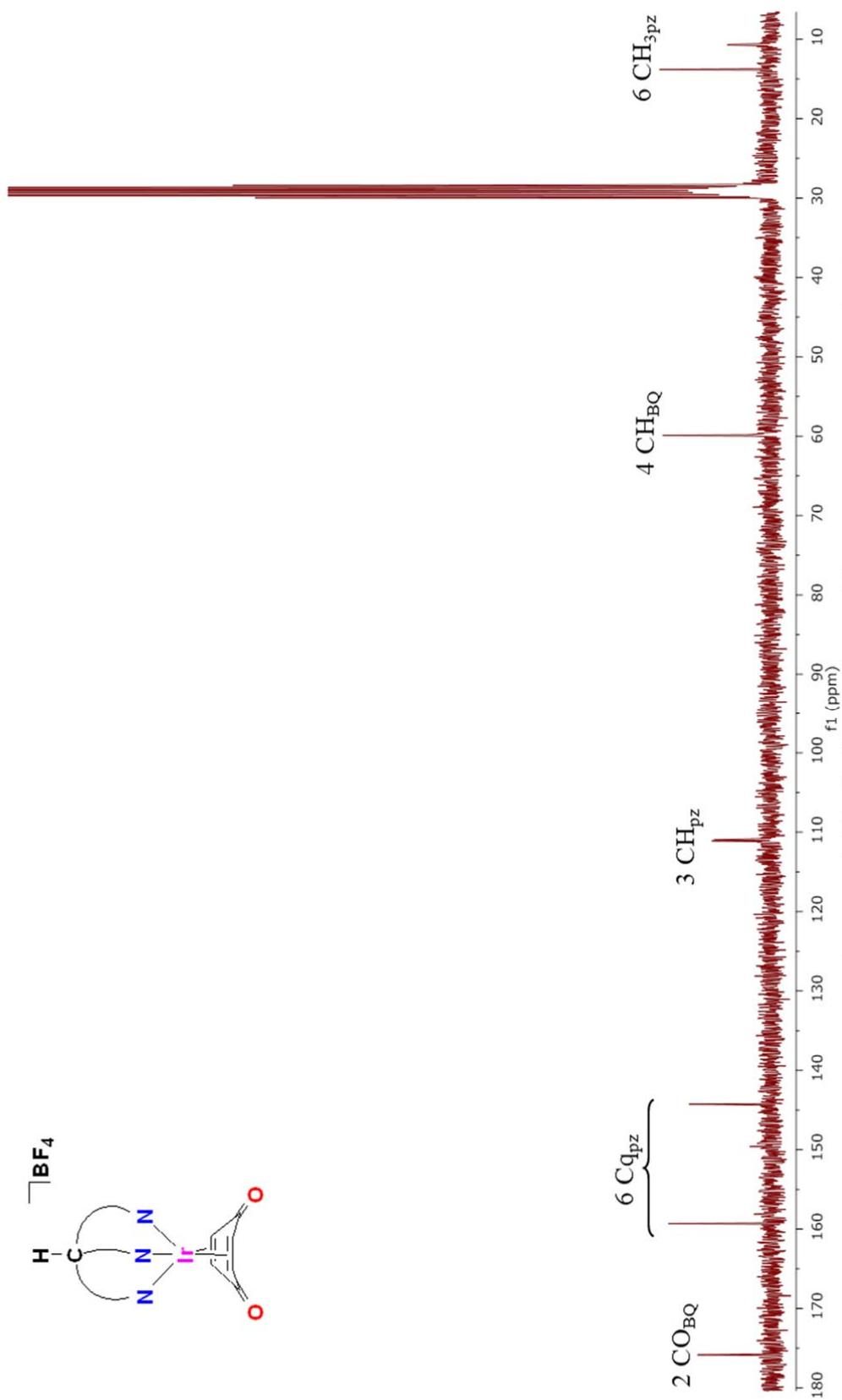


Figura 6.9. Espectro de RMN de ¹³C {¹H} para el complejo **2a-BF₄** a 75 MHz en (CD₃)₂CO.

Fue posible confirmar la estructura de **2a-BF₄**, por difracción de rayos X de monocristal, que contiene una molécula de acetona como co-cristalizante y el [BF₄]⁻. Este sistema es monoclinico con un grupo espacial P2_{1/c} (Figura 6.10). De los datos obtenidos para **2a-BF₄**, se observa una geometría de tipo bipirámide trigonal distorsionada. En donde el ligante Tpm^{Me2} presenta una coordinación de tipo facial al ser remplazado el ion cloruro por el nitrógeno N(12), del tercer anillo de pirazol que junto con los átomos C5 y C6 se encuentran ocupando las posiciones axiales, con un ángulo de enlace promedio N12-Ir1-(C5-C6) de 157.6°.

Por su parte, las posiciones ecuatoriales, se encuentran ocupadas por los átomos N14, N16 y C2-C3. Como se mencionó, el ligante Tpm^{Me2} presenta una coordinación de tipo κ^3 , con distancias de enlace Ir-N de alrededor de 2.17 Å y ángulos de enlace promedio de 83.5°. Con base en esta información, no se observa un cambio significativo en su estructura cuando el complejo se encuentra en disolución. Con respecto al ligante 1,4-benzoquinona, éste mantiene la coordinación η^4 , con distancias de enlace promedio Ir-C de 2.16 Å siendo ligeramente mayores a las observadas para el complejo análogo neutro **1a**. Esto puede deberse al impedimento estérico que ejercen los CH_{3pz} con el ligante benzoquinona y que a su vez se genera una mayor distorsión del anillo ya que los valores promedio para α y β son de 31.4° y 8.2° respectivamente, en cuanto a los enlaces olefínicos se refiere, estos no sufren cambio alguno respecto a su coordinación.

De acuerdo con lo anterior, al llevar a cabo la comparación con complejos análogos de composición general [LM-2,3,5,6- η -BQ] (Cp*Ir, $\alpha = 15.4 \pm 6^\circ$; ^{49a,b} Cp*Rh, $\alpha = 12.9 \pm 9^\circ$; ^{49c} CODRh, $\alpha = 8.0 \pm 0.1^\circ$; ⁷⁷ Cp*Rh-2,3,5,6- η -di-^tBu-BQ, $\alpha = 24.5 \pm 2.5^\circ$; ⁷⁵ B(Pz)₄Rh-2,3,5,6- η -duroquinona; $\alpha = 25.3 \pm 1.3^\circ$; ^{41b} es preciso argumentar que la torsión del ligante benzoquinona está directamente relacionada con el tamaño del metal en cuestión, así como por el impedimento estérico generado por parte de ligante L.

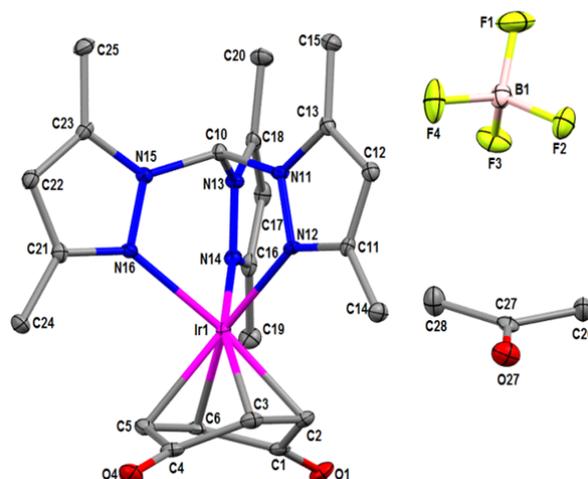


Figura 6.10. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ (**2a-BF₄**) que cristaliza con una molécula de acetona, con probabilidad de elipsoides 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-C2 2.120(3), Ir1-C3 2.135(4), Ir1-C5 2.196(3), Ir1-C6 2.200(3), Ir1-N12 2.116(3), Ir1-N14 2.224(3), Ir1-N16 2.185(3), C2-C3 1.443(5), C5-C6 1.405(5); N12-Ir1-N14 86.6(1), N12-Ir1-N16 82.7(1), N12-Ir1-C2 95.9(1), N14-Ir1-C2 117.4(1), N14-Ir1-C5 115.5(1).

El arreglo supramolecular, del compuesto **2a-BF₄** (Figura 6.11) presenta dos interacciones del tipo donador-aceptor entre el C-H de metilo con los átomos de oxígeno de la BQ, CH25b \cdots O4, así como CH20a \cdots O4 con distancias de 2.29 y 2.46 Å y ángulos de 166.8° y 147.5° respectivamente, en donde se exhiben conformaciones de tipo cadena (C10) en una dimensión a lo largo del eje *c*. Otra interacción observada es la correspondiente a los átomos CH14c \cdots O1, en donde se observa un arreglo dimérico con una distancia de 2.51 Å y un ángulo de 135.3°. También es posible observar un conjunto de interacciones donador-aceptor del C-H de metilo con el contraión $[\text{BF}_4]^-$ (Tabla 6.4), mediante un arreglo tridimensional a lo largo del eje *a*.

Tabla 6.4. Parámetros geométricos asociados a interacciones C-H intermoleculares para el complejo **2a-BF₄**.

Donador-Aceptor	D-H/(Å)	H...A/(Å)	D...A/(Å)	D-H...A/(°)
C6-H6...F3	0.98	2.40	3.176(4)	136
C14-H14c...O1 ⁱ	0.98	2.52	3.288(4)	135
C15-H15a...F1 ⁱⁱ	0.98	2.52	3.444(4)	157
C15-H15b...F4 ⁱⁱⁱ	0.98	2.44	3.256(5)	141
C19-H19a...O1	0.98	2.31	3.253(4)	162
C20-H20a...O4 ^{iv}	0.98	2.47	3.333(5)	148
C20-H20b...F4 ^{iv}	0.98	2.52	3.456(5)	159
C20-H20c...F2 ^v	0.98	2.53	3.276(5)	132
C24-H24b...O4	0.98	2.44	3.326(4)	150
C25-H25b...O4 ^{iv}	0.98	2.29	3.255(4)	167
C25-H25c...F4 ⁱⁱⁱ	0.98	2.42	3.268(5)	145
C26-H26a...F1	0.98	2.51	3.478(5)	169
C24-H24b...O4	0.98	2.44	3.327(5)	156

Códigos de simetría (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $x-1, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $x, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$.

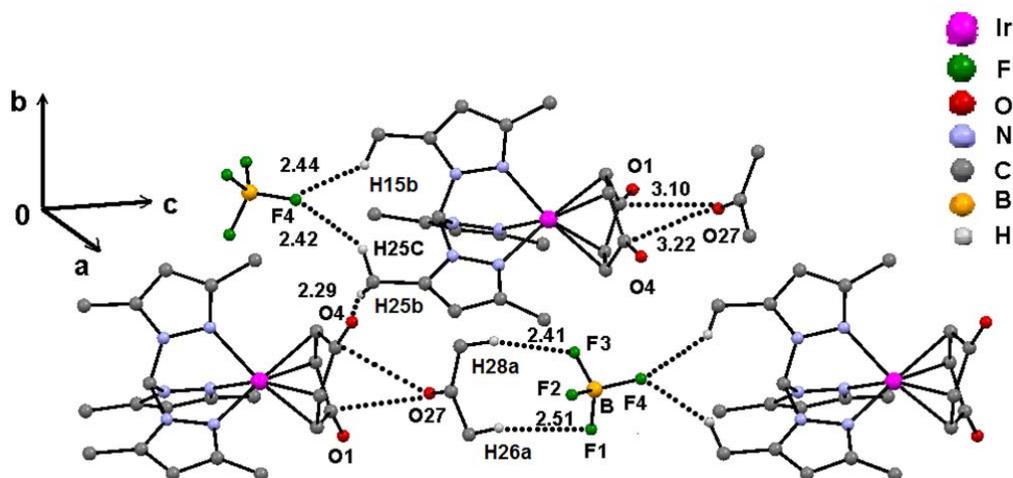
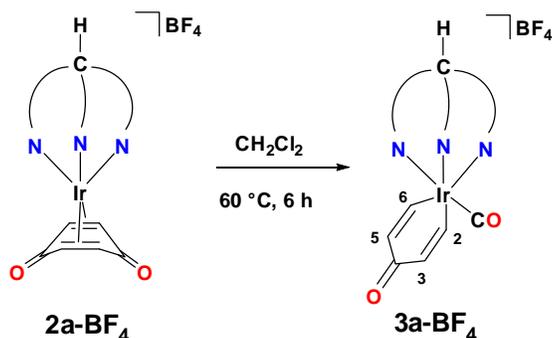


Figura 6.11. Interacciones *inter* e *intra*-moleculares del complejo catiónico de **2a-BF₄**.

6.2.2 Síntesis de complejos catiónicos de Ir(III) del tipo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-(CH=C(R)-C(O)-CH=CH-)}\text{CO})][\text{BF}_4]_2$.

6.2.2.1 Síntesis del complejo **3a-BF₄**.

Cuando se calienta una solución del complejo **2a-BF₄** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-1,4\text{-benzoquinona}})][\text{BF}_4]$ en CH_2Cl_2 a $60\text{ }^\circ\text{C}$, por un periodo de 6 horas, se observa la formación de la iridaciclohexa-2,5-dien-3-ona, **3a-BF₄** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,6\text{-}\eta\text{-(CH=CH-C(O)-CH=CH-)})(\text{CO})][\text{BF}_4]$, como un sólido café de rendimiento del 92% (Esquema 6.3).



Esquema 6.3. Síntesis del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-(CH=CH-C(O)-CH=CH-)}\text{CO})][\text{BF}_4]_2$, (**3a-BF₄**)

Con base en hechos experimentales la formación de **3a-BF₄** (complejo termodinámico), se puede obtener a partir de la especie intermedia **2a-BF₄** (complejo cinético), o bien partir del complejo **1a** en presencia de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ y posterior calentamiento. Por espectroscopía de RMN de ^1H se observa que, con el calentamiento a $60\text{ }^\circ\text{C}$, **1a** se transforma lentamente a la especie intermedia **2a-Cl** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-1,4\text{-benzoquinona}})][\text{Cl}]$, culminando la reacción con la formación de **3a-Cl** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,6\text{-}\eta\text{-(CH=CH-C(O)-CH=CH-)})(\text{CO})][\text{Cl}]$. Este resultado explica la tendencia del Tpm^{Me_2} a estabilizar al complejo de Ir(III) con una configuración d^6 sobre un Ir(I) con configuración d^8 , imponiendo de esta forma una geometría de tipo octaédrica al centro metálico.⁷⁸

6.2.2.2 Caracterización del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,6\text{-}\eta\text{-(CH=CH-C(O)-CH=CH))}(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (**3a-BF₄**).

En el espectro de IR de complejo **3a-BF₄**, se observa la aparición de una banda intensa en 2066 cm^{-1} característica en la vibración del enlace C=O metálico, así como la permanencia de la banda del enlace C=O en 1614 cm^{-1} derivada del metalacilo. En 1053 cm^{-1} se muestra la banda de vibración B-F del contraión $[\text{BF}_4]^-$.

Por otra parte, en el espectro de RMN de ^1H de **3a-BF₄** (Figura 6.12). Las señales dobles, de los C-H olefinicos del metalacilo; presentan constantes de acoplamiento $J_{\text{H-H}} = 9\text{ Hz}$, sin embargo los protones H-2,6 muestran un claro efecto de desprotección por parte del centro metálico observándose en 8.73 ppm , contrario a la señal de los hidrógenos H-3,5 que se presentan en 6.89 ppm , la asignación de estas señales se confirmó mediante el experimento NOE. El C-H broche del $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ se desplaza a 8.23 ppm ; cuyo desplazamiento es general para estas especies de naturaleza catiónica. Por su parte los tres C-H_{pz} se observan en 6.31 y 6.10 ppm con intensidades (2:1), de la misma forma los CH_{3pz} exhiben desplazamientos químicos en 2.79 , 2.76 , 2.39 y 2.19 ppm con un patrón de intensidades relativas 2:1:2:1. Estos datos son congruentes para el ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ coordinado κ^3 , debido a la equivalencia de dos de los tres anillos de pirazol.

En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3a-BF₄** (Figura 6.13), se observa en 197.5 ppm , la señal característica para el carbonilo metálico. El carbonilo del metalacilo (C-4) se observa en 158.8 ppm . A frecuencias menores de 136.7 y 135.8 ppm es posible observar las señales asignadas a C3-5 y C2-6 respectivamente. En cuanto al ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$, los carbonos C_{qpz}, se presentan a frecuencias altas, y en las cercanías de 110 ppm se asignan a los tres carbonos de CH_{pz}, el C-H broche muestra un desplazamiento ligeramente mas bajo que el obtenido en los complejos **1a** y **2a**, en 69.8 ppm . Por último a frecuencias bajas se muestran los seis CH_{3pz} con desplazamientos químicos entre 2.20 - 2.73 ppm con intensidades 2:1:2:1. Bleeker y colaboradores⁶¹ reportaron la síntesis de complejos del tipo $[(\text{PMe}_3)_3\text{Ir}(1,5\text{-}\eta^2\text{-C(O)-C(Me)=CH-C(Me)=C-)}\text{L}]$ (L = H o SO₃CF₃), en donde los valores de RMN de ^1H y ^{13}C son consistentes para los encontrados en el complejo **3a-BF₄**.

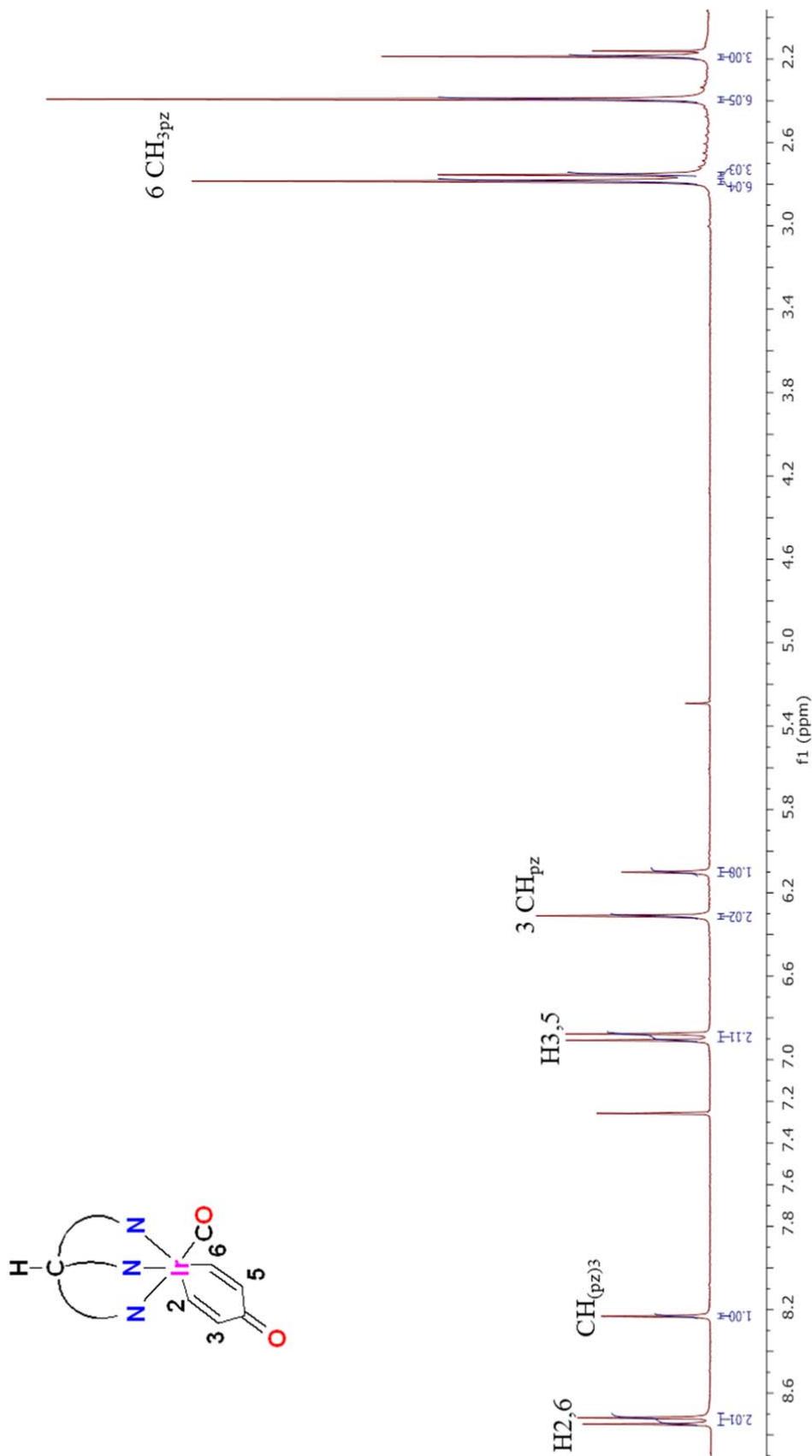


Figura 6.12. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **3a-BF₄** a 300 MHz en CDCl_3 .

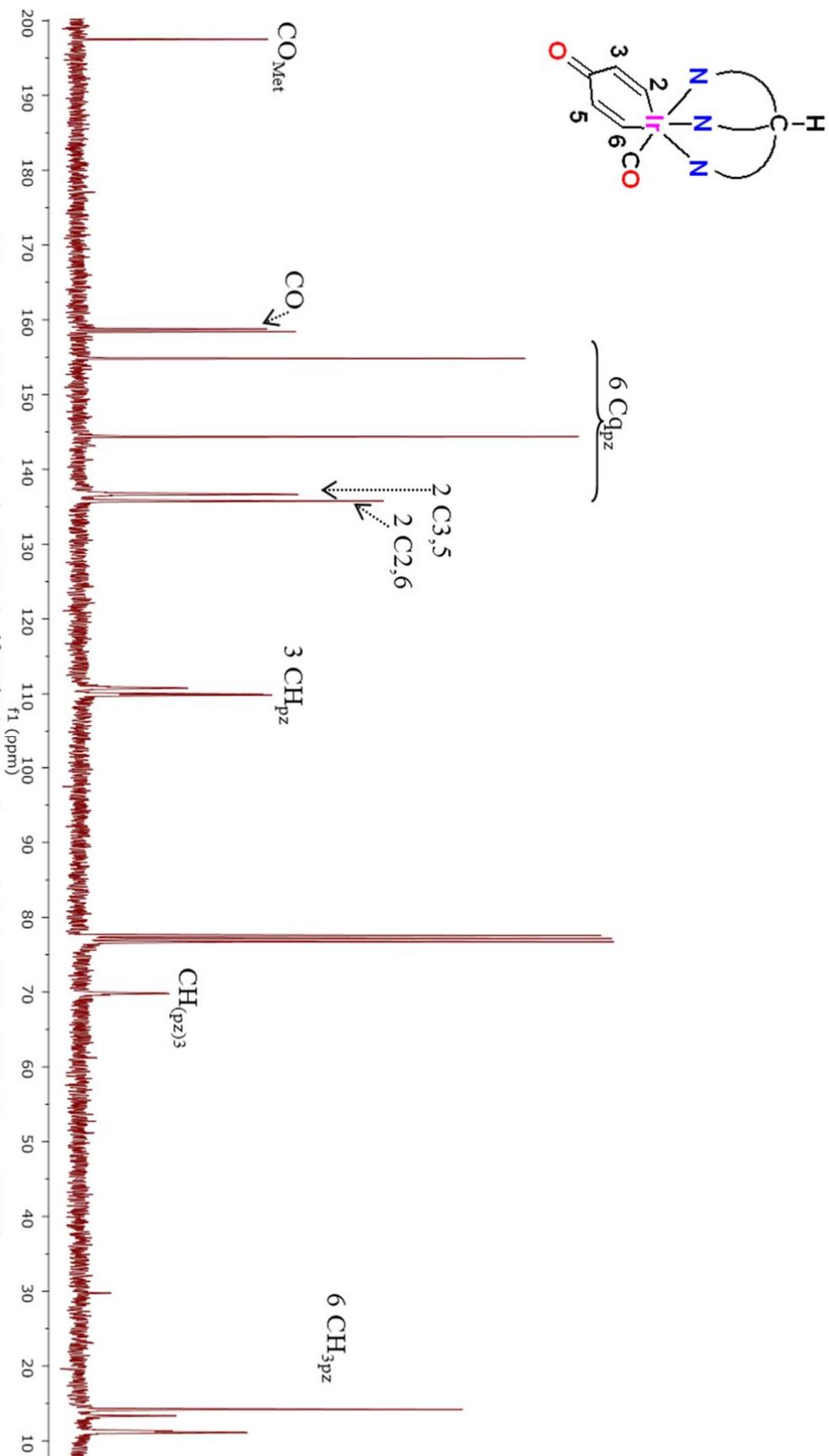


Figura 6.13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el complejo **3a-BF₄** a 75 MHz en CDCl_3 .

La representación ORTEP de la estructura molecular de **3a-BF₄** se muestra en la Figura 6.14. Esta cristaliza como sistema monoclinico con grupo espacial $P2_{1/c}$. Esta estructura presenta una geometría de tipo octaédrica distorsionada, haciéndose presente una coordinación de tipo facial por parte del ligante Tpm^{Me_2} ; con distancias de enlace Ir-N que van de 2.11 a 2.16 Å y ángulos de mordida N-Ir-N del orden de 85°. Respecto de los ángulos ortogonales N-Ir-C, estos muestran valores cercanos a 175°. Siendo evidente el efecto de retrodonación por parte del grupo carbonilo al centro metálico, ya que la distancia de enlace Ir-C1 es la más corta (1.86(6) Å) con respecto a las distancias Ir-C3 e Ir-C5 correspondientes al metalaciclo. Las distancias de enlace observadas para los carbonos olefinicos C2-C3 y C5-C6 presentan un valor de 1.326(8) y 1.334(8) Å respectivamente y los enlaces C3-C4 y C4-C5 presentan distancias menores a un enlace simple, con valores de 1.468(10) y 1.479(9) Å. Por su parte el grupo carbonilo, exhibe una distancia C4-O4 de 1.234(7) Å. Estos datos son muy semejantes a las distancias observadas en la 1,4-benzoquinona libre C=C de 1.333(11), C-C 1.478(12) y C=O 1.222(13) Å.⁷⁹

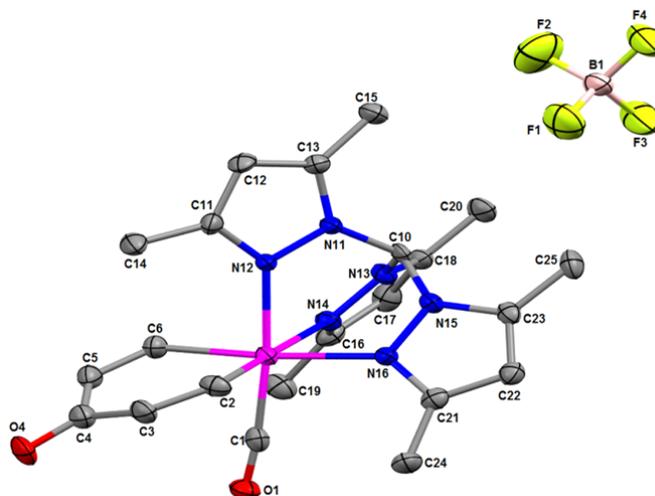


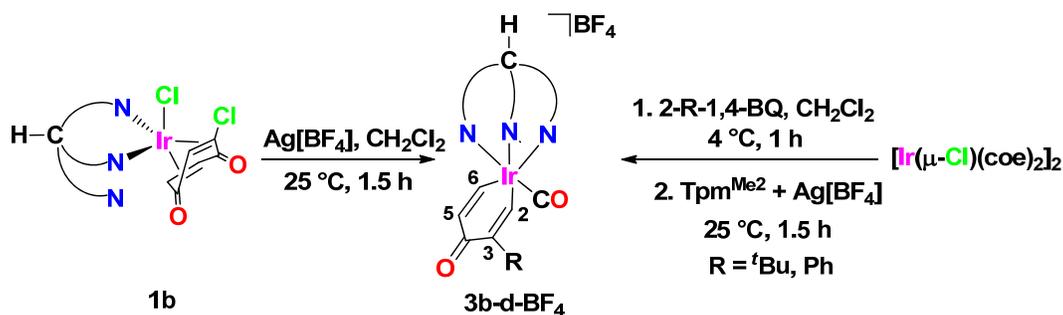
Figura 6.14. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-(CH=CH-C(O)-CH=CH)-CO)}][\text{BF}_4]$ (**3a-BF₄**) con probabilidad de elipsoides 30%. (Se omiten los átomos de hidrógeno y contraión BF_4 para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-C2 2.028(5), Ir1-C6 2.037(7), Ir1-C1 1.869(6), Ir1-N12 2.106(3), Ir1-N14 2.165(4), Ir1-N16 2.149(4), C2-C3 1.334(8), C3-C4 1.468(10); N12-Ir1-N14 85.7(1), N12-Ir1-N16 84.7(1), N12-Ir1-C2 92.1(1), N14-Ir1-C2 175.9(1), N16-Ir1-C2 95.1(2), N16-Ir1-C6 174.5(2), C3-C4-C5 118.9(5).

Una segunda explicación a cerca de la torsión del anillo de iridaciclohexadienona, podrían ser las interacciones intermoleculares; particularmente interacciones de tipo π -carbonilo, dando paso a la restricción de la planaridad.

6.2.3 Síntesis de los complejos catiónicos de Ir(III) **3b-d-BF₄**.

El complejo **3b-BF₄** se prepara a partir de una disolución del complejo **1b** en CH₂Cl₂, con posterior adición de un equivalente de Ag[BF₄], para formar el complejo **3b-BF₄** [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,6- η -(CH=C(Cl)-C(O)-CH=CH-)CO)][BF₄] como sólido café oscuro con rendimiento del 87%.

Las iridaciclohexadienonas **3c-BF₄** [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,6- η -(CH=C(Ph)-C(O)-CH=CH-)CO)][BF₄] y **3d-BF₄** [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,6- η -(CH=C(^tBu)-C(O)-CH=CH-)CO)][BF₄], se obtienen a partir del dímero de iridio [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂, y la posterior adición de 2 equivalentes de 2-Ph-1,4-benzoquinona o 2-^tBu-1,4-benzoquinona, según sea el caso, en CH₂Cl₂ a 4 °C y la adición simultánea de dos equivalentes de Tpm^{Me2} y Ag[BF₄] a temperatura ambiente, obteniendo rendimientos del 78 y 81%, respectivamente (Esquema 6.4).

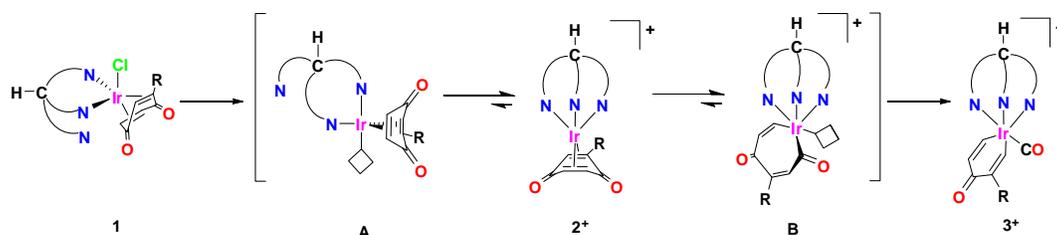


Esquema 6.4. Síntesis de los complejos de iridaciclohexa-2,5-dien-4-ona **3b-BF₄** y **3d-BF₄**.

Como se puede observar, las síntesis de los complejos **3b-d-BF₄** se llevaron a cabo por diversas rutas de reacción, esperando observar en algún momento la formación del complejo análogo a **2a-BF₄**, sin embargo no fue posible. Esto puede ser atribuido al impedimento estérico que genera el grupo R de las benzoquinonas sustituidas y al efecto

estérico causado por los $\text{CH}_{3\text{pz}}$, resultando mas evidente en el caso de la 2-^tBu-1,4-benzoquinona, ya que especie catiónica de Ir(III) se forma de manera inmediata.

El proceso de descarbonilación posiblemente se origina al sufrir el cambio de hapticidad del ligante Tpm^{Me_2} , y esto conduce la activación del enlace C-CO del anillo benzoquinona concluyendo en la formación del iridaciclohepta-3,6-dien-2,5-diona, la vacante de coordinación generada que es ocupada por uno de los grupos carbonilo, de tal forma que el ligante se estabiliza por efecto de retrodonación con los carbonilos metálicos, generando así al complejo catiónico de Ir(III) (Esquema 6.5).



Esquema 6.5. Posible mecanismo de descarbonilación para 1,4-benzoquinona coordinada.

6.2.3.1 Caracterización estructural de los complejos catiónicos de Ir(III) **3b-d-BF₄**.

La caracterización completa de las iridaciclohexadienonas **3b-d-BF₄** se realizó por IR, difracción de rayos X, RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones HMQC y HMBC.

En el espectro de IR de **3b-d-BF₄**, se presenta una banda característica de vibración Ir-C=O entre 2052 a 2061 cm^{-1} , y el grupo carbonilo derivado del metalacilo se mantiene en el orden de 1624 cm^{-1} . Las banda (B-F) característica para el anión $[\text{BF}_4]^-$ en los tres complejos se observa en la cercanía de los 1053 cm^{-1} .

Los datos de RMN de ^1H para los tres complejos se muestran en la Tabla 6.6. En el análisis de estos datos, podemos observar que los protones correspondientes a las posiciones 2 y 6 presentan un desplazamiento a frecuencias altas debido al efecto de protección que ejerce el centro metálico, por su parte el protón de la posición 5 al estar

mas alejado del centro metálico, aparece a frecuencias menores y el ligante Tpm^{Me2} muestra un patrón asimétrico derivado de la sustitución del metalaciclo.

Tabla 6.6. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) para los complejos **3b-d-BF₄**.

Compuesto	H-2	H-5	H-6	CH _{(pz)3}	3CH _{pz}	CH _{3pz}
3b	8.86	7.18	8.67	8.24	6.33, 6.32, 6.13	2.80, 2.79, 2.76, 2.42, 2.40, 2.20
3c	8.78	7.05	8.61	8.22	6.31, 6.29, 6.10	2.77, 2.76, 2.73, 2.44, 2.40, 2.24
3d	8.42	6.88	8.25	8.23	6.31, 6.29, 6.11	2.79, 2.78, 2.76, 2.36, 2.36, 2.19

Los datos de RMN de ¹³C{¹H} (Tabla 6.7) hacen evidente la presencia del carbonilo metálico, así como del carbonilo del metalaciclo a frecuencias bajas. Respecto a los carbonos C-2 y C-6 estos se presentan con desplazamientos ligeramente más bajos, comparado con el observado para el carbono de la posición cinco.

Tabla 6.7. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, 25 °C) para los complejos **3b-d-BF₄**.

Compuesto	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C _{(pz)3}	CH _{pz}
3b	188.1	127.6	129.8	NO	138.4	134.3	69.9	111.9, 110.1, 110.0
3c	195.9	133.8	140.1	159.2	137.8	132.6	69.9	110.8, 109.9, 109.8
3d	198.1	125.8	144.3	159.6	139.1	129.5	69.9	110.7, 109.8, 109.7

En este estudio se presenta por primera vez la descarbonilación de 1,4-benzoquinonas coordinadas a un centro metálico para formar iridaciclos. En la revisión bibliográfica realizada, no existen reportes acerca de procesos de descarbonilación derivados de sistemas análogos, con sustituyentes en 1,4-benzoquinonas coordinadas y ligantes poco voluminosos.^{49a,b,54c}

La estructura del complejo **3b-BF₄** se confirmó por difracción de rayos X de monocristal (Figura 6.16). El sistema es ortorrómbico, con grupo espacial *Pnma*. El grupo Cl que se encuentra en la posición 3 y el hidrógeno de la posición 5 del metalaciclo, presentan un desorden posicional, teniendo una ocupación del 50% cada uno.

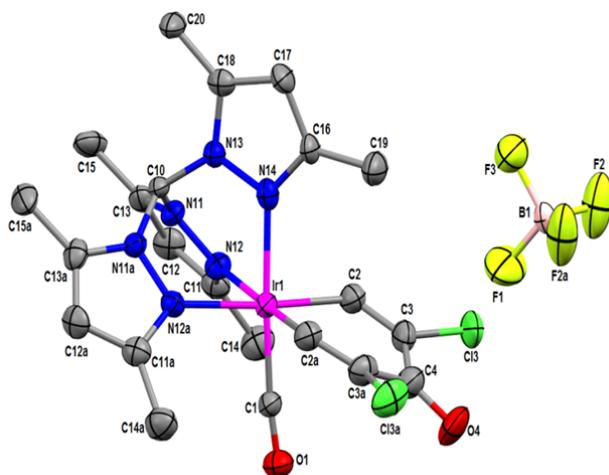
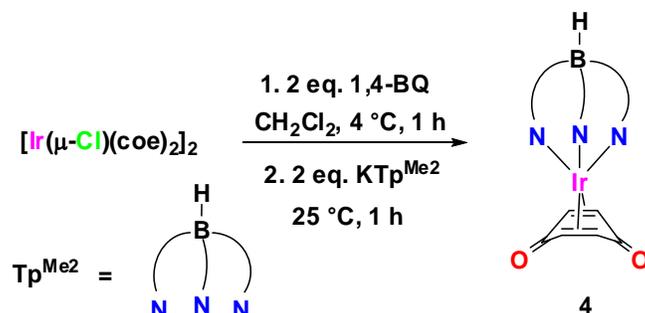


Figura 6.16. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta^2\text{-(CH=C(Cl)-C(O)-CH=CH-)CO})][\text{BF}_4]$ (**3b-BF₄**) con probabilidad de elipsoides 30%. (se omiten átomos de hidrógeno, los átomos Cl-3 e H-3 se encuentran desordenados ocupando el 0.5 de la posiciones). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-C2 2.017(8), Ir1-C1 1.870(1), Ir1-N12 2.154(6), Ir1-N14 2.106(2), C2-C3 1.329(1), C3-C4 1.509(1), C1-O1 1.127(1), C4-O4 1.226(1); N12-Ir1-N14 84.3(3), N12-Ir1-C2 93.8(3), N14-Ir1-C2 92.2(3), Ir1-C1-O1 173.2(10), N14-Ir1-C1 176.5(4).

6.3 Complejos Ir-BQ con el ligante aniónico Tp^{Me_2} .

6.3.1 Síntesis del complejo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ (**4**).

La reacción del dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ con dos equivalentes de la 1,4-benzoquinona y posterior adición de dos equivalentes de la sal KTp^{Me_2} , da lugar a la formación de la especie $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ **4** como sólido naranja, con rendimiento cuantitativo (Esquema 6.6).



Esquema 6.6. Síntesis del complejo neutro Ir-Tp^{Me2}(BQ).

6.3.1.1 Caracterización del complejo [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(2,3,4,5- η -1,4-benzoquinona)] (4).

El complejo **4**, fue caracterizado mediante IR, RMN de ^1H y ^{13}C , y difracción de rayos X. En el espectro de IR, se observa la banda de vibración en 2561 cm^{-1} correspondiente al enlace B-H, frecuencia característica para una coordinación de tipo κ^3 . Las bandas de tensión del grupo C=O, se presentan en 1662 y 1550 cm^{-1} , valores semejantes para el análogo catiónico, el complejo **2a-BF₄**.

Como es de esperarse, para un ligante trípode de características aniónicas es poco probable observar la formación de una especie dicoordinada similar a **1a**. En el estudio por RMN de ^1H , se observa un patrón simétrico y fluxional. Mostrando a frecuencias bajas entre 3.36 y 2.35 ppm, un par de señales correspondientes a los 6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$ y en 5.80 ppm la señal para los 3 CH_{pz} . Los cuatro C-H del ligante 1,4-benzoquinona se presenta en 5.19 ppm como una señal simple. Con base en estos resultados, es sencillo proponer la formación de la especie neutra **4**, que a diferencia del complejo análogo **2a-BF₄**, **4** se encuentra estabilizado por el ligante Tp^{Me2}, que compensa la carga del ión metálico, para formar un complejo de Ir(I) de 18 electrones.

El estudio de difracción de rayos X muestra distancias y ángulos de enlace muy semejantes a las observadas para **2a-BF₄**, con distancias promedio Ir-C de 2.153 \AA , Ir-N de 2.163 \AA y ángulo N-Ir-N de 84.84° , la perspectiva ORTEP se muestra en la Figura 6.17.

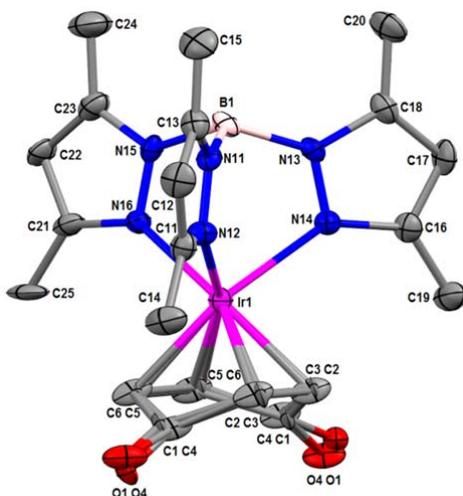
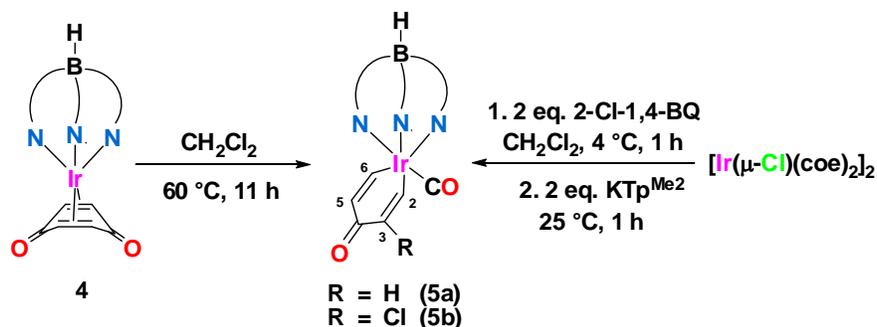


Figura 6.17. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ (**4**) con probabilidad de elipsoides 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno, los átomos correspondientes al ligante BQ se encuentran desordenados ocupando el 0.5 de la posiciones). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-C2 2.161(8), Ir1-C3 2.159(8), Ir1-C5 2.159(8), Ir1-C6 2.159(8), Ir1-N12 2.104(9), Ir1-N14 2.207(7), C2-C3 1.34(3), C1-O1 1.22(6); N12-Ir1-N14 85.1(2), N12-Ir1-C2 159.6(9), N12-Ir1-C3 156.5(13), N12-Ir1-C5 96.5(11), N12-Ir1-C6 96.6(12).

6.3.2 Síntesis de los complejos **5a**, **5b** $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=C(R)-C(O)-CH=CH-CO})]$.

Cuando el complejo **4** se calienta en CH_2Cl_2 a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 11 horas, se obtiene un sólido café oscuro correspondiente al complejo **5a** $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=CH-C(O)-CH=CH-CO})]$ con rendimiento del 87%.

Por otra parte cuando se hace reacción el complejo dimérico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$, con la adición de dos equivalentes de la 2-Cl-1,4-benzoquinona y posterior adición de la sal KTp^{Me_2} , se obtiene un sólido café oscuro correspondiente a **5b** $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=C(Cl)-C(O)-CH=CH-CO})]$ con rendimiento del 34% (Esquema 6.7).



Esquema 6.7. Síntesis de iridaciclohexa-2,5-dien-4-onas neutras **5a** y **5b**.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que el ligante Tp^{Me_2} , muestra una total analogía con el ligante neutro Tpm^{Me_2} en relación al proceso de descarbonilación. Es preciso mencionar que la naturaleza aniónica de este ligante solo permite la formación de complejos con un modo de coordinación de tipo κ^3 , como se observó en **4**, sin embargo se requiere de un tiempo prolongado de calentamiento para obtener a **5a** con respecto al análogo **3a-BF₄**.

Por otro lado al emplear la 2-Cl-1,4-benzoquinona no fue posible obtener un sistema análogo a **4** con la 2-Cl-1,4-benzoquinona coordinada $\eta^4:\pi^2$, sin embargo se presenta la descarbonilación de la benzoquinona obteniendo el derivado **5b**, confirmándose de esta forma que el proceso de descarbonilación, se produce a partir de impedimento estérico en la esfera de coordinación entre los metilos de pirazol y el grupo R de la quinona, obteniendo en esta situación el complejo neutro de Ir(III). Los compuestos **5a** y **5b** fueron caracterizados mediante espectroscopía de IR, RMN de ^1H y ^{13}C mostrando los desplazamientos característicos observados para las especies catiónicas **3a-d-BF₄**.

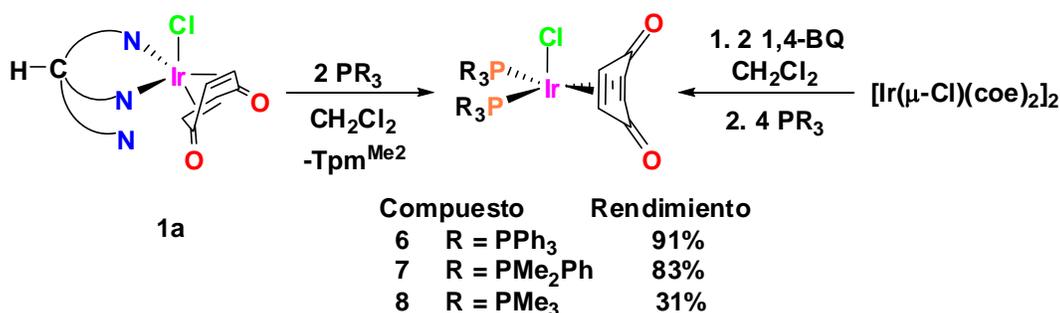
7 Resultados y discusión de la reactividad de los complejos: **1a** con bases de Lewis y ácidos de Brønsted y **3a,d-BF₄** con ácidos de Brønsted

7 Resultados y discusión de la reactividad de los complejos: **1a** con bases de Lewis y ácidos de Brønsted y **3a,d-BF₄** con ácidos de Brønsted.

7.1 Reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (**1a**) con PR_3 .

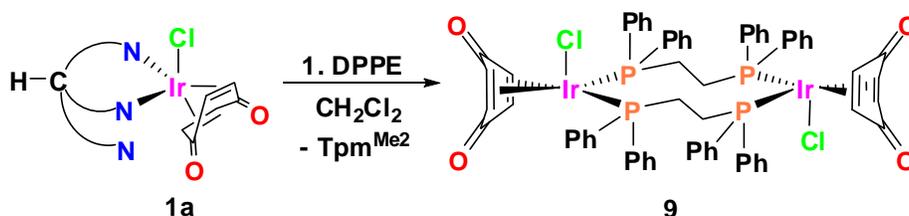
Cuando se hace reaccionar al complejo **1a** en CH_2Cl_2 , con un equivalente de PPh_3 , a temperatura ambiente durante 2 horas, el crudo de reacción muestra una mezcla de compuestos, que corresponden a **1a** y a **6** $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]$ en proporciones (1:1), asimismo en el espectro de RMN de ^1H , se observan las señales características para el ligante Tpm^{Me_2} sin coordinar. Con base en estos resultados, la adición de un segundo equivalente de PPh_3 , completa la reacción, obteniendo un polvo naranja con rendimiento del 91 %.

En este mismo sentido cuando la reacción se lleva a cabo, a partir de complejo **1a** y dos equivalentes de PMe_2Ph o PMe_3 , se observa la formación de los compuestos análogos **7** $[(\text{PMe}_2\text{Ph})_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ y **8** $[(\text{PMe}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ con rendimientos de 83% y 31%, respectivamente (Esquema 7.1). Cabe mencionar que el bajo rendimiento de **8**, podría deberse a la formación de subproductos que se generan en el seno de reacción los cuales no pudieron ser identificados.



Esquema 7.1. Síntesis de complejos neutros del tipo $[(\text{PR}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (**6**, **7** y **8**).

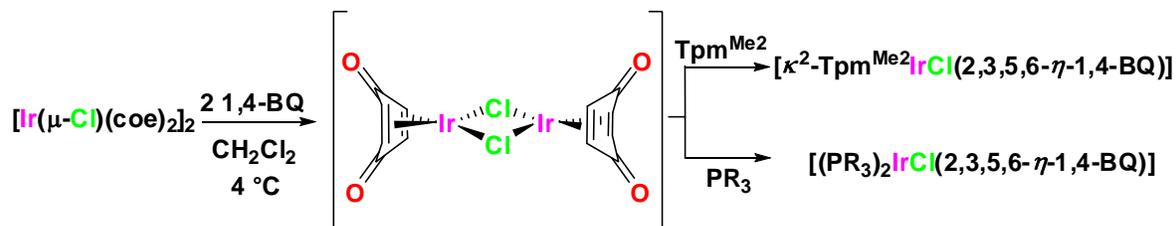
Cuando se lleva a cabo evaluación de la reactividad del complejo **1a** en presencia de un equivalente de 1,2-bis(difenilfosfino)etano, se esperaba la formación de la especie $[\kappa^2-(1,2\text{-bis(difenilfosfino)etano})\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$; sin embargo, en este caso se formó el complejo **9** $[(\mu\text{-}(1,2\text{-bis(difenilfosfino)etano}))\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]_2$, con un rendimiento del 80% (Esquema 7.2).



Esquema 7.2. Síntesis del complejo dimérico $[(\mu\text{-DPPE})\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]_2$ (**9**).

Como se ha observado en estos sistemas, el ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ es desplazado fácilmente por la fosfina, y con base en esto, se llevo a cabo la síntesis de **6** partiendo del complejo dimérico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ y la benzoquinona en CH_2Cl_2 , con la posterior adición a temperatura ambiente de la fosfina, obteniendo un rendimiento de reacción del 87%. Continuando con esta metodología es posible obtener los complejos análogos **7** – **9** (Esquema 7.1).

Con base en lo antes mencionado es posible proponer que la síntesis de los complejos del tipo $[(\text{PR}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ así como **1a**, proceden a través de la formación de la especie dimérica $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})]_2$ (Esquema 7.3), la cual en presencia del ligante PR_3 ó $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$, produce la ruptura del dímero formando el producto correspondiente.



Esquema 7.3. Propuesta de intermediario de reacción posterior a la adición de la BQ.

7.1.1 Estructura de los complejos [(PR₃)₂Ir(2,3,5,6-η-1,4-benzoquinona)Cl].

En el espectro de infrarrojo de **6**, se observan las bandas de vibración en 1675 y 1630 cm⁻¹, correspondientes al grupo C=O, otra banda de interés es la que se observa en 1434 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace C-P.

El espectro de RMN de ¹H de **6**, muestra en δ 7.36 y 7.18 las señales correspondientes a los C-H de fenilo y en 4.22 ppm la señal correspondiente a los protones de benzoquinona. En el espectro de RMN de ¹³C{¹H} las señales de los carbonilos y los C-H olefínicos de la 1,4-benzoquinona se observan en 166.4 y 81.0 ppm respectivamente. La resonancia de ³¹P muestra una señal en -13.6 ppm. De acuerdo con los resultados por obtenidos mediante RMN, se puede proponer que el complejo **6** es altamente fluxional con una simetría C_s.

La difracción de rayos X del complejo **6**, confirma la simetría observada en solución, presentando un grupo puntual C_s. El compuesto cristaliza como un sistema monoclinico con grupo espacial P2_{1/c}. De geometría pirámide de base trapezoidal (Figura 7.1), en donde las cuatro posiciones de la base están conformadas por los dos átomos de fósforo y el par de olefinas derivadas del anillo benzoquinona. La posición apical se encuentra ocupada por el átomo de cloro, mostrando una distancia de enlace de Ir-Cl de 2.455(17) Å. Respecto a las distancias Ir-P, éstas presentan un distancia de enlace promedio de 2.33 Å, por su parte los enlaces Ir-C registraron distancias de enlace de 2.19 (7) a 2.26 (5) Å, muy semejantes a las observadas en **1a** y **2a-BF₄**. En este caso la torsión del anillo de benzoquinona, presenta valores intermedios a los observados entre **1a** y **2a-BF₄**, con ángulos de 29.6° y 23.9° para α₁ y α₄, y 3.9° y 4.6° para β₁ y β₄, respectivamente. Estos datos muestran que a pesar de la torsión reflejada en α, la desviación del oxígeno en plano carbonílico es menor respecto de **1a** y **2a-BF₄**. De esta forma se pone en evidencia que, independientemente de contar con dos moléculas de trifenilfosfina, su ángulo de cono genera menor impedimento estérico, que el ligante Tpm^{Me2} coordinado tanto en forma bidentada como tridentada.

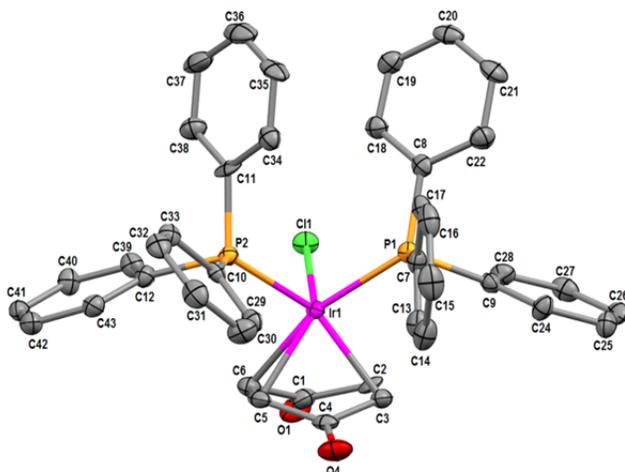


Figura 7.1. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (**6**) con probabilidad de elipsoides 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace: Ir1-P1 2.346(2), Ir1-P2 2.340(2), Ir1-Cl1 2.456(2), Ir1-C2 2.263(5), Ir1-C3 2.245(8), Ir1-C5 2.196(7), Ir1-C6 2.226(7), C2-C3 1.413(2), C1-O1 1.239(9); P1-Ir1-P2 96.87(6), Cl1-Ir1-P1 95.28(6), Cl1-Ir1-P2 94.94(6), Cl1-Ir1-C2 88.3(2), P1-Ir1-C2 101.4(2), P2-Ir1-C2 161.1(2).

El arreglo cristalino de **6**, muestra cuatro interacciones intramoleculares de tipo donador-aceptor correspondientes a $\text{CH}_{\text{Ph}} \cdots \text{Cl}$ y $\text{CH}_{\text{Ph}} \cdots \text{O}$ (Tabla 7.1), las cuales pueden contribuir a estabilizar la geometría de la molécula. Por otro lado se observan dos interacciones intermoleculares $\text{CH} \cdots \text{O}$, presentando arreglos de tipo tornillo a lo largo del eje b .

Tabla 7.1. Parámetros geométricos asociados con interacciones C-H intra e intermoleculares para el complejo **6**.

Donador-Aceptor	D-H/ \AA	H \cdots A/ \AA	D \cdots A/ \AA	D-H \cdots A/ $^\circ$
C13-H13 \cdots O4	0.950	2.490	3.288(9)	142.0
C18-H18 \cdots Cl1	0.950	2.570	3.331(7)	137.0
C29-H29 \cdots O4	0.950	2.580	3.482(9)	159.0
C39-H39 \cdots Cl1	0.950	2.760	3.575(7)	145.0
C20-H20 \cdots O1 ⁱ	0.950	2.420	3.265(9)	148.0
C21-H21 \cdots O4 ⁱⁱ	0.950	2.570	3.183(9)	122.0

Códigos de simetría (i) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y+1/2, z+1/2$.

Los compuestos **7**, **8** y **9** fueron caracterizados por espectroscopía de IR, RMN de ^1H y ^{13}C , mostrando un patrón semejante a **6** para el anillo de la 1,4-benzoquinona. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal en -33.1 ppm correspondiente al grupo PMe_2Ph para **7**, mientras que en **8** la trimetilfosfina coordinada se observa en -39.4 ppm. A diferencia de la señal presentada para **6-8**, el compuesto **9** muestra un efecto de protección del centro metálico al fósforo ya que su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal en 32.8 ppm, debido a que la fosfina se encuentra actuando como puente entre dos metales.

La representación ORTEP de los complejos **7**, **8** y **9** se muestran en las Figuras 7.2, 7.3 y 7.4. El complejo **8** cristaliza como un sistema monoclinico con grupo espacial $\text{P}2_1/c$, por su parte los compuestos **7** y **8** cristalizaron como sistemas triclinicos con un grupo espacial $\text{P}1$, cabe mencionar que en el caso de **7**, éste presenta dos moléculas dentro de la celda unitaria. Como resultado de estos estudios se muestra que los complejos **6**, **7**, **8** y **9** presentan estructuras análogas. Sin embargo, se presentan algunas variaciones que pueden ser debidas a la naturaleza de la fosfina coordinada; como el caso del valor promedio de los ángulos α para las benzoquinonas coordinadas ya que los mayores valores registrados están asociados directamente al volumen de ángulo de cono⁸⁰ de cada fosfina siguiendo la siguiente tendencia: PPh_3 ($29.6(4)^\circ$) \approx DPPE ($29.5(4)^\circ$) $>$ PPhMe_2 ($25.9(4)^\circ$) \approx PMe_3 ($26.5(4)^\circ$).

Las diferencias más importantes para estos sistemas son: en el caso del complejo **8** se presenta una distancia de enlace Ir-Cl más corto con 2.38 (3) Å, mientras que **6** muestra una distancia mayor en 2.45 (2) Å. Respecto a **7** y **9** ambos presentan distancias promedio de 2.42 Å. Referente a las distancias Ir-Cg(C2-C3) e Ir-Cg(C5-C6) resultan ser muy semejantes a los complejos **6** y **8**. El enlace C=O del complejo **8** es más corto debido al menor ángulo de cono de la fosfina, finalmente el complejo **9** muestra un arreglo centrosimétrico con una conformación de tipo silla correspondiente al macrociclo ($\text{Ir}_2\text{P}_4\text{C}_4$).

Con base en lo anterior se realizó el cálculo del porcentaje de carácter de pirámide de base cuadrada (pbc) de los diferentes derivados de fosfina sintetizados. Para esta medición se tomó en consideración el parámetro τ . El 100% de carácter pbc corresponde a un valor de $\tau = 0$ por otra parte, si $\tau = 1$, corresponde a un 100% de carácter bpt.⁸¹ De acuerdo con lo mencionado, se obtuvieron los siguientes parámetros: para **6** ($\tau = 0.04$, 96%), **7** ($\tau = 0.09$,

91%), **7A** ($\tau = 0.07$, 93%), **8** ($\tau = 0.19$, 81%) y **9** ($\tau = 0.11$, 89%), concluyendo que el carácter de pbc se incrementa al aumentar el ángulo de cono de la fosfina.

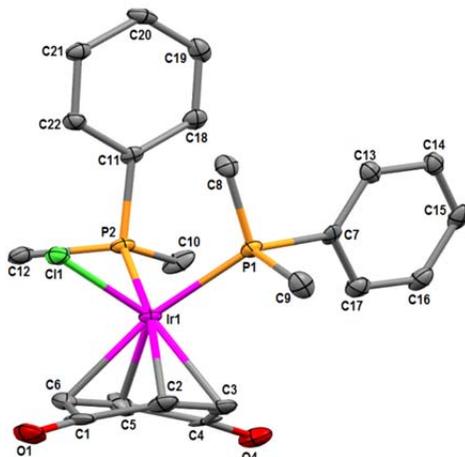


Figura 7.2. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo [(PMe₂Ph)₂Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinona)Cl] (**7**) con probabilidad de elipsoides 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-P1 2.305(3), Ir1-P2 2.302(2), Ir1-Cl1 2.420(3), Ir1-C2 2.250(1), Ir1-C3 2.215(9), Ir1-C5 2.223(9), Ir1-C6 2.240(9), C2-C3 1.420(2), C1-O1 1.237(1); P1-Ir1-P2 93.26(9), Cl1-Ir1-P1 89.68(9), Cl1-Ir1-P2 92.35(9), P2-Ir1-C2 164.0(2), P2-Ir1-C3 136.3(3).

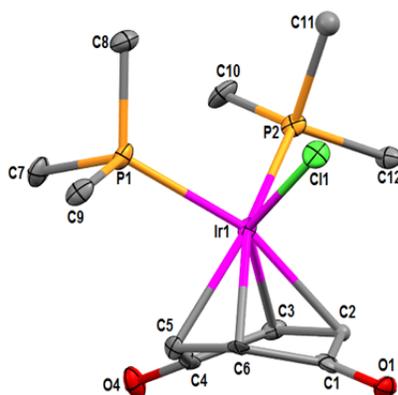


Figura 7.3. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular [(PMe₃)₂Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinona)Cl] (**8**) con probabilidad de elipsoides 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-P1 2.323(3), Ir1-P2 2.271(3), Ir1-Cl1 2.388(3), Ir1-C2 2.194(1), Ir1-C3 2.191(9), Ir1-C5 2.230(1), Ir1-C6 2.271(9), C2-C3 1.340(1), C1-O1 1.212(1); P1-Ir1-P2 95.38(9), Cl1-Ir1-P1 86.80(9), Cl1-Ir1-P2 89.55(9), P2-Ir1-C2 162.3(3), P2-Ir1-C3 147.9(2).

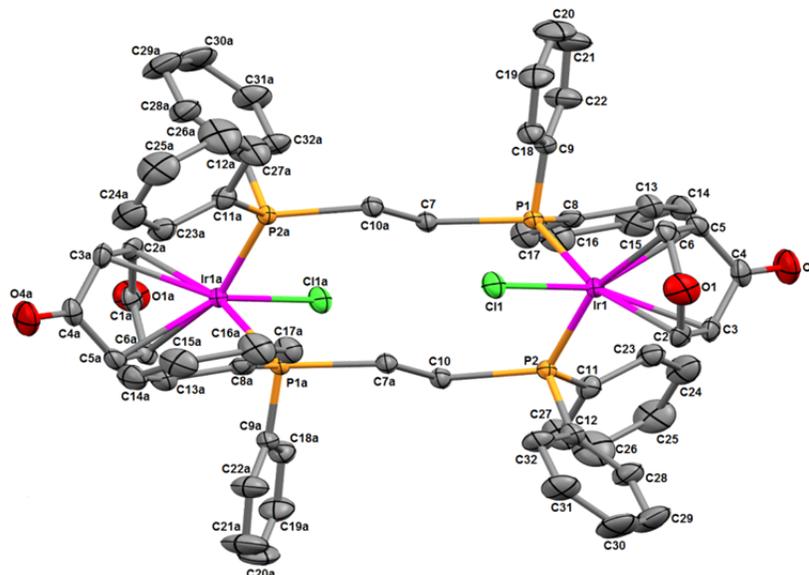


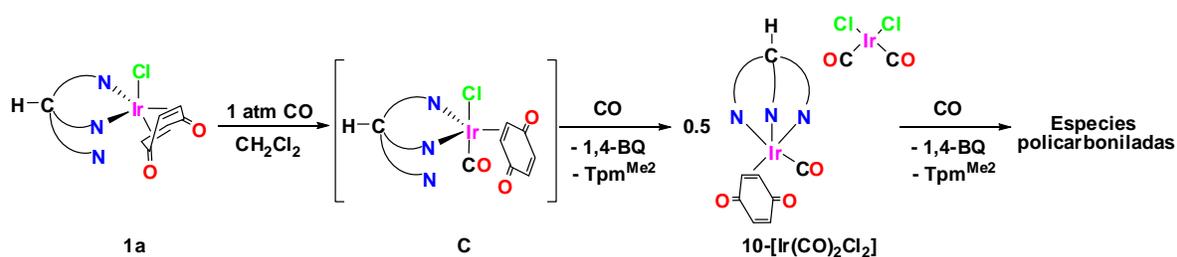
Figura 7.4. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del $[(\mu\text{-}(1,2\text{-bis(difenilfosfino)etano))Ir(2,3,5,6-\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona)Cl}]_2$ (**9**) con probabilidad de elipsoides 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-P1 2.328(9), Ir1-P2 2.326(8), Ir1-Cl1 2.460(1), Ir1-C2 2.209(4), Ir1-C3 2.192(4), Ir1-C5 2.253(4), Ir1-C6 2.262(4), C2-C3 1.409(6), C1-O1 1.217(6); P1-Ir1-P2 95.41(3), Cl1-Ir1-P1 95.46(3), Cl1-Ir1-P2 96.07(3), P2-Ir1-C2 95.62(1), P2-Ir1-C3 87.37(1), P2-Ir1-C5 143.70(1), P2-Ir1-C6 159.83(1).

7.2 Reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6-\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona)Cl}]$ (**1a**) con CO.

Cuando se hace reaccionar al complejo neutro **1a**, bajo una atmosfera de CO a temperatura ambiente durante 50 minutos, se observa la formación del complejo catiónico **10**- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2][\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3-\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})(\text{CO})][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ con rendimiento del 71% (Esquema 7.4).

El seguimiento de la reacción por RMN de ^1H , después de cinco minutos muestra un cambio de coloración en la solución que va del amarillo pálido a amarillo verdoso, observándose la presencia de una mezcla de compuestos correspondientes a **1a**, **10**-

$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$, y los ligantes libres, benzoquinona y Tpm^{Me_2} en proporciones (1:1:1:1). Asimismo, a medida que se consume **1a** se observa la formación de especies policarboniladas que no fueron identificadas.



Esquema 7.4. Síntesis del complejo catiónico $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})(\text{CO})][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$.

El compuesto **10-[Ir(CO)₂Cl₂]** muestra una estructura análoga a la especie intermediaria $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,2\text{-}\eta\text{-}\text{C}_2\text{H}_4)\text{CO}]^+$ en la reacción de carbonilación del compuesto diolefínico $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,2\text{-}\eta\text{-}\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ mencionada en la introducción.³ Es posible proponer que la formación del complejo **10-[Ir(CO)₂Cl₂]** transcurre mediante una reacción de desproporción a partir del intermediario (C) $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})(\text{CO})\text{Cl}]$, este compuesto fue obtenido de manera fortuita y caracterizado mediante difracción de rayos X, en la Figura 7.5 se muestra la representación ORTEP del compuesto (C), el cual tiene una benzoquinona coordinada de forma $\eta^2:\pi$ al centro metálico.

benzoquinona, estas últimas frecuencias son muy parecidas a las observadas en el complejo de partida **1a**.

El espectro RMN de ^1H de **10**- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (Figura 7.6), presenta las señales correspondientes al ligante Tpm^{Me_2} mostrando equivalencia en dos de sus tres anillos de pirazol, cuyos metilos se observan como cuatro señales simples entre 2.48 y 1.30 ppm con intensidades relativas 2:1:1:2, las señales de C-H de pirazol se muestran en 6.49 y 6.31 ppm (2:1), y el C-H broche en 8.24 ppm. Los C-H olefínicos del ligante benzoquinona para este sistema, se presentan como dos singuletes, uno en 4.89 ppm, correspondiente a los protones H-2,3 , este desplazamiento es el resultado del efecto de protección por parte del centro metálico al coordinarse $\eta^2:\pi$, fenómeno previamente observado en **1a**. En 6.56 ppm se muestra el otro singulete correspondiente a los protones H-5,6 presentando un desplazamiento análogo al de la 1,4-benzoquinona libre.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 7.7), el ligante Tpm^{Me_2} presenta un patrón de señales semejante al observado por RMN de ^1H . Las señales correspondientes a los carbonos olefínicos del ligante benzoquinona se observan en 28.2 y 138.6 ppm etiquetados para los carbonos C-2,3 y C-5,6 respectivamente. El carbonilo metálico se observa a frecuencias altas en 198.2 ppm.

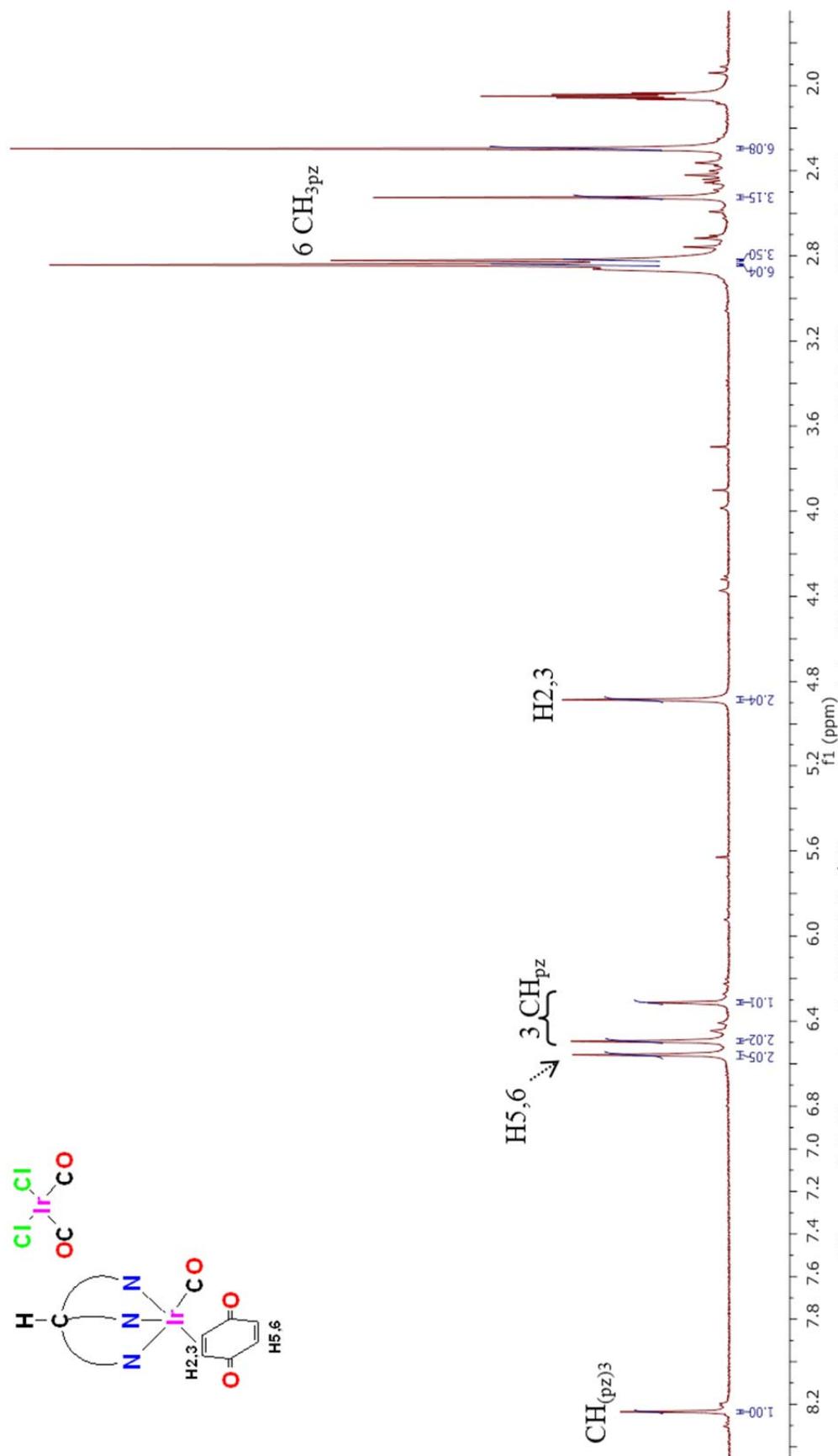


Figura 7.6. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **10**- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ a 300 MHz en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

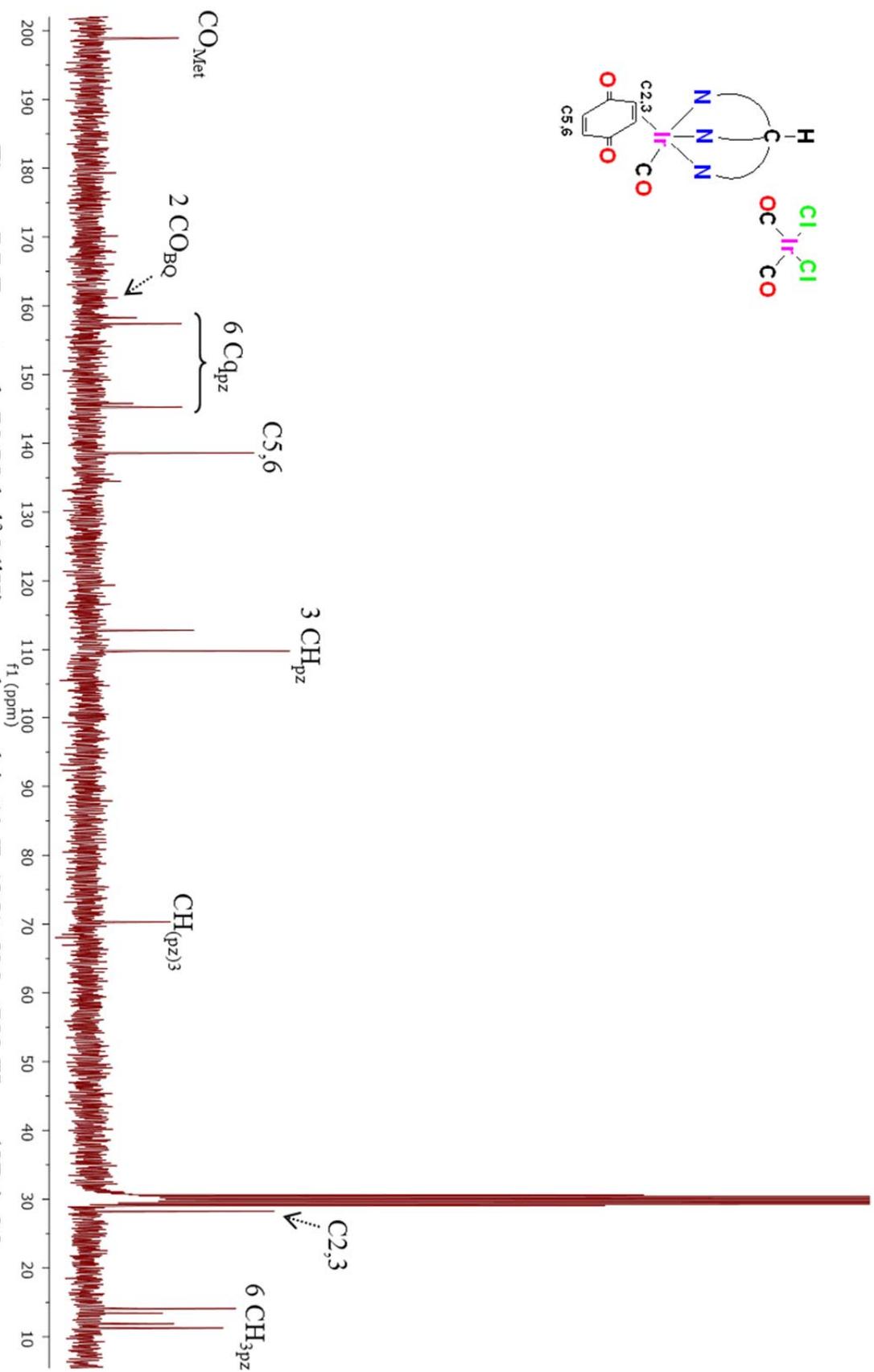


Figura 7.7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el complejo $10\text{-}[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ a 75 MHz en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

La estructura molecular de **10-[Ir(CO)₂Cl₂]** se confirmó mediante el estudio de difracción de rayos X (Figura 7.8). Esta molécula cristalizó en un sistema monoclinico con grupo espacial $P2_1/c$. Dicha estructura presenta una geometría de tipo bipirámide trigonal distorsionada; el ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ muestra una coordinación de tipo facial. En las posiciones apicales se encuentran dispuestos C7O y N12, presentando un ángulo de enlace N12-Ir1-C7 de $171.79(17)^\circ$. Respecto del ligante benzoquinona, éste se encuentra posicionado en el plano ecuatorial con distancias de enlaces promedio Ir-C de 2.117 Å. Como era de esperarse, para C2-C3 se obtuvo la distancia de enlace mayor con un valor de 1.470(6) Å, registrándose para el enlace no coordinado al centro metálico C5-C6 una distancia de 1.331(7) Å.

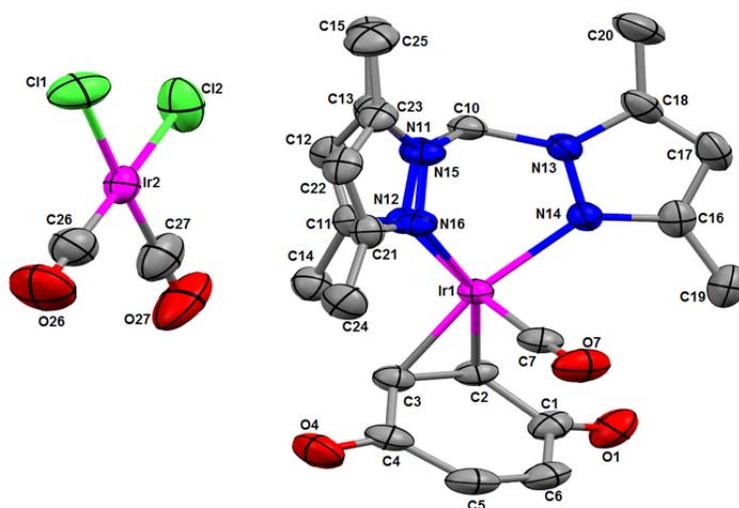
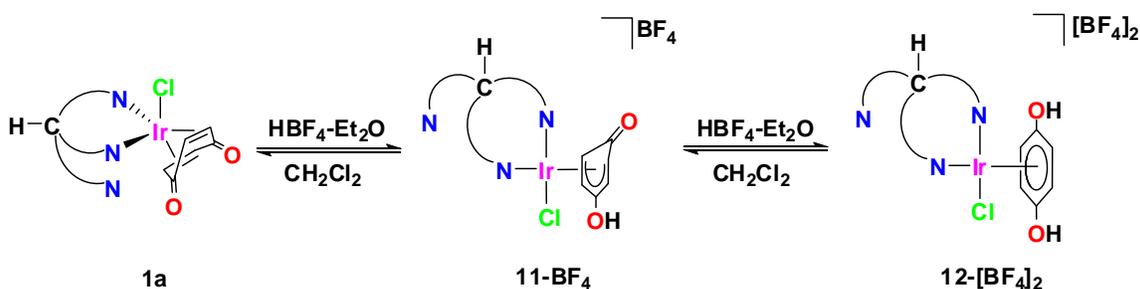


Figura 7.8. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})(\text{CO})][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (**10-[Ir(CO)₂Cl₂]**) con probabilidad de elipsoides 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace: Ir1-N12 2.184(4), Ir1-N14 2.142(3), Ir1-N16 2.147(3), Ir1-C2 2.114(4), Ir1-C3 2.121(4), Ir1-C7 1.843(5), C1-O1 1.224(6), C7-O7 1.141(7), Ir2-C26 1.819(6), Ir2-Cl1 1.224(6); N12-Ir1-N14 82.75(1), N12-Ir1-N16 82.35(1), N14-Ir1-N16 85.69(1), N12-Ir1-C2 92.32(1), N12-Ir1-C3 93.87(1), N14-Ir1-C2 116.28(1), Cl1-Ir2-C26 91.7(2), Cl2-Ir2-C26 178.4(2).

7.3 Reactividad del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})\text{Cl}]$ (**1a**) con HBF_4 .

Cuando se hace reaccionar el complejo **1a** con un equivalente de ácido tetrafluorobórico en CH_2Cl_2 , se genera una mezcla de compuestos correspondientes a las especies **11-BF₄** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2\text{-}6\text{-}\eta\text{-semiquinona})\text{Cl}][\text{BF}_4]$ y **12-[BF₄]₂** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1\text{-}6\text{-}\eta\text{-hidroquinona})\text{Cl}][\text{BF}_4]_2$ (Esquema 7.5).



Esquema 7.5. Reactividad del complejo **1a** con HBF_4 , síntesis de especies *semi*- e hidroquinona.

Con base en este resultado y con el propósito de aislar el complejo **11**, se decidió llevar a cabo un seguimiento de reacción por RMN de ^1H en $(\text{CD}_3)_3\text{CO}$ a partir de **1a**, variando las concentraciones del ácido tetrafluorobórico (48% en H_2O).

Al adicionar 0.25 equivalentes de HBF_4 a **1a** (Figura 7.9) se observa la formación inmediata de la especie SQ **11-BF₄** y la permanencia del complejo BQ ahora con un desplazamiento en 4.70 ppm, cabe mencionar que esta señal se recorre gradualmente con la adición secuencial del ácido. A partir de la adición de 1.00 equivalente de HBF_4 , se observa una señal en 5.47 ppm que corresponde a los protones de la especie HQ **12-[BF₄]₂**.

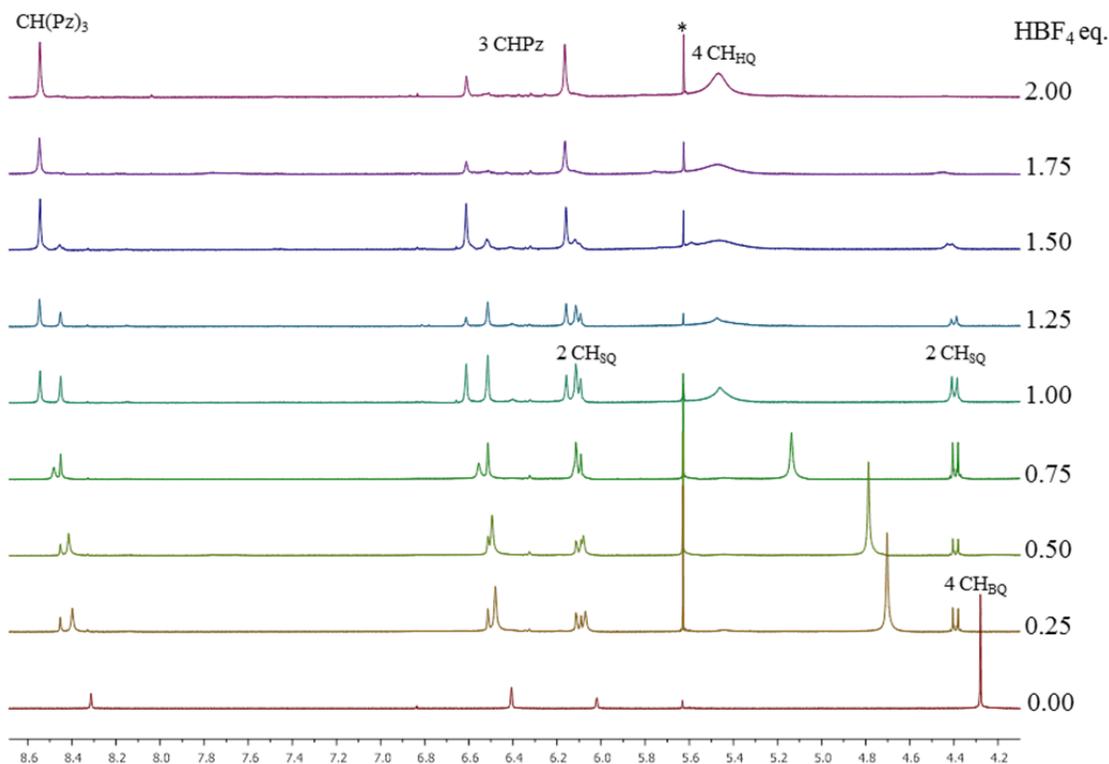


Figura 7.9. Valoración de **1a** con HBF₄ (48% en H₂O); Espectros de RMN de ¹H en (CD₃)₂CO.

Con base en estos resultados, en ningún de los casos se observa al complejo **11-BF₄** como único compuesto, sino como una especie intermediaria entre la benzoquinona y la hidroquinona. Sin embargo cuando se adicionan 0.75 equivalentes, el complejo **11-BF₄** se observa en mayor proporción. Tomando en consideración este estudio se llevó a cabo la reacción a escala preparativa utilizando 0.75 equivalentes de HBF₄-Et₂O, en estas condiciones se logró obtener a **11-BF₄** en mayor proporción dentro de la mezcla de **1a** y **12-[BF₄]₂**

En el espectro de RMN de ¹H de la mezcla de reacción se observan las señales características para el ligante Tpm^{Me₂} coordinado κ^2 , análogas a las observadas para el compuesto **1a**. El anillo de la *semi*quinona (SQ) se presenta como un par de señales dobles en 6.11 y 4.39 ppm, con una constante de acoplamiento $^3J_{H-H} = 6$ Hz correspondientes a los C-H. Los desplazamientos químicos de este sistema, se compararon con especies semejantes del tipo *semi*quinona como es el caso del complejo [Cp*Ir(η^5 -*semi*quinona)]⁺

reportado por Bras y colaboradores,^{49a} el cual muestra un par de señales dobles con diferencia de desplazamientos de 0.80 ppm. En el mismo contexto Oh y colaboradores⁴⁸ reportan un complejo de manganeso [Mn(CO)₃(η^5 -semiquinona)] en donde los cuatro protones del anillo son equivalentes. Con base en estos resultados se puede deducir la fuerte contribución estérica que ocasiona el ligante Tpm^{Me2} reflejándose en la presencia de dos señales con ambientes químicos diferentes para el ligante SQ.

En el espectro de RMN de ¹³C se observan los C-H del ligante SQ en 82.7 ppm con constantes de acoplamiento de (¹J_{C-H} = 180 Hz) y 61.7 ppm (¹J_{C-H} = 178 Hz), asimismo las señales en 176.4 ppm y 152.4 ppm se asignan al carbono carbonílico y al carbono cuaternario base del grupo hidroxilo (OH).

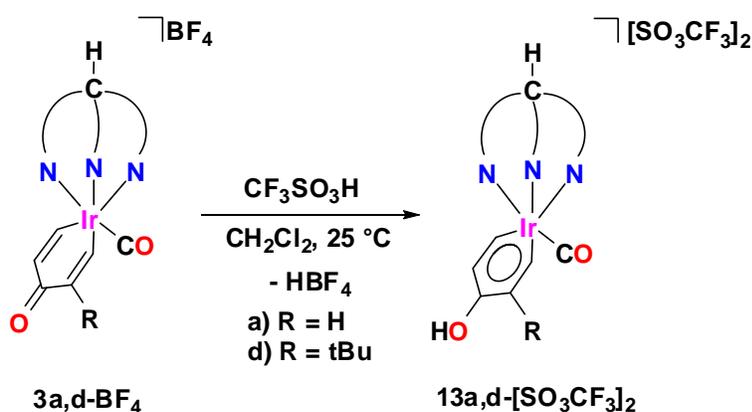
Finalmente, es posible deducir que la especie **11-BF₄** no es favorecida debido al equilibrio involucrado para su formación ya que éste está desplazado particularmente a la especie dicatiónica hidroquinona **12-[BF₄]₂**.

Cabe mencionar que cuando se hace reaccionar **1a** en presencia de dos equivalentes de ácido HBF₄, se observa la formación de la especie **12-[BF₄]₂** con rendimiento del 83%. En el espectro de infrarrojo se muestra una banda en 3561 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace O-H, respecto al grupo funcional C-O este presenta vibraciones en 1062 y 1032 cm⁻¹ respectivamente. Por último la banda característica para el grupo B-F se observa en 1049 cm⁻¹.

A partir del estudio por RMN de ¹H de **12-[BF₄]₂** en (CD₃OD), no fue posible observar la señal correspondiente a los grupos OH, sin embargo, los protones aromáticos de la hidroquinona se muestran en 5.39 ppm, cuyo desplazamiento es menor si se compara con los sistemas análogos reportados por Kim y Bras^{54c,59b} debiéndose a la naturaleza de los ligantes coordinados. En el espectro de RMN de ¹³C los carbonos aromáticos se observan en 74.6 ppm con una constante de acoplamiento C-H de ¹J_{C-H} = 179 Hz, y los carbonos base de OH se asignaron en 152.1 ppm. Cabe mencionar el ligante Tpm^{Me2} presenta un patrón de señales correspondiente a la simetría C_s.

7.4 Reactividad de complejos del tipo $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-}2\text{-R-}1,4\text{-benzoquinona})][\text{BF}_4]$ con ácidos.

Se ha observado que especies del tipo metalaciclohexadienonas, reaccionan con ácidos como HBF_4 , CF_3COOH y/o $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ para formar especies de tipo metalabenceno.⁶⁰ En base a los antecedentes se probó la reactividad de los complejos **3a-BF₄** y **3d-BF₄** con este tipo de ácidos, con la intención de formar especies metálicas de tipo iridafenol (Esquema 7.6).



Esquema 7.6. Síntesis de iridafenoles **13a- $[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$** y **13d- $[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$** .

Cuando se hace reaccionar al complejo **3a-BF₄** con 10 equivalentes del ácido $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ en CH_2Cl_2 durante 24 horas se genera el complejo **13a- $[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$** . Mediante el seguimiento de la reacción en CD_3CO por RMN de ^1H , se adicionaron gradualmente de 10 en 10 equivalentes del $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, a partir de la primera adición, se observa una mezcla de productos correspondientes a las especies **3a-BF₄** y **13a- $[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$** en relación 1:4, respectivamente. La adición total fue de 80 equivalentes para alcanzar una relación 1:9, sin embargo, no fue posible completar la formación del compuesto **13a- $[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$** , debiéndose probablemente a la reactividad de la acetona con el medio fuertemente ácido.

Por tanto, a niveles preparativos, se llevó a cabo la reacción a partir de una suspensión del complejo **3a-BF₄** en THF, con la adición posterior de 10 equivalentes de ácido $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ a temperatura ambiente durante 30 minutos, dando paso a la formación del iridafenol **13a-**

$[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$ $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=CH-C(OH)=CH-CH=)CO}][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$, con rendimiento del 70%.

Este compuesto fue caracterizado mediante infrarrojo, RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de IR, la banda característica de carbonilo metálico se muestra en 2085 cm^{-1} , respecto del iridafenol la banda de vibración del enlace C-OH se muestra 1255 cm^{-1} y el grupo funcional O-H en 3420 cm^{-1} y la banda de vibración correspondiente al anión triflato S=O se observa en 1307 y 1166 cm^{-1} .

En el espectro de RMN de ^1H , se observa que el ligante auxiliar $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ mantiene desplazamientos químicos muy cercanos a los observados para **3a-BF₄**; para el fragmento iridafenol, se observa en 13.65 ppm la señal derivada del grupo OH, y los protones *H*-2,6 y *H*-3,5 se observan desplazados a frecuencias altas en 11.02 y 7.79 ppm, respectivamente. Este efecto fue posible observarlo en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ya que *C*-2,6 se localizan en 177.4 ppm, los carbonos *C*-3,5 se observan en 132.2 ppm y el carbono base de OH se observa en 155.0 ppm. Con base en las propiedades estructurales que presenta el compuesto **13a- $[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$** no es posible hacer una comparación directa con complejos reportados por Bleeker⁶⁰ ya que en dichos iridafenoles el grupo hidroxilo se encuentra en posición *orto* al metal, sin embargo para éste compuesto el estudio espectroscópico confirma la aromaticidad del metalaciclo.

Con la finalidad de confirmar si el efecto estérico y/o la sustitución en el anillo favorece la formación del iridafenol, se hizo reaccionar a la iridaciclohexadienona sustituida con ^tBu, **3d-BF₄** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-(CH=C}^t\text{Bu)-C(O)-CH=CH-})\text{CO}][\text{BF}_4]$ en diclorometano, con ácidos del tipo $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ y CF_3COOH . La adición de un solo equivalente del ácido triflico genera al iridafenol en cuestión, sin embargo para asegurar el intercambio completo del anión, fue necesario adicionar dos equivalentes del ácido, obteniendo así el complejo **13d- $[\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=C}^t\text{Bu)-C(OH)=CH-CH=)CO}][\text{SO}_3\text{CF}_3]_2$. Por otra parte, se realizó una prueba exploratoria para la protonación del complejo **3d-BF₄** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,6\text{-}\eta\text{-(CH=C}^t\text{Bu)-C(O)-CH=CH)CO}][\text{BF}_4]$ mostrando que en presencia de un exceso del ácido trifluoroacético de 70 equivalentes aproximadamente, es posible obtener la especie **13d- $[\text{CF}_3\text{CO}_2]_2$** $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=C}^t\text{Bu)-C(OH)=CH-CH=)CO}][\text{CF}_3\text{CO}_2]_2$.

Existen reportes en la bibliografía sobre la formación de especies análogas para este sistema, las cuales se sintetizan a partir de reacciones en las que se involucran diversas activaciones de enlaces C-H y C=C, con la particularidad de que, en su mayoría, dichas especies se encuentran muy sustituidas a lo largo del metalaciclo.^{58h,i,82}

De la misma forma, los iridafenoles reportados por Bleeker⁶⁰ presentan la sustitución del anillo en dos posiciones (2,4). Al realizar la comparación entre los reportes antes mencionados, y los resultados experimentales obtenidos se podría proponer que la sustitución del anillo predispone una deslocalización del enlace mas eficiente, generando la especie aromática como es el caso de la formación del complejo **13d**-[SO₃CF₃]₂ [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,5- η^2 -CH=C('Bu)-C(OH)=CH-CH=)(CO)] [SO₃CF₃]₂.

8 Resultados y discusión de
complejos de
Ir-heterociclopentadienona

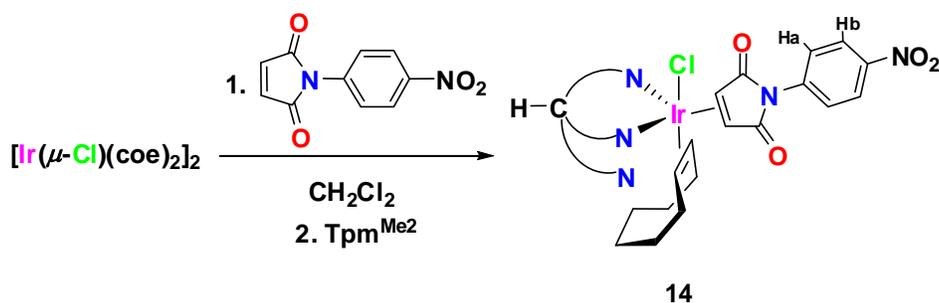
8 Resultados y discusión de complejos de Ir-heterociclopentendiona.

8.1 Síntesis de complejos del tipo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-alqueno})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$.

En este trabajo Doctoral, se planteó el estudio de la reactividad de ligantes de tipo heterociclopentendionas particularmente con la *p*-NO₂-fenilmaleimida y anhídrido maleico con el complejo dimérico de iridio, utilizado comúnmente como material de partida en nuestro grupo de investigación, así como el ligante espectador Tpm^{Me2}, intentando generar complejos análogos a los ya reportados para la 1,4-benzoquinona. Hay que resaltar que al comienzo de este trabajo, no se encontraron publicaciones u otros estudios que reportaran compuestos que contengan sistemas con el centro metálico de iridio.

8.1.1 Síntesis y caracterización del complejo neutro de Ir(I) $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (14).

Cuando se hace reaccionar al dímero de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en CH₂Cl₂ con dos equivalentes de la *p*-NO₂-fenil-maleimida con posterior adición de dos equivalentes del ligante Tpm^{Me2}; se obtiene el complejo neutro $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (14) como un sólido amarillo pálido, con rendimiento del 89% (Esquema 8.1).



Esquema 8.1. Síntesis del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (14).

En el espectro de IR de **14** se observan las bandas de vibración características para los grupos carbonilos (CO) de la maleimida en 1680 cm^{-1} y los grupos C-H en 2927 cm^{-1} .

Asimismo, en el espectro de RMN de ^1H se muestra al ligante Tpm^{Me_2} con un patrón de señales análogo al que se reporta para el complejo **1a** (apartado 6): los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ presentan intensidades 2:2:1:1 y los CH_{pz} una relación 2:1, indicando una simetría de tipo C_s con una coordinación bidentada de tipo κ^2 .

Respecto al ligante maleimida, aparece una señal ancha en 3.76 ppm correspondiente al fragmento alquénico, este desplazamiento es semejante en compuestos análogos derivados de paladio,^{64,83} mostrando un claro efecto de protección ejercido por el centro metálico, ya que los protones olefínicos de la maleimida sin coordinar, aparecen en las cercanías de 7.30 ppm. El segmento aromático se muestra como dos señales dobles en 8.12 y 7.69 ppm con constantes de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 9\text{ Hz}$ correspondientes a CH_b y CH_a , respectivamente. A frecuencias bajas se asignaron tres señales correspondientes al ligante cicloocteno: la que se aparece en 3.28 ppm corresponde a los protones olefínicos y en 1.73 y 1.17 ppm se observan el resto de los protones metilénicos.

La asignación de los átomos de carbono se realizó con la ayuda del experimento en dos dimensiones de correlación heteronuclear a corto alcance (HETCOR). En 182.2 ppm se encuentra la señal correspondiente a los grupos CO del ligante *p*-NO₂-fenil-maleimida, los carbonos aromáticos se observan en 128.3 y 123.7 ppm etiquetados como *Ca* y *Cb*, respectivamente, a frecuencias más bajas en 65.2 ppm se muestra una señal ancha que se corresponde a los carbonos olefínicos del fragmento maleimida. Respecto del ligante cicloocteno, éste se muestra a frecuencias bajas, asignándose en 11.4 ppm a la señal derivada de los carbonos olefínicos, en 28.9, 27.4 y 26.4 ppm se observan tres señales asignadas a los carbonos metilénicos. Finalmente el ligante Tpm^{Me_2} conserva el patrón de desplazamientos análogo al observado en **1a**.

La estructura del complejo **14** se confirmó a partir del estudio de difracción de rayos X, la molécula cristalizó con tres moléculas de cloroformo en la unidad asimétrica. Este compuesto cristaliza como sistema triclinico con grupo espacial *P1* de geometría bipirámide trigonal distorsionada. En la estructura ORTEP (Figura 8.1) se puede observar

como los átomos C11 y C14-C15 (correspondientes al cicloocteno) se encuentran dispuestos en las posiciones axiales con una distancia de enlace Ir1-C11 de 2.394(3) Å por su parte los enlaces Ir-C14 e Ir-C15 muestran una distancia promedio de 2.202(1) Å; presentando un ángulo de enlace C11-Ir1-(C14-C15) de 173.92°.

El ligante Tpm^{Me_2} exhibe una coordinación bidentada κ^2 con distancias de enlace promedio Ir-N de 2.2 Å, el ligante *p*-NO₂-fenilmaleimida presenta distancias de enlace Ir-C3 e Ir-C4 promedio de 2.08(1) Å, encontrándose situados en las posiciones ecuatoriales. Asimismo es posible observar como el ligante maleimida, al estar en una de las posiciones ecuatoriales, presenta una interacción mas efectiva, reflejada en una menor distancia Ir-C y con una mayor distancia en enlace C=C comparada con lo observado para el ligante cicloocteno.

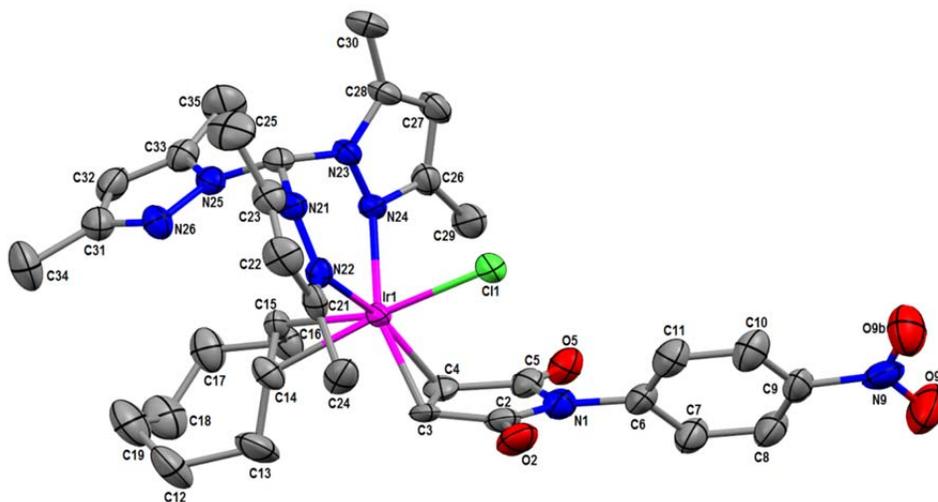


Figura 8.1. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (**14**) con probabilidad de elipsoides del 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno y las moléculas de CHCl_3 para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ir1-Cl1 2.394(3), Ir1-N22 2.170(7), Ir1-N24 2.228(9), Ir1-C3 2.068(1), Ir1-C4 2.093(1), Ir1-C14 2.211(1), Ir1-C15 2.194(1), C3-C4 1.453(2), C14-C15 1.406(2); Cl1-Ir1-N22 82.8(2), Cl1-Ir1-N24 80.5(2), Cl1-Ir1-C3 88.8(3), Cl1-Ir1-C14 160.2(4), C3-Ir1-C4 40.9(5), C14-Ir1-C15 37.2(5).

Del análisis de la celda cristalina se pueden observar un conjunto de interacciones intermoleculares e intramoleculares (Figura 8.2), las cuales se encuentran reportadas en la Tabla 8.1, destacando la interacción intermolecular que se da a lo largo del eje *c*, entre el C-H broche del Tpm^{Me2} y el oxígeno del grupo nitro en la maleimida CH36⋯O9a con una distancia de 2.58 Å, así como una distancia C36⋯O9a de 3.339(17) Å, la cual es cercana a la suma de los radios de van der Waals (3.22 Å) y un ángulo de 156° (C36-H36⋯O9a). De igual forma es posible observar un arreglo dimérico derivado de la interacción CH27⋯Cl1 con una distancia de 2.74 Å y un ángulo de 169°.

Tabla 8.1. Parámetros geométricos asociados a interacciones C-H inter- e intramoleculares para el complejo **14** [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -*p*-NO₂-fenil-maleimida)(1,2- η -coe)Cl].

Donador-Aceptor	D-H/(Å)	H⋯A/(Å)	D⋯A/(Å)	D-H⋯A/(°)
C15-H15⋯N25	1.000	2.450	3.322(12)	146
C27-H27⋯Cl1 ⁱ	0.950	2.740	3.675(12)	169
C36-H36⋯O9a ⁱⁱ	1.000	2.580	3.339(17)	156
C50-H50a⋯O5 ⁱⁱⁱ	1.000	2.190	3.134(17)	156
C51-H51a⋯O2	1.000	2.210	3.19(2)	164
C52-H52a⋯Cl1	1.000	2.640	3.469(17)	140

Códigos de simetría: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $x-1, y, z+1$; (iii) $x, y, z+1$.

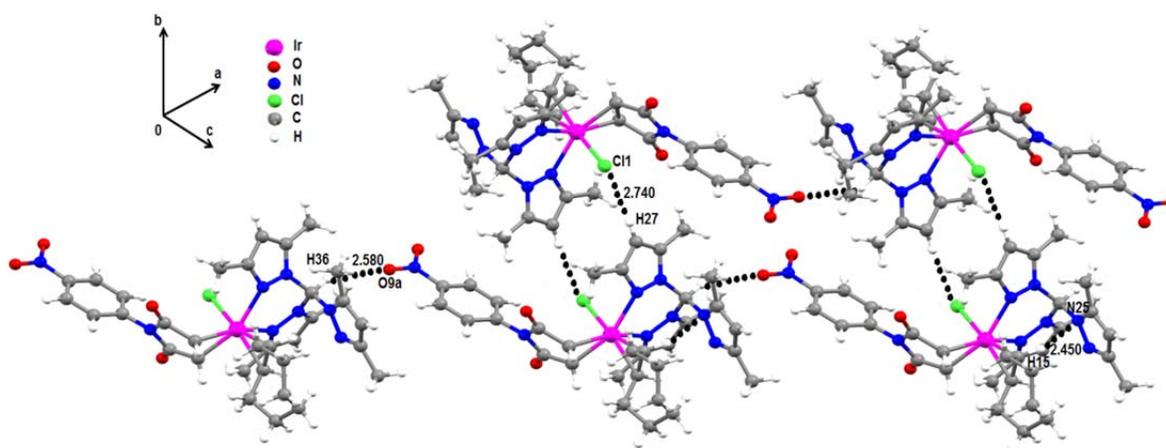
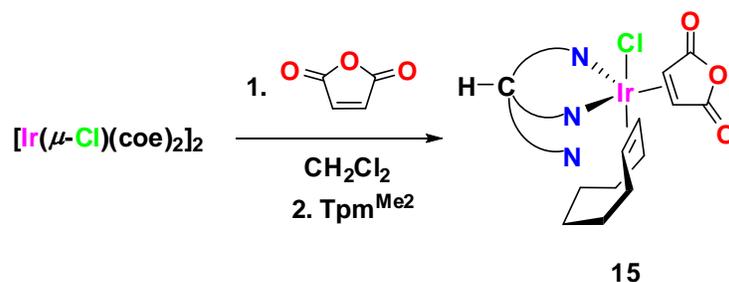


Figura 8.2. Interacciones *inter* e *intra*-moleculares del complejo neutro **14**

8.1.2 Síntesis del complejo neutro de Ir(I) [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -anhídrido maleico)(1,2- η -coe)Cl] (**15**).

La síntesis del complejo [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -anhídrido maleico)(1,2- η -coe)Cl] **15**, se lleva a cabo en presencia de anhídrido maleico y el dímero de iridio, dicha reactividad es similar a la observada para la formación de **14**, con rendimiento del 90%. (Esquema 8.2).



Esquema 8.2. Síntesis del complejo neutro [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -anhídrido maleico)(1,2- η -coe)Cl] (**15**).

El compuesto **15** fue caracterizado por IR, RMN de ¹H y ¹³C (ver parte experimental). De los datos espectroscópicos obtenidos se puede deducir en general que los patrones de desplazamientos químicos son semejantes a los que presenta **14**, mostrando cambios poco significativos. Sin embargo es importante mencionar que el estudio espectroscópico por RMN se realizó en dimetilformamida-*d*₇ debido a la baja solubilidad que presenta **15**. El estudio de difracción de rayos X de monocristal de **15**, muestra un sistema monoclinico con grupo espacial P2₁/c y una geometría de tipo bipirámide trigonal distorsionada (Figura 8.3); en este sistema fue posible observar que tanto los fragmentos olefinicos como el ligante Tpm^{Me2} se encuentran dispuestos de forma análoga al complejo **14** con distancias y ángulos de enlace semejantes, excepto por la distancia de enlace C3-C4 de 1.490(2) Å, que es significativamente que la correspondiente al complejo **14**.

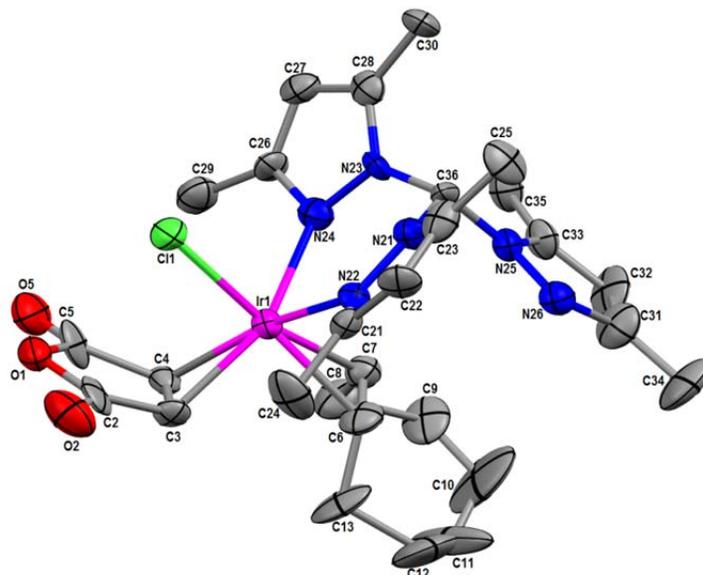


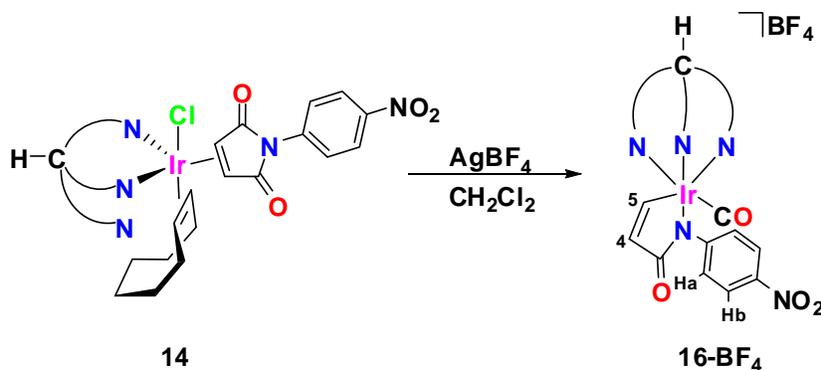
Figura 8.3. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (**15**) con probabilidad de elipsoides del 45%. (Se omiten los átomos de hidrógeno y molécula de CHCl_3 para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace: Ir1-Cl1 2.384(5), Ir1-N22 2.145(1), Ir1-N24 2.197(1), Ir1-C3 2.104(2), Ir1-C4 2.060(2), Ir1-C6 2.162(2), Ir1-C7 2.188(2), C3-C4 1.490(2), C6-C7 1.370(3); Cl1-Ir1-N22 82.9(3), Cl1-Ir1-N24 80.4(3), Cl1-Ir1-C3 88.6(4), Cl1-Ir1-C6 161.3(5), C3-Ir1-C4 42.0(6), C7-Ir1-C7 36.7(7).

8.2. Síntesis de complejos catiónicos de Ir(III) del tipo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{-E}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (E = N-C₆H₄NO₂ (**16-BF₄**), E = O (**17-BF₄**)).

8.2.1 Síntesis y caracterización de Complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ **16-BF₄**.

Cuando se hace reaccionar al complejo **14** en CH_2Cl_2 con un equivalente de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, se observa la formación de la especie catiónica de Ir(III) $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-}(\text{C}=\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{-N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-}))(\text{CO})][\text{BF}_4]$ **16-BF₄** con rendimiento del 89% (Esquema 8.3). La formación de esta especie lleva consigo un proceso de descarbonilación derivado del fragmento pirrol-2,5-diona, así como una modificación en la coordinación del ligante Tpm^{Me_2} que cambia de

κ^2 a κ^3 , como se puede observar dicho proceso es semejante al descrito en el capítulo I para las benzoquinonas.



Esquema 8.3. Síntesis del complejo catiónico $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-(C=C-C(O)-N(C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{)-)))(CO)][\text{BF}_4]$ (**16-BF₄**).

En el espectro de IR de **16-BF₄**, se registra en 2077 cm^{-1} la banda característica del grupo carbonilo metálico, y en 1697 cm^{-1} la banda correspondiente al carbonilo de la iridapirrol-3-ona. La banda de vibración en 1055 cm^{-1} se asigna al enlace B-F del anión $[\text{BF}_4]^-$.

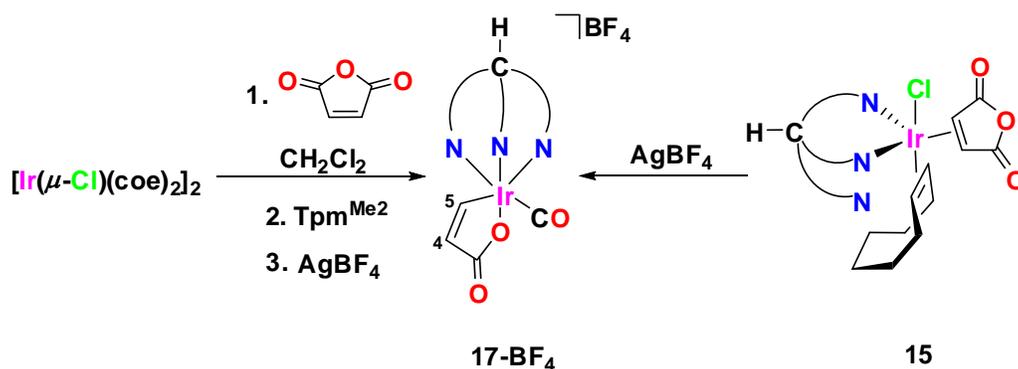
En el espectro de RMN de ^1H se puede observar a frecuencias altas, un par de señales dobles en 8.32 y 6.76 ppm con una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 9\text{ Hz}$, correspondientes a los protones olefinicos de las posiciones 5 y 4 respectivamente, para el caso de *H5*, éste fue asignado mediante experimentos noe con los metilos de pirazol. El fragmento aromático de la iridapirrol-3-ona se muestra con dos señales dobles una en 7.86 ppm correspondiente a *H_b* y otra en 7.13 ppm para *H_a*. En cuanto al ligante Tpm^{Me_2} , la señal asignada al C-H broche se presenta en 8.36 ppm, los CH_{pz} y $\text{CH}_{3\text{pz}}$ reflejan la pérdida de simetría, ya que presentan señales independientes para cada uno de ellos.

Con base en los resultados por RMN de ^{13}C , se confirma la presencia del carbonilo metálico mediante la señal en 182.1 ppm. Las señales correspondientes al iridaciclo fueron asignadas de la siguiente forma: los carbonos *C4* y *C5* se presentan en 140.3 y 132.4 ppm, el carbonilo del anillo se observa en 156.5 ppm y finalmente el fragmento aromático se muestra en 127.7 y 124.4 ppm correspondiente a los carbonos *C_a* y *C_b* respectivamente. Por

su parte el ligante Tpm^{Me_2} muestra la asimetría respectiva, haciéndose evidente por la presencia de seis señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de pirazol y a los $\text{CH}_{3\text{pz}}$.

8.2.2 Síntesis del complejo $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-(C=C-C(O)-O))}(\text{CO})][\text{BF}_4]$ **17-BF₄**.

Cuando se hace reaccionar el complejo dimérico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ con anhídrido maleico y Tpm^{Me_2} en CH_2Cl_2 , con la posterior adición de la sal $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, se observa la formación del complejo catiónico $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-(C=C-C(O)-O))}(\text{CO})][\text{BF}_4]$ **17-BF₄** con un rendimiento del 89% (Esquema 8.4). Es importante mencionar que la síntesis de este complejo se puede llevar a cabo a partir de **15** con la adición equimolar de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, con rendimientos cualitativos debido a la baja solubilidad.



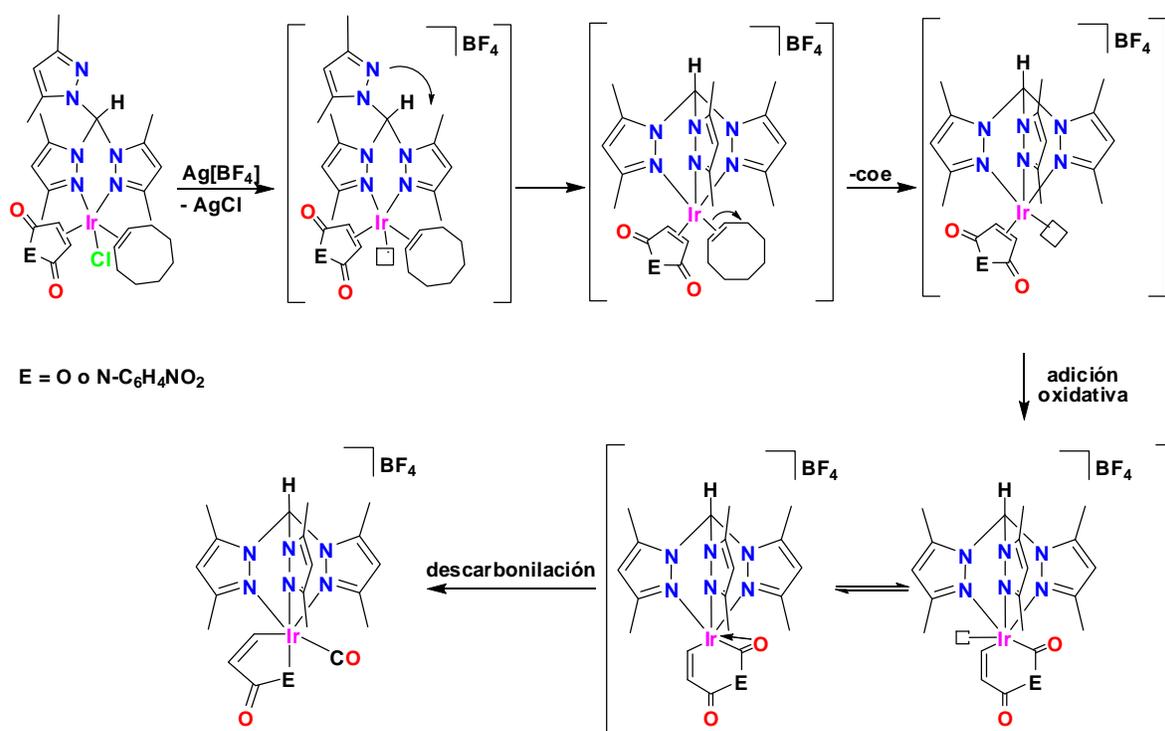
Esquema 8.4. Síntesis del complejo catiónico $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,5\text{-}\eta\text{-(C=C-C(O)-O))}(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (**17-BF₄**).

El complejo **17** fue caracterizado por IR, RMN de ^1H , en este caso nuevamente se presenta una analogía estructural al compararse con el complejo **16-BF₄**.

Con base en los datos obtenidos en el estudio espectroscópico detallado para estos sistemas. Podemos comentar sobre la posible ruta mecanística que conlleva a la generación de los complejos **16-BF₄** y **17-BF₄**.

Inicialmente se propone la generación de una vacante de coordinación promovida por la adición de la sal de plata con la abstracción del ion cloruro, la cual es ocupada inmediatamente por uno de los anillo de pirazol, dando paso a una saturación estérica momentánea. Esto a su vez causa la salida del ligante cicloocteno obteniendo una especie reactiva de 16 electrones.

A continuación la especie intermedia de 16 electrones sufre una reacción de adición oxidativa produciendo la descarbonilación y formación de la iridapirrolona o iridafuranona (Esquema 8.5).



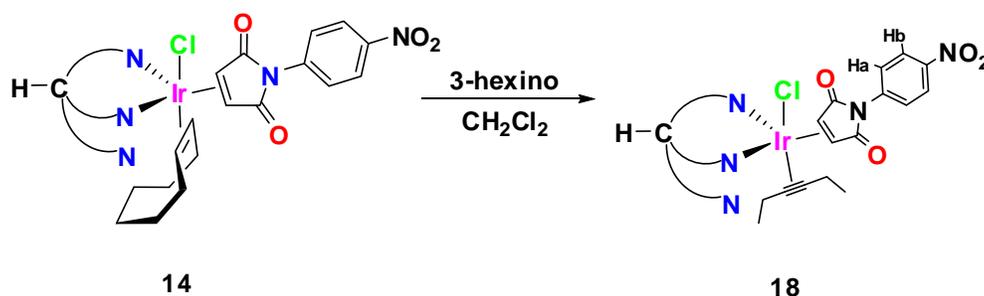
Esquema 8.5. Posible ruta mecanística de descarbonilación para la maleimida o anhídrido maleico coordinado.

Dentro de los reportes de la literatura, se puede encontrar la formación de iridaciclos de cinco miembros, a partir de series de reacciones, produciendo acoplamiento y activaciones de enlaces C-H y C-C,⁸⁴ en este caso la síntesis de la iridapirrolona o iridafuranona se produce de forma sencilla y en un solo paso de reacción.

8.3 Reactividad de complejos del tipo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-alqueno})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ frente alquinos.

8.3.1 Síntesis y caracterización del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenilmaleimida})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ (**18**).

Cuando se hace reaccionar al complejo **14** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ en CH_2Cl_2 con un equivalente del 3-hexino, se observa la formación del complejo **18** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ como un sólido café en un rendimiento del 83% (Esquema 8.6).



Esquema 8.6. Síntesis del complejo neutro $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenilmaleimida})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ (**18**).

En el estudio espectroscópico de IR de **18**, se observa la presencia de la banda correspondiente a la vibración del enlace CO en 1680 cm^{-1} , banda semejante a la observada en **14**, así como la banda característica de vibración $\text{C}\equiv\text{C}$ en 1997 cm^{-1} .

Sin embargo, en solución, se observa la presencia de dos posibles isómeros conformacionales. En el espectro de RMN de ^1H , se observa la presencia de dos conjuntos de señales con una relación 1:1, las señales correspondientes al ligante Tpm^{Me_2} se observan duplicadas indicando ambientes químicos muy semejantes entre sí, característicos para una coordinación de tipo κ^2 , ya que tanto los CH_{pz} así como los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ presentan intensidades

relativas de 2:1 y 2:2:1:1 respectivamente. El ligante hexino coordinado se observa como un par de señales múltiples en un rango de 2.19 - 2.39 ppm correspondientes a los grupos metilenos; con respecto a los grupos metilos se muestran como dos señales triples en 1.02 y 0.72 ppm en ambos isómeros los desplazamientos químicos son semejantes. Por otra parte, el ligante maleimida, presenta la mayor diferencia en ambientes químicos, observándose dos señales simples en 5.51 y 2.63 ppm para el fragmento olefínico; por su parte el segmento aromático se muestra como cuatro señales dobles correspondientes a H_a y H_b en un rango de 8.17 a 7.60 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, se presentó el mismo fenómeno observado en RMN de ^1H , ya que nuevamente el $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$ se muestra como dos conjuntos de señales derivadas de dos especies diferentes, pero en ambos casos característicos de una coordinación κ^2 . El ligante alquino se observa de igual forma con dos conjuntos de señales, asignándose de la siguiente forma: en 128.1 y 123.5 ppm se muestran las señales correspondientes a los carbonos alquínílicos, los carbonos metilénicos se observan en 68.6 y 68.3 ppm, y en 16.3 y 13.2 ppm se presentan los carbonos de metilo. Finalmente, el ligante maleimida presenta dos señales derivadas de los CH olefínicos en 16.3 y 13.2 ppm, mostrándose más protegidos que en el caso de **14**, cabe hacer mención que la diferencia en desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C , es menor comparada con lo observado mediante RMN de ^1H .

Con base los resultados obtenidos, se puede argumentar que **18** presenta en solución y a temperatura ambiente dos isómeros conformacionales (Figura 8.4), los cuales no fueron identificados inequívocamente; sin embargo es posible atribuir este efecto a la fluxionalidad de los ligantes hexino y $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$, que deriva en el mejor arreglo del ligante maleimida en disposición.

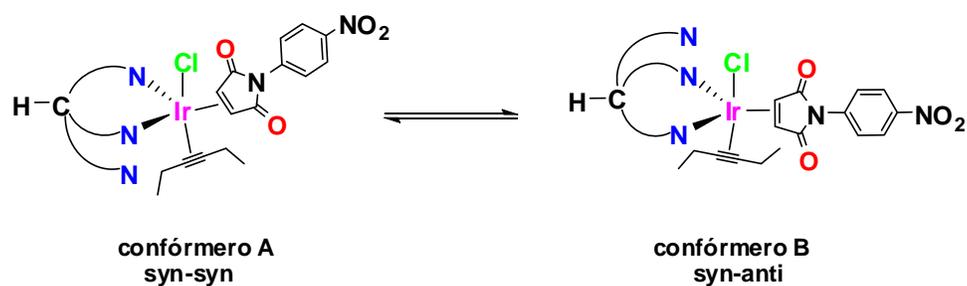


Figura 8.4. Posibles isómeros conformacionales en equilibrio para el complejo **18**.

El estudio de difracción de rayos X de monocristal del complejo **18** (Figura 8.5), muestra un sistema ortorrómbico con grupo espacial *Pbca*. Este compuesto presenta una conformación análoga a la observada para **14**, con una geometría de pirámide trigonal distorsionada encontrando al ligante Tpm^{Me_2} coordinado de forma bidentada κ^2 con distancias de enlace promedio Ir-N de 2.19 Å, el ligante maleimida se encuentra coordinado η^2 al centro metálico con distancias de enlace Ir-C3 e Ir-C4 de 2.086(2) y 2.100(2) Å, respectivamente, en una orientación paralela al enlace Ir-Cl. El 3-hexino por su parte, presenta una coordinación η^2 al centro metálico ocupando una de las posiciones axiales; con distancias de enlace promedio Ir-C14 e Ir-C15 de 2.17 Å.

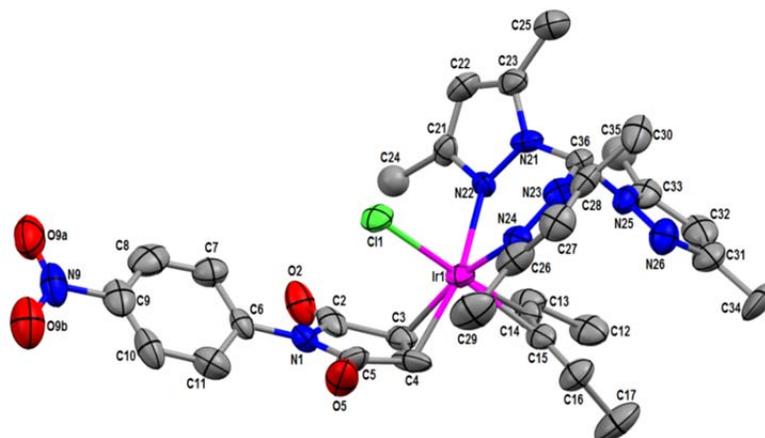
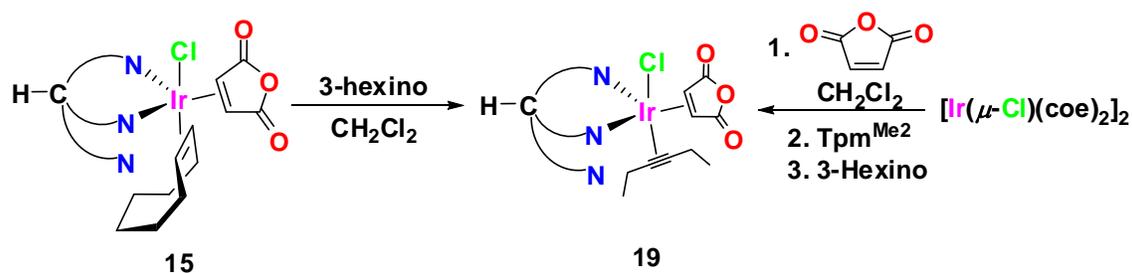


Figura 8.5. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(3,4\text{-}\eta\text{-}3\text{-hexino})\text{Cl}]$ (**18**) con probabilidad de elipsoides del 45%. (Se omiten los átomos de hidrógeno y molécula de CHCl_3 para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace: Ir1-Cl1 2.380(4), Ir1-N22 2.191(1), Ir1-N24 2.192(1), Ir1-C3 2.086(2), Ir1-C4 2.100(2), Ir1-C14 2.189(1), Ir1-C15 2.158(4), C3-C4 1.420(3), C14-C15 1.230(3); Cl1-Ir1-N22 83.8(3), Cl1-Ir1-N24 83.4(4), Cl1-Ir1-C3 96.5(5), Cl1-Ir1-C14 165.1(5), C3-Ir1-C4 39.7(7), C14-Ir1-C15 32.8(7).

De acuerdo con lo anterior, en el estado sólido solo se observó al isómero syn-syn. Por lo que la muestra cristalina fue disuelta en CDCl_3 , observándose por RMN de ^1H la presencia de la mezcla de isómeros conformacionales mostradas en la Figura 8.4.

8.3.2 Síntesis y caracterización del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(3,4\text{-}\eta\text{-3-hexino})\text{Cl}]$ (**19**).

Cuando se hace reaccionar **15** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ en CH_2Cl_2 con el 3-hexino, se observa la formación del complejo **19** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(3,4\text{-}\eta\text{-3-hexino})\text{Cl}]$ con rendimientos cualitativos. Sin embargo si esta reacción se lleva a cabo *in-situ* partiendo del dímero de iridio por el método descrito para la síntesis de **15** y la adición del 3-hexino se obtiene **19** con un rendimiento del 72% (Esquema 8.7).



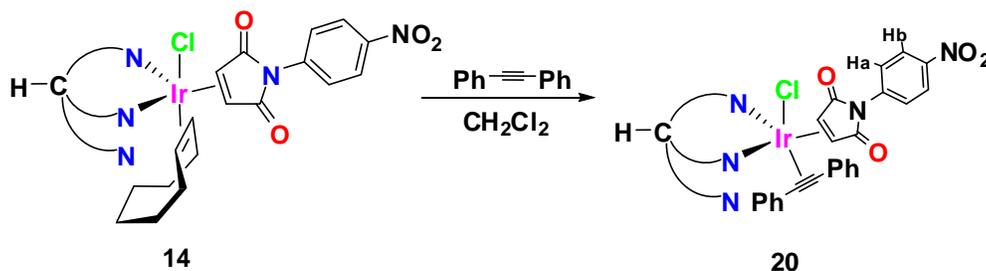
Esquema 8.7. Síntesis del complejo neutro $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(3,4\text{-}\eta\text{-3-hexino})\text{Cl}]$ (**19**).

El complejo **19** fue caracterizado por IR, RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN de ^1H , el ligante Tpm^{Me_2} muestra las señales características de una coordinación de tipo κ^2 , donde el CH broche se observa en 7.55 ppm, y los CH de pirazol en 6.26 y 5.85 ppm con intensidades 2:1; a frecuencias menores entre 2.87 y 1.43 ppm se exhiben cuatro señales correspondientes a los respectivos $\text{CH}_{3\text{pz}}$. A diferencia del resultado obtenidos por RMN del

complejo **18**, aquí solo se observa la presencia de un solo compuesto, mostrando en 4.43 ppm la señal simple correspondiente a los *CH* olefínicos del anhídrido maleico, el 3-hexino coordinado muestra una señal múltiple en 2.16 ppm correspondiente a los protones metilénicos y en 0.97 ppm la señal triple correspondiente a los grupos metilo. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los carbonilos del anhídrido maleico se encuentran en 178.3 ppm, y los respectivos *CH* olefínicos se observan en 16.5 ppm. Para el ligante hexino, los carbonos alquínílicos presentan una señal en 68.8 ppm, teniendo en 15.3 y 14.6 ppm las señales derivadas de los carbonos metilénicos y metilos, respectivamente.

8.3.3 Síntesis y caracterización del complejo $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-difenilacetileno})\text{Cl}]$ (**20**).

Tomando en consideración la reactividad mostrada con el 3-hexino, se planteo el uso de un alquino de estructura más rígida a lo largo del triple enlace. Cuando se hace reaccionar el complejo **14** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ en CH_2Cl_2 con un equivalente de difenilacetileno, se observa la formación del complejo **20** $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-difenilacetileno})\text{Cl}]$ como un sólido café oscuro con rendimiento del 83% (Esquema 8.8).



Esquema 8.8. Síntesis del complejo neutro $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenilmaleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-difenilacetileno})\text{Cl}]$ (**20**).

El complejo **20**, también fue caracterizado por métodos espectroscópicos de IR, RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de IR de **20** se muestra la banda característica correspondiente a la vibración del enlace CO en 1691 cm^{-1} y la banda de vibración correspondiente al enlace C=C en 1748 cm^{-1} .

En el espectro de RMN de ^1H , a diferencia del comportamiento al observado en **18**, solo se observan las señales correspondientes a un solo complejo, con un patrón de desplazamientos químicos que obedecen a una coordinación κ^2 para el ligante Tpm^{Me_2} . El ligante maleimida se observa como un par de señales dobles en 6.30 y 4.99 ppm, correspondientes a los CH olefínicos con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 8.0\text{ Hz}$; haciendo evidente la inequivalencia entre ellos, debido posiblemente al impedimento estérico y a la posible cercanía de uno de estos protones con uno de los anillos aromáticos del difenilacetileno, el segmento aromático se observa como un par de señales dobles en 8.12 y 7.74 ppm con constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 9.3\text{ Hz}$ correspondientes a H_b y H_a respectivamente. Finalmente el ligante difenilacetileno se muestra como señales anchas en la zona aromática sobresaliendo tres tripletes en 7.02, 6.82 y 6.70 ppm, cabe mencionar que debido a las características de las señales aromáticas, fue necesario llevar a cabo el experimento a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo de esta forma una mejor resolución de los protones aromáticos, pero sin cambios en el resto del espectro.

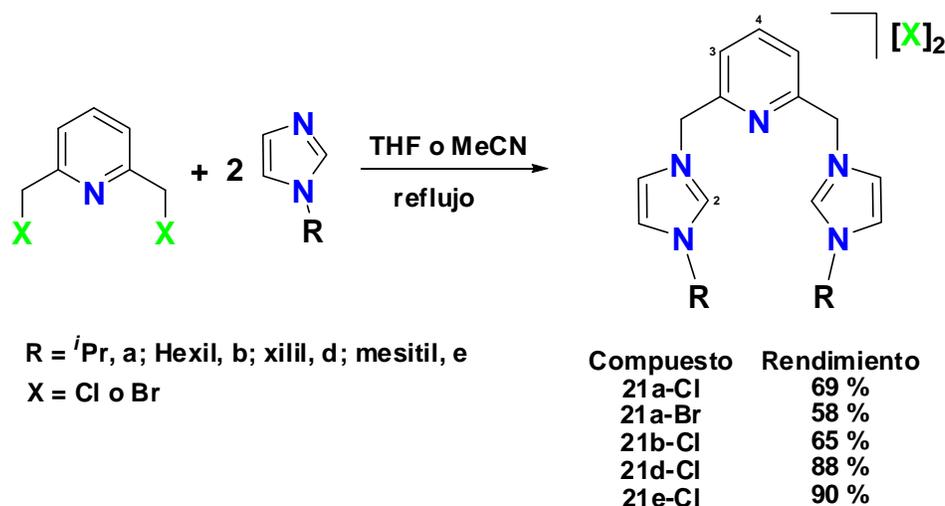
De acuerdo con el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el ligante Tpm^{Me_2} presenta las señales características de una coordinación κ^2 , por otra parte es posible deducir que existe un impedimento estérico que evita la libre rotación del ligante maleimida, siendo esto reflejando en la presencia de dos señales para la funcionalidad carbonilo en 190.2 y 178.9 ppm, resultando ser consistente con lo observado mediante RMN de ^1H ya que en este caso los carbonos olefínicos se muestran en 60.6 y 9.8 ppm. Respecto del ligante difenilacetileno, este presenta para los CH señales anchas en la zona aromática en el intervalo de 130.4 a 123.6 ppm, los carbonos alquínílicos se muestran en 145.1 y 134.1 ppm. De acuerdo con las características observadas tanto en RMN de ^1H como en ^{13}C para las señales del ligante alquínilo, es posible proponer que este se encuentra impedido estéricamente para girar libremente, ya que debido a las características inherentes de la molécula esta se encuentra obstaculizada por el ligante maleimida.

9 Resultados y discusión de complejos de rutenio derivados de ligantes pincer

9 Resultados y discusión de complejos de rutenio derivados de ligantes pincer.

9.1 Síntesis de sales de imidazolio.

Cuando se hace reaccionar la 2,6-bis-(halometil)piridina con dos equivalentes del correspondiente 1-R-1*H*-imidazol (R = *i*Pr, **a**; hexilo **b**; xililo, **d**; mesitilo **e**), a reflujo, en acetonitrilo o THF (Esquema 9.1), se observa la formación de la respectiva sal de bis-imidazol de tipo (**21-X**) 2,6-bis((3-R-imidazol-1-il)metil)piridina, como un sólido blanco con rendimientos del 58 al 88%.



Esquema 9.1. Síntesis de sales de bis-imidazolio (**21-X**).

9.1.1 Caracterización de sales de imidazolio.

La caracterización de las nuevas sales de imidazolio se llevó a cabo por RMN de ^1H y ^{13}C . En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **21a-Cl**, se observa en 9.66 ppm la señal correspondiente a los protones *H2* de imidazol, los protones olefinicos de imidazol se muestran como dos señales simples en 8.00 y 7.80 ppm, para el fragmento piridínico, el protón *H4* se presenta como una señal triple en 7.97 ppm y una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, *H3* se observa como una señal doble en 7.51 ppm y una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, en cuanto a los grupos CH_2 puente, estos se muestran en

5.57 ppm. El grupo isopropilo se presenta como un heptuplete en 4.73 ppm, la señal correspondiente a los dos H_{ipr} , así como una señal simple en 1.50 ppm asignada a los 4 CH_3 .

En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ de **21a-Cl**, los carbonos derivados del fragmento piridínico se asignan en el siguiente orden: en 153.7 se muestra la señal correspondiente a los carbonos cuaternarios $C2_{py}$, en 138.8 ppm se presenta la señal correspondiente a $C4_{py}$, y la señal derivada de los carbonos $C3_{py}$ se muestra en 123.3 ppm. Los carbonos de imidazol son asignados en 137.5 ppm a $C2_{imid}$ y los CH_{imid} olefinicos en 122 ppm, finalmente el grupo isopropilo se presenta en 52.2 ppm para los dos $CH(CH_3)_2$ y los respectivos CH_3 en 22.3 ppm. Los desplazamientos de RMN de **21a-Br**, **21b-Cl**, **21d-Cl** y **21e-Cl** se muestran en las Tablas 9.1 y 9.2.

Los datos espectroscópicos obtenidos de las sales de imidazolio, están en concordancia con las estructuras propuestas, en el mismo contexto, particularmente los desplazamientos obtenidos para los protones $H2$ de imidazol, resultan ser semejantes a los compuestos previamente reportados⁸⁵ encontrándose en las cercanías de 10 ppm.

Tabla 9.1. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de 1H para las sales de imidazolio **21a-Br**, **21b-Cl**, **21d-Cl** y **21e-Cl** a 25 °C.

Compuesto	$H2_{imid}$	CH_{imid}	CH_2-py	$H3_{py}$	$H4_{py}$	R
21a-Br^a	9.49	7.98, 7.78	5.56	7.50	7.94	4.71(h, 6.4) CH 1.50(d, 6.8) CH ₃
21b-Cl^b	10.64	8.14, 7.25	5.60	7.62	7.49	4.22(t, 7.2) CH ₂ 1.66(m) CH ₂ 0.65(t, 6.9) CH ₃
21d-Cl^c	11.24	8.34, 7.03	5.99	7.83	7.70	7.53(s) CH 7.24(s) CH 2.34(s) CH ₃
21e-Cl^d	9.83	8.13, 8.00	5.71	7.54	8.04	7.15 CH 2.33, 2.04 CH ₃

a) Medido en DMSO- d_6 , 400 MHz, b) Medido en CDCl₃, 300 MHz, c) Medido en CDCl₃, 500 MHz, d) Medido en DMSO- d_6 , 500 MHz.

Tabla 9.2. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para las sales de imidazolio **21a-Br**, **21b-Cl**, **21d-Cl** y **21e-Cl** a 25 °C.

Compuesto	C2 _{imid}	CH _{imid}	CH ₂ -py	C _{qpy}	C3 _{py}	C4 _{py}	R
21a-Br^a	135.5	122.2, 120.4	52.7	153.6	123.3	138.9	52.3CH 22.3 CH ₃
21b-Cl^b	137.4	123.7, 121.1	53.2	153.2	123.7	138.8	49.7, 30.8, 30.1, 25.6, 22.1 CH ₂ 13.7 CH ₃
21d-Cl^c	136.6	124.7, 120.5	53.2	152.8	134.4	134.4	139.8, 124.4 C _q 132.0, 119.4 CH 21.3 CH ₃
21e-Cl^d	138.2	123.9, 123.7	53.2	153.7	134.2	140.3	139.2, 131.1, 122.3 C _q 129.2 CH 20.6, 17.0 CH ₃

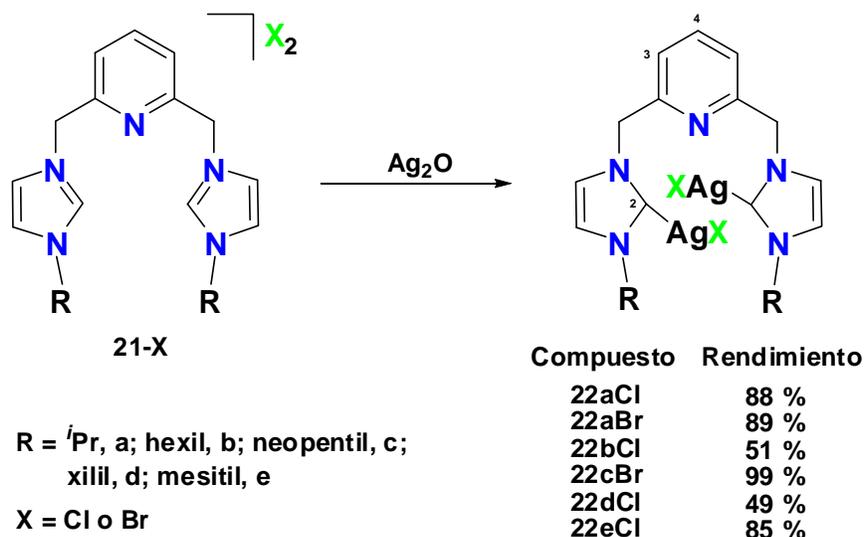
a) Medido en DMSO-*d*₆, 101 MHz, b) Medido en CDCl₃, 75 MHz, c) Medido en CDCl₃, 126 MHz, d) Medido en DMSO-*d*₆, 75 MHz.

9.2 Síntesis de carbenos de plata del tipo [CNC][AgX]₂ (22X).

Con la finalidad de aislar los ligantes libres *bis*-carbeno se llevaron a cabo pruebas, a partir del derivado **21a-Br**, estas consistieron en la desprotonación del imidazol mediante el uso de bases como (Li(HMDS), K^tBuO, o NaH) a baja temperatura. Sin embargo, probablemente como consecuencia de la acidez de los protones metilénicos, el crudo de la reacción presenta una mezcla compleja de productos, dificultando la obtención de la especie carbénica.

Diferentes reportes, aluden una metodología bien establecida para la síntesis de carbenos *N*-heterocíclicos, a partir de reacciones de transmetalación con complejos de Ag-NHC (carbeno *N*-heterocíclico) y diferentes metales^{36b,86} incluyendo rutenio.⁷³ De esta forma cuando se hace reaccionar la correspondiente sal de imidazolio en presencia de un equivalente de Ag₂O en ausencia de luz, a temperatura ambiente con agitación durante 24 horas,^{85b,c,e,87} se observa la formación del respectivo carbeno de plata (**22**) [R-Im₂py][AgX]₂

(R-Im₂py = 2,6-bis((3-R-imidazol)metil)piridina) con rendimientos del 49 al 99% (Esquema 9.2).



Esquema 9.2. Síntesis de carbenos de plata [R-Im₂py][AgX]₂ (**22x**).

9.2.1 Caracterización de carbenos de plata [CNC][AgX]₂ (**22X**).

La caracterización de los carbenos de plata se llevó a cabo por espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C ver tablas (9.3 y 9.4). De acuerdo con los resultados obtenidos, es posible observar en RMN de ¹H, la desaparición de la señal correspondiente al CH de la posición 2 de imidazol, debido a la coordinación de la plata; siendo confirmado mediante RMN de ¹³C{¹H} ya que el desplazamiento químico correspondiente al C2 de imidazol en **22a-eX**, se encuentra a frecuencias altas alrededor de 180 ppm, mientras que de la sal de imidazolio el C2 se observa en las cercanías de 140 ppm. Por otra parte es notable la simetría mostrada en solución, ya que en todos los casos se muestra un plano de vertical sobre el anillo de piridina, dando como resultado un patrón el señales, correspondiente a la mitad de la molécula.

Tabla 9.3. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de ^1H para los carbenos de plata **22a-dX** a 25 °C.

Compuesto	$H4_{\text{py}}$	$H3_{\text{py}}$	CH_{imid}	$CH_2\text{-py}$	R
22aCl^a	7.69	7.19	7.33, 7.04	5.37	CH 4.72 CH ₃ 1.47
22aBr^a	7.68	7.17	7.29, 7.02	5.37	CH 4.71 CH ₃ 1.45
22bCl^b	7.65	7.15	7.30, 7.00	5.35	CH ₂ 4.06, 1.78, 1.28 CH ₃ 0,85
22cBr^b	7.83	7.34	7.44, 7.28	5.58	CH ₂ 4.10 CH ₃ 1.15
22dCl^c	7.77	7.33	7.46, 7.29	5.51	CH 7.17, 7.10 CH ₃ 2.37

a) Medido en CDCl_3 , 400 MHz, b) Medido en CD_2Cl_2 , 300 MHz, c) Medido en CD_2Cl_2 , 500 MHz.

Tabla 9.4. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los carbenos de plata **22a-dX** a 25 °C.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ (ppm), 25 °C)							
Compuesto	$C4_{\text{py}}$	$C3_{\text{py}}$	$C2_{\text{py}}$	$C2_{\text{imid}}$	CH_{imid}	$CH_2\text{-py}$	R
22aCl^a	138.9	117.7	156.2	179.7	122.7, 122.3	57.2	CH 54.8 CH ₃ 23.9
22aBr^a	138.7	117.5	155.7	180.4	122.4, 122.2	56.8	CH 54.2 CH ₃ 23.9
22bCl^b	138.7	122.4	155.7	179.8	121.9, 121.1	56.8	CH ₂ 52.3, 31.4, 31.3, 26.1, 22.5 CH ₃ 13.9
22cBr^b	139.0	123.1	156.2	183.4	122.1, 122.0	63.8	CH ₂ 57.0 C _q 32.9 CH ₃ 28.1
22dCl^c	139.8	123.1	155.5	179.8	122.6, 122.3	57.0	C _q 139.8, 138.9 CH 129.1, 122.1 CH ₃ 21.3

a) Medido en CDCl_3 , 101 MHz, b) Medido en CD_2Cl_2 , 75 MHz, c) Medido en CD_2Cl_2 , 126 MHz.

La estructura del compuesto **22aBr** se confirmó, en el estado sólido, mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 9.1 se muestra la perspectiva ORTEP para este complejo. De los datos obtenidos se corrobora que la estructura se corresponde al

complejo carbénico de plata. La celda cristalina pertenece a un sistema ortorrómbico con grupo espacial *Pbcn*. El complejo **22aBr** presenta al centro metálico una geometría cercana a la lineal, con un ángulo de enlace C1-Ag1-Br1 de 165.68(11) Å, y distancias de enlace C1-Ag1 de 2.084(4) Å, y Ag1-Br1 de 2.447(5). Cabe hacer mención que del estudio de los datos obtenido, es posible observar una interacción intramolecular Ag1-Ag1a con una distancia de enlace de 3.319(7) Å, siendo menor a la suma de los radios de van de Waals, y un ángulo de enlace C1-Ag1⋯Ag1a de 118.68(11)°.

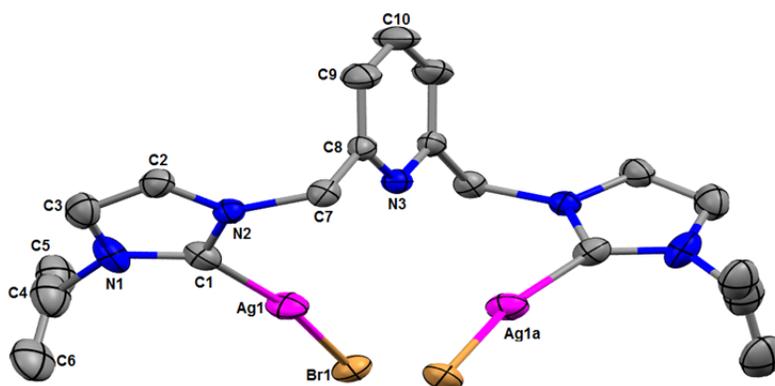


Figura 9.1. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del carbeno de plata **22aBr** con probabilidad de elipsoides del 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: C1-Ag1 2.084(4), Ag1-Br1 2.447(5), N1-C1 1.351(5), N1-C3 1.378(6); C1-Ag1-Br1 165.68(11), N2-C1-Ag1 125.2(3), N1-C1-Ag1 111.5(4). Distancias y ángulos de interacciones intramoleculares: Ag1⋯Ag1a 3.319(7); C1-Ag1⋯Ag1a 118.68(11).

La Figura 9.2 presenta la representación ORTEP de la estructura molecular de **22dCl**. La red cristalina se muestra como un sistema monoclinico, con grupo espacial $P2_1/n$, encontrándose nuevamente una geometría casi lineal, correspondiente al centro metálico, con distancias de enlace C1-Ag1 de 2.080(4) y Ag1-Cl1 2.355(11), y un ángulo de enlace C1-Ag1-Cl1 de 166.75(13)°, al igual que en **22aBr** es posible observar la interacción intramolecular Ag1⋯Ag1a con una distancia de 3.241(5) Å y un ángulo C1-Ag1⋯Ag1a

de $121.29(13)^\circ$. Al igual que en reportes previos, de complejos análogos del tipo $(\text{CNC})(\text{AgX})_2$ ^{85e} para los complejos **22aBr** y **22dCl**, no se observa interacción entre el nitrógeno piridínico y el centro metálico.

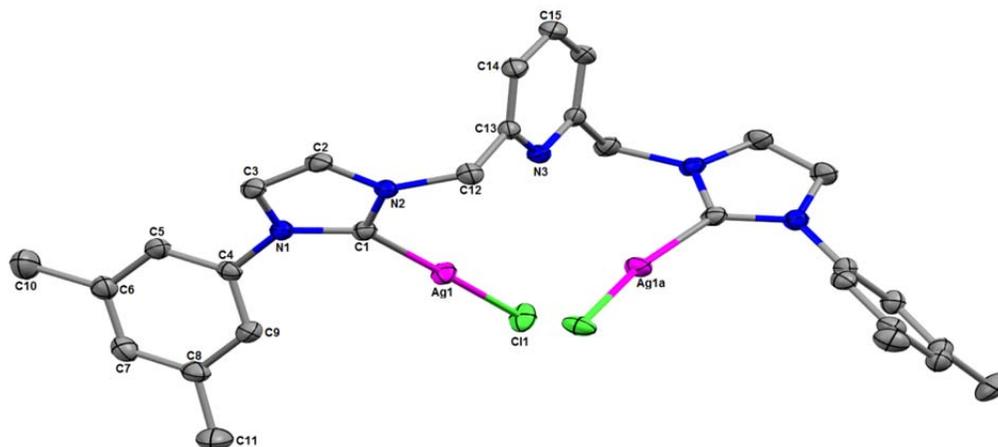


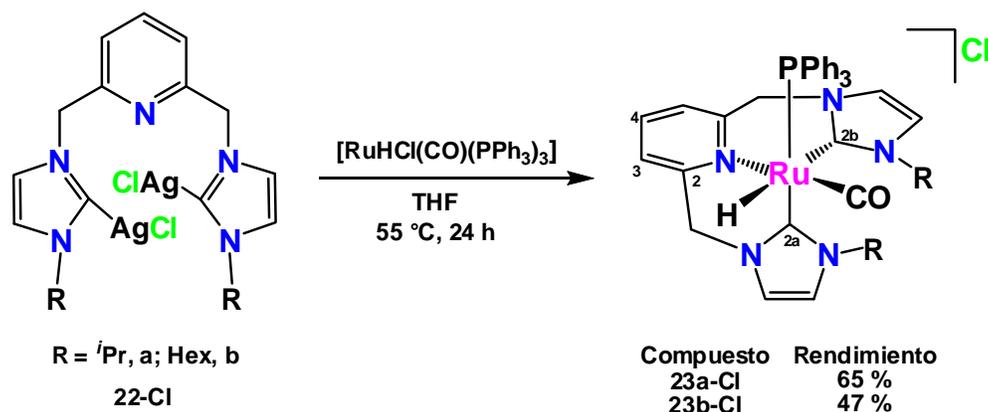
Figura 9.2. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del carbeno de plata **22aBr** con probabilidad de elipsoides del 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace: C1-Ag1 2.080(4), Ag1-Cl1 2.355(11), N1-C1 1.360(6), N2-C12 1.476(6); C1-Ag1-Cl1 166.75(11), C1-N1-C1-Ag1 129.8(3), N2-C12-C13 112.7(4). Distancias y ángulos de interacciones intramoleculares: Ag1 \cdots Ag1a 3.243(5); Ag1 \cdots Ag1a 121.29(13).

9.3 Síntesis de complejos de rutenio con ligantes CNC con coordinación *fac*, del tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{X}]$ (**23-X**).

Inicialmente los experimentos dirigidos a la síntesis de complejos de rutenio que incorporan ligantes CNC, se realizaron a partir de pruebas con la sal de imidazolio **21a-Br** y diferentes precursores de rutenio como $(\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3)$, $(\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3)$, $(\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3)$, $(\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3)$ en presencia de base. Sin embargo, el resultado obtenido lleva a la formación de mezclas complejas de productos. Alternativamente, se ha observado que los complejos carbénicos de plata del tipo **22-X** (X = halógeno o anión no coordinante), son

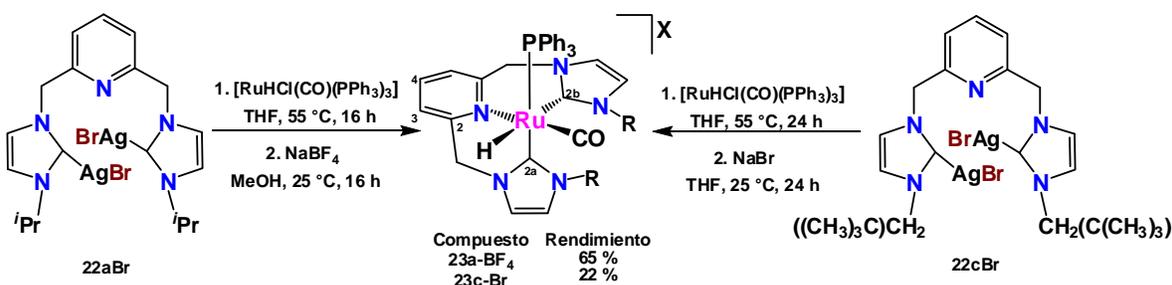
adecuados para la transferencia del ligante CNC (CNC = [R-Im₂Py]) al complejo de rutenio RuHCl(CO)(PPh₃)₃.

Con base en lo anterior, cuando se calienta una solución del complejo de rutenio [RuHCl(CO)PPh₃]₃ en presencia de los carbenos de plata **22aCl** y **22bCl** en THF durante 24 horas, se observa la formación de los correspondientes complejos **23a-Cl** [Ru(ⁱPr-Im₂Py)HCO(PPh₃)]Cl y **23b-Cl** [Ru(Hex-Im₂Py)HCO(PPh₃)]Cl con rendimientos del 65% y 47%, respectivamente (Esquema 9.3).



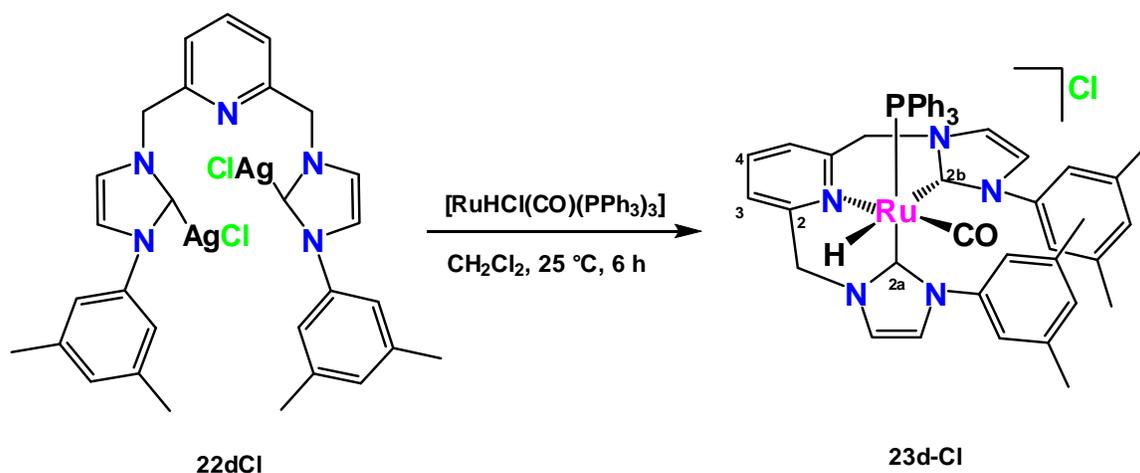
Esquema 9.3. Síntesis de los complejos de Rutenio-CNC (**23a-Cl** y **23b-Cl**).

Por otra parte, cuando se hace reaccionar el carbeno de plata **22aBr** y el complejo [RuHCl(CO)PPh₃]₃ y posterior tratamiento con Na[BF₄] se obtiene el complejo **23a-BF₄** [Ru(ⁱPr-Im₂Py)HCO(PPh₃)]BF₄ con un rendimiento del 65%. De igual forma, cuando se hace reaccionar el complejo [RuHCl(CO)PPh₃]₃ con el carbeno **22cBr** y NaBr, se obtiene la especie bromada **23c-Br** [Ru(Neop-Im₂Py)HCO(PPh₃)]Br con rendimiento del 22%. (Esquema 9.4).



Esquema 9.4. Síntesis de los complejos de Rutenio-CNC **23c-Br** y **23a-BF₄**.

Finalmente, fue posible obtener el derivado **23d-Cl** $[\text{Ru}(\text{Xil-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (Esquema 9.5) con rendimiento del 55%, a partir de la reacción del complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{PPh}_3)_3]$ y el carbeno **22dCl** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente durante 6 h.



Esquema 9.5. Síntesis del complejo de Rutenio-CNC **23d-Cl**.

9.3.1 Caracterización del complejo $[\text{Ru}(\text{Pr-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (**23a-Cl**).

En el espectro de RMN de ^1H de **23a-Cl**, se puede observar para el ligante CNC (CNC = $\text{Pr-Im}_2\text{Py}$), a frecuencias altas cuatro señales simples en 8.05, 7.89, 7.49 y 7.01 ppm, correspondientes a los CH de imidazol y, para el grupo CH_2 puente, se muestra un conjunto de cuatro señales dobles en 5.91, 5.82, 5.71 y 4.29 ppm con constantes de acoplamiento de $^3J_{\text{H-H}} = 14.0$ y 15.5 Hz. Los CH del fragmento piridínico H3 y H4 , así como los CH aromáticos, derivados de la trimetilfosfina son asignados dentro de la señal múltiple centrada en 7.15 ppm. Finalmente a frecuencias bajas en -7.30 ppm se presenta la señal característica de hidruro metálico, con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{H-P}} = 30.5$ Hz, dicha constante de acoplamiento indica que el ligante hidruro se encuentra dispuesto en posición *cis* con respecto de la fosfina.⁸⁸

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **23a-Cl** muestra para el ligante CNC, cuatro señales correspondientes a los CH de imidazol en 124.6, 123.5, 117.8 y 116.7 ppm,

respecto de los grupos metileno puente, estos presentan dos señales en 58.5 y 55.6 ppm, por su parte los carbonos carbénicos son asignados a las señales en 189.0 ppm y una constante de ${}^2J_{C-P} = 7.0$ Hz a C2, *trans* al hidruro metálico, y en 181.5 ppm con una constante de ${}^2J_{C-P} = 81.0$ Hz a C2a debido a que este se encuentra en posición *trans* a la fosfina. El fragmento piridínico, muestra para los carbonos cuaternarios, dos señales en 156.9 y 157.0 ppm, de igual forma los carbonos C3 se presentan como dos señales con desplazamientos muy cercanos entre ellos en 125.1 y 125.0 ppm, respecto del carbono C4, éste es posible observarlo en 138.7 ppm. Los carbonos cuaternarios derivados de la trifenilfosfina coordinada, se muestran como una señal doble ancha en 136.7 ppm, con una constante de acoplamiento $J_{C-P} = 39$ Hz, los CH aromáticos se presentan en 133.2, 129.9 y 128.5 ppm. Finalmente el carbonilo metálico observado en IR en 1921 cm^{-1} , es asignado a la señal doble en 209.2 ppm con una constante de acoplamiento de ${}^2J_{C-P} = 15$ Hz. La RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal en 42.4 ppm correspondiente a la trifenilfosfina coordinada.

Como se puede observar el número de señales y los desplazamientos químicos observados en RMN de ${}^1\text{H}$ y ${}^{13}\text{C}$, para el ligante CNC en el complejo **23a-Cl**, presentan la pérdida de simetría observada en la correspondiente sal de imidazolio y su carbeno de plata. Este hecho es debido a los diferentes ambientes químicos que proporcionan, los ligantes fosfina, carbonilo e hidruro metálico coordinados al centro metálico. Así mismo es posible proponer, en base a las constantes de acoplamiento observadas para los carbenos y el carbonilo metálico, que el ligante CNC presenta una coordinación de tipo facial.

La estructura del complejo **23a-BF₄** se confirmó en el estado sólido mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 9.3, se muestra la perspectiva ORTEP correspondiente a **23a-BF₄**, este compuesto cristalizó en un sistema monoclinico en el grupo espacial $P2_{1/n}$, dicho compuesto presenta una geometría octaédrica distorsionada. Para el ligante CNC, se confirma una coordinación de tipo *fac* al centro metálico, presentando un ángulo de enlace C8-Ru1-C14 de $101.3(8)^\circ$; la distancia de enlace Ru1-C14 ($2.117(19)\text{Å}$) es mayor, que la distancia para el enlace Ru1-C8 ($2.084(19)\text{Å}$), siendo esto consistente con el mayor efecto *trans* que genera el ligante hidruro a C14 comparado con el efecto *trans* del ligante fosfina a C8, siendo esto semejante a lo reportado por Milstein y

colaboradores.⁸⁹ Por su parte, el ligante piridínico muestra la coordinación del átomo de nitrógeno al centro metálico, con una distancia de enlace Ru1-N1 de 2.233(16)Å. En posición *trans* a este enlace, se encuentra el carbonilo metálico con una distancia de enlace Ru1-C20 de 1.79(2) Å. A partir de la coordinación facial del ligante CNC, se puede observar la formación de los respectivos rutenociclos de seis miembros definidos por los enlaces carbénicos y el enlace piridínico, estos rutenociclos presentan una conformación de tipo bote, definida por los ángulos de torsión C5-N1-Ru1-C14 y C1-N1-Ru1-C8 con valores de 25.9(15)° y -47.3(15)°, respectivamente.

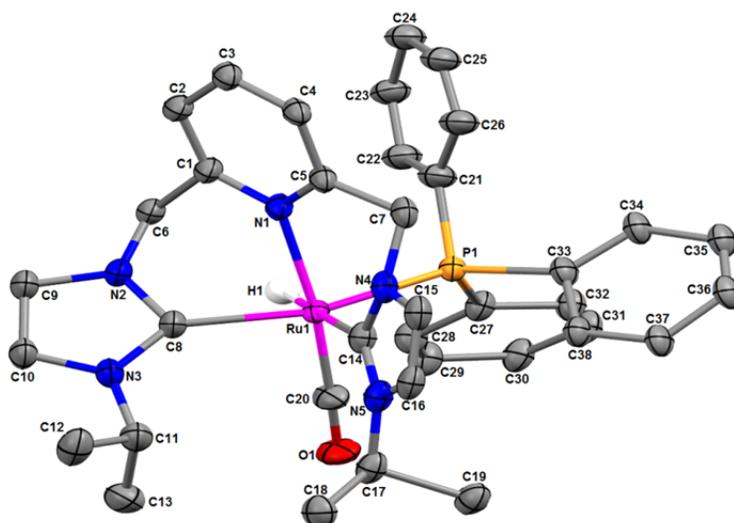


Figura 9.3. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo [Ru(ⁱPr-Im₂Py)H(CO)(PPh₃)] [BF₄] (**23a-BF₄**) con probabilidad de elipsoides del 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno y el anión [BF₄]⁻ para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ru1-H1 1.854(2), Ru1-C8 2.084(19), Ru1-C14 2.117(19), Ru1-C20 1.79(2), Ru1-N1 2.233(16), Ru1-P1 2.360(5); H1-Ru1-C14 176.0(5), H1-Ru1-P1 74.8(1), H1-Ru1-C8 82.2(6), H1-Ru1-C20 82.2(6), C8-Ru1-C14 101.3(8), C8-Ru1-C20 92.7(9), N1-Ru1-C20 173.3(8), N1-Ru1-C8 80.8(7).

9.3.2 Caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{X}]$ (**23**; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ó BF_4).

La caracterización espectroscópica de los complejos **23a-BF₄**, **23b-Cl**, **23c-Br**, **23d-Cl** se realizó mediante RMN de ¹H y ¹³C (Tabla 9.5 y 9.6) e IR. En todos los casos, los datos de RMN de ¹H, muestran patrones de desplazamiento análogos al observado para el complejo **23a-Cl**, ya que el ligante CNC muestra la asimetría correspondiente, debida a los diferentes ambientes químicos, derivados de su coordinación facial al centro metálico. Respecto al ligante hidruro, es posible observarlo en todos los casos, como una señal doble en las cercanías de -7.3 ppm con una constante de acoplamiento de alrededor de 30 Hz, debido a la posición *cis* al grupo fosfina.

Tabla 9.5. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de ¹H y constantes de acoplamiento ($J_{\text{H-P}}$ en Hz) para los complejos **23a-BF₄**, **23b-Cl**, **23c-Br**, y **23d-Cl** a 25 °C.

Compuesto	CH_{imid}	$\text{CH}_2\text{-py}$	H3_{py}	H4_{py}	$\text{RuH}(\text{Hz})$
23a-BF₄^a	5.67, 5.56, 5.25, 4.18	5.67, 5.56, 5.25, 4.18	7.66, 7.14	7.86	-7.38 (30.4)
23b-Cl^b	7.96, 7.85, 7.23, 7.05	5.95, 5.76, 4.26	7.19-7.29	7.53	-7.14 (28.8)
23c-Br^c	8.07, 7.85, 7.23, 7.05	5.85, 5.73, 5.47, 4.52	7.39, 7.12	7.07	-7.52 (31.5)
23d-Cl^c	8.11, 7.76, 7.00, 6.62	6.14, 5.96, 5.94, 4.51	7.67, 7.36	7.36	-7.56 (27.5)

a) Medido en DMSO-*d*₆, 400 MHz, b) Medido en CD₂Cl₂, 400 MHz, c) Medido en CD₂Cl₂, 500 MHz.

El estudio por RMN de ¹³C{¹H}, refleja la asimetría observada por RMN de ¹H en los ligantes CNC coordinados al centro metálico, cabe destacar que los carbonos carbénicos asignados como C2a y C2b presentan desplazamientos de alrededor de 182 y 190 ppm, con constantes acoplamiento $J_{\text{C-P}}$ de 80 y 8 Hz, respectivamente, como se menciono para **23a-Cl**, estas constantes de acoplamiento son indicadores de la posición en la que se encuentran con respecto al ligante fosfina. En el mismo contexto, es posible observar cuatro señales correspondientes a los CH de imidazol, así como dos señales derivadas de los CH₂ puente.

Por otra parte el carbonilo metálico en todos los casos se presenta alrededor de 209 ppm con una constante de acoplamiento J_{C-P} de alrededor de 15 Hz.

Tabla 9.6. Desplazamientos químicos (ppm) de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ y constantes de acoplamiento (J_{C-P} en Hz) para los complejos **23a-BF₄**, **23b-Cl**, **23c-Br**, y **23d-Cl** a 25 °C.

Compuesto	CO (Hz)	C2a (Hz)	C2b (Hz)	CH _{imid}	CH _{2-py}
23a-BF₄^a	209.5 (15)	180.4 (81)	187.9 (8)	129.7, 123.8, 120.6, 118.7	58.5, 55.8
23b-Cl^b	209.4 (15)	182.3 (81)	189.9 (8)	124.5, 122.8, 121.2, 120.2	58.6, 55.6
23c-Br^c	211.0 (16)	185.2 (82)	190.3	124.1, 123.2, 121.7, 121.2	58.5, 56.0
23d-Cl^c	208.9 (15)	182.3 (81)	191.3 (7)	125.6, 125.2, 125.0, 124.5	59.3, 56.0

a) Medido en DMSO-*d*₆, 101 MHz, b) Medido en CD₂Cl₂, 101 MHz, c) Medido en CD₂Cl₂, 126 MHz.

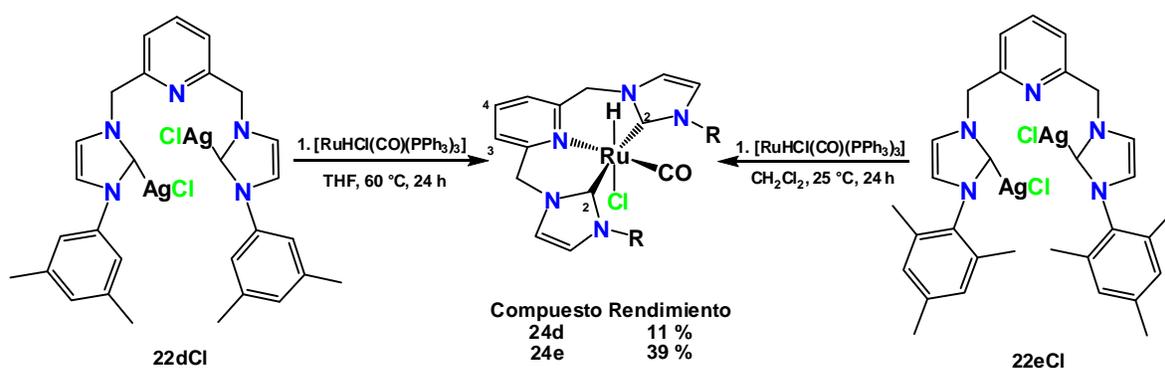
Para determinar las diferencias en la fuerza donadora de los diferentes ligantes CNC en los complejos **23a-Cl**, **23b-Cl**, **23c-Br** y **23d-Cl** se utilizó la espectroscopía de IR; los ligantes, coordinados, con sustituyentes alquilo **23a-Cl**, **23b-Cl** y **23c-Br** presentan la banda de vibración correspondiente al carbonilo metálico en un rango de 1919-1924 cm⁻¹, mientras que el complejo **23d-Cl**, presenta la misma banda a frecuencias más altas, en 1934 cm⁻¹. Denotándose de esta forma que los ligantes CNC-alquilo son más donadores que el ligante CNC-arilo.

9.4 Síntesis de complejos de rutenio con ligantes CNC con coordinación *mer*, del tipo [Ru(R-Im₂Py)(CO)HCl].

La coordinación de ligantes pincer, en forma facial a centros metálicos es inusual, sin embargo existen algunos reportes en los cuales ha sido posible observar este comportamiento,⁷² de igual forma, como se mencionó anteriormente, fue posible obtener la formación de complejos de Rutenio-CNC (**23-X**) con el ligante coordinado en forma *fac*. Recientemente Iglesias y colaboradores⁷³ reportaron la formación de complejos que

contienen ligantes del tipo CNC con sustituyentes voluminosos, como el 2,6-diisopropilfenilo y el 2,4,6-trimetilfenilo, cuyos ligantes adoptan una coordinación de tipo meridional, sin embargo estos complejos no se han caracterizado por completo.

Cuando se hace reaccionar el complejo de plata **22dCl** en presencia del complejo de $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ en THF a 60°C , se observa la formación de un sólido amarillo correspondiente al complejo neutro **24d** $[\text{Ru}(\text{Xilil-Im}_2\text{Py})(\text{CO})\text{HCl}]$ con rendimiento del 11%. Por otra parte con base en el reporte de Iglesias y colaboradores, cuando se hace reaccionar el carbeno de plata **22eCl** con el complejo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente genera al complejo neutro **24e** $[\text{Ru}(\text{Mesityl-Im}_2\text{Py})(\text{CO})\text{HCl}]$ con rendimiento del 39% (Esquema 9.6).



Esquema 9.6. Síntesis de los complejos neutros de Rutenio-CNC (**24d** y **24e**).

9.4.1 Caracterización de los complejos Ru-CNC(*mer*) (**24d** y **24e**).

El espectro de IR del complejo **24d**, muestra la banda de vibración correspondiente al carbonilo metálico en 1934 cm^{-1} , siendo semejante a lo observado para el complejo **24e** la cual aparece en 1932 cm^{-1} .

Debido a la baja solubilidad que presentan estos compuestos, sólo fue posible llevar a cabo la caracterización mediante RMN de ^1H . El complejo **24d**, presenta para el ligante hidruro

una señal en -16 ppm, para el fragmento piridínico se observa una señal en 7.85 ppm derivada de $H4$, a diferencia de lo observado en los complejos **23-X**, $H3$ se presenta como una sola señal en 7.50 ppm. Por su parte los grupos CH_2 puente, muestran cuatro señales en 7.62 , 5.31 , 5.13 y 4.89 ppm. De igual forma los CH de imidazol presentan desplazamientos diferentes en 7.19 , 7.14 , y 6.95 (2H) ppm, finalmente los CH_3 de xililo muestran dos señales en 2.30 y 2.27 ppm. En cuanto al complejo **24e**, éste presenta el mismo patrón de señales para el fragmento piridínico y la pérdida de la equivalencia para los metilenos puente.

El complejo **24e** se analizó por difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 9.4, se muestra la representación ORTEP para **24e**; este complejo presenta un sistema monoclinico, con grupo espacial Cc ; el centro metálico muestra una geometría octaédrica distorsionada, se puede observar la coordinación de tipo meridional por parte del ligante CNC, en este caso, los carbonos carbénicos se encuentran mutuamente *trans*, presentando un ángulo de enlace $C7-Ru1-C20$ de $170.0(3)^\circ$, con distancias de enlace $Ru1-C7$ y $Ru1-C20$ de $2.044(7)$ y $2.127(6)$ Å respectivamente. Es posible observar que de igual forma que en **23-BF₄**, el nitrógeno piridínico se encuentra en dispuesto *trans* al carbonilo metálico, presentando distancias de enlace semejantes a las observadas en **23a-BF₄**. Nuevamente, la conformación de tipo bote por parte de los anillos quelato del ligante CNC es evidente, ya que los ángulos de torsión correspondientes a $C5-N1-Ru1-C20$ y $C1-N1-Ru1-C7$ presentan valores de $-35.5(6)^\circ$ y $-34.1(6)^\circ$, respectivamente. Cabe mencionar que la disposición espacial que toman los grupos mesitilo, está influenciada por el efecto estérico producido entre ellos y la torsión de los anillos quelato, tomando de esta forma, las posiciones con menor repulsión estérica, alineándose un anillo al ligante hidruro y el otro con respecto al átomo de cloro.

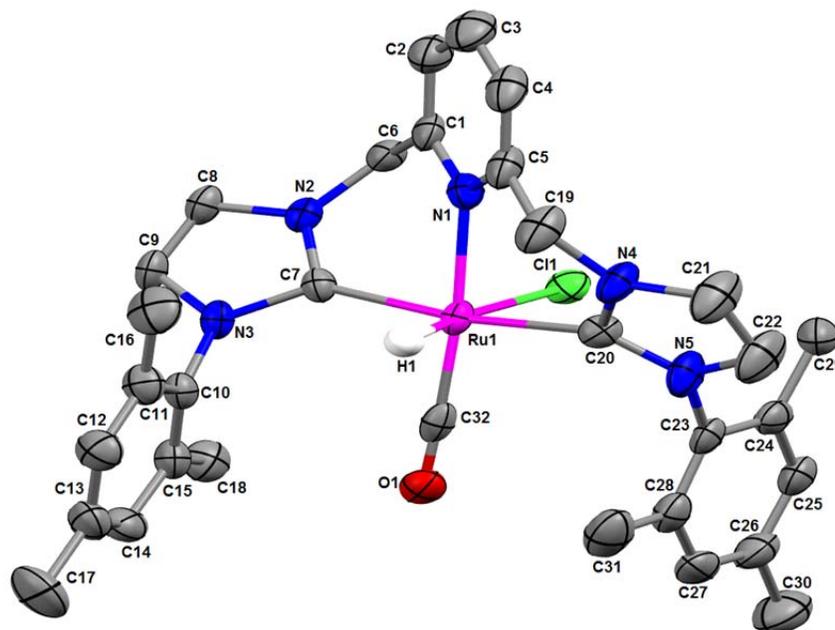
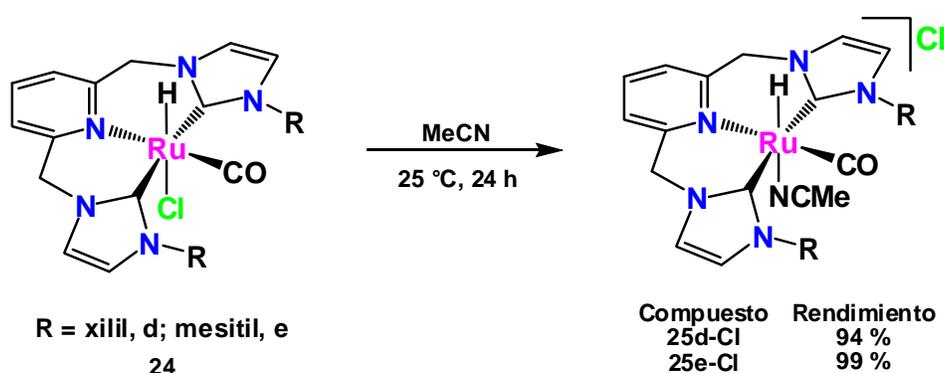


Figura 9.4. Perspectiva ORTEP de la estructura molecular del complejo [Ru(Mesityl-Im₂Py)(CO)HCl] (**24e**) con probabilidad de elipsoides del 40%. (Se omiten los átomos de hidrógeno para la mejor visualización). Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace: Ru1-H1 1.70(2), Ru1-C7 2.044(7), Ru1-C20 2.127(6), Ru1-C32 1.841(10), Ru1-N1 2.209(8), Ru1-Cl1 2.565(2); C7-Ru1-C20 170.0(3), C7-Ru1-N1 83.6(2), C7-Ru1-C32 92.6(3), C7-Ru1-Cl1 93.48(18), C20-Ru1-N1 86.5(2), C20-Ru1-Cl1 88.31(19), H1-Ru1-Cl1 170(2), H1-Ru1-C20 82(2), H1-Ru1-N1 92(2), H1-Ru1-C7 96(3).

Por otra parte, el arreglo cristalino para el complejo **24e**, muestra una interacción intramolecular C6-H6 \cdots Cl, con una distancia de 2.42(3) Å, la cual es menor a la suma de los radios de van der Waals. Dicha interacción puede ser una explicación, a la desprotección de uno de los protones metilénicos ($\delta = 7.62$) observada mediante RMN de ¹H.

9.4.2. Reactividad de los complejos Ru-CNC(*mer*) (24d y 24e).

Las pruebas de solubilidad realizadas a los complejos **24d** y **24e**, resultaron interesantes ya que fue posible observar que estos complejos, en presencia de MeCN producen la salida del ligante cloruro, generando los complejos catiónicos **25d-Cl** [Ru(Xilil-Im₂Py)(CO)H(MeCN)][Cl] y **25e-Cl** [Ru(Mesitil-Im₂Py)(CO)H(MeCN)][Cl] (Esquema 9.7).



Esquema 9.7. Síntesis de los complejos catiónicos (**25d-Cl** y **25e-Cl**).

De acuerdo con el espectro de RMN de ¹H, de los derivados **25d-Cl** y **25e-Cl**, se puede observar en -14 ppm la señal simple correspondiente al ligante hidruro, por su parte los protones metilénicos puente, se exhiben como cuatro señales anchas en la región de 5.2 a 5.7 ppm. Sin embargo, debido a la poca solubilidad de estos compuestos y a la baja resolución en RMN a temperatura ambiente, no fue posible llevar a cabo su completa caracterización. Mediante espectroscopía de IR, no se observan cambios importantes en las bandas de vibración correspondientes al grupo carbonilo. A pesar de lo anterior, el mayor indicador de la formación de las especies **25** se encuentra definido, por el desplazamiento del ligante hidruro.

Fue posible observar que las especies **24** y **25-Cl**, en presencia de MeCN muestran un equilibrio dependiente de la temperatura. Este equilibrio fue estudiado a partir de la variación de la temperatura en RMN de ^1H , de una solución de las especie **24** con acetonitrilo, en CD_2Cl_2 . Siendo evidente la dependencia lineal del $\text{Ln}K_{\text{eq}}$ con la temperatura, a partir de la ecuación de Van't Hoff, se obtiene para **24e** un $\Delta H^0 = -8.7$ Kcal/mol y un $\Delta S^0 = -42$ eu, por su parte **24d** presenta un $\Delta H^0 = -8.6$ Kcal/mol y $\Delta S^0 = -44$ eu.

Como se mencionó anteriormente, las especies neutras **24** y cationicas **25-Cl** muestran señales anchas, a temperatura ambiente en RMN de ^1H , para los grupos metilos de los sustituyentes arilo y los protones metilénicos puente del ligante CNC, indicando la existencia de un proceso dinámico en solución.

Por ejemplo, el complejo **25e-Cl** en CD_3CN a 263 K, los protones puente metilénicos producen dos conjuntos de señales: cuatro dobletes en 5.11 y 5.50 ppm con constantes de acoplamiento $J_{\text{H-H}} = 13.9$ Hz, y en 5.48 y 5.60 ppm con constantes de acoplamiento $J_{\text{H-H}} = 15.6$ Hz. El incremento en la temperatura origina que las señales en 5.11 y 5.48 ppm y las señales en 5.50 y 5.60 ppm, se ensanchen llegando eventualmente a la coalescencia a una temperatura de 298 K y 285 K, respectivamente. Sin embargo, si se incrementa la temperatura, se observan dos dobletes acoplados en 5.32 y 5.55 ppm con una $J_{\text{H-H}} = 14.3$ Hz. Dicho comportamiento ha sido observado en complejos análogos. En el caso del complejo de mesitilo, se hace evidente la restricción rotacional debida a su volumen. Dada la lenta velocidad de intercambio, es posible observar las seis señales para los grupos metilo, las cuales coalescen al aumentar la temperatura a un patrón de tres singuletes. Por su parte, el derivado de xililo, a baja temperatura se observan dos señales para los respectivos metilos, las cuales al aumentar la temperatura, coalescen a una sola, dando muestra de la rápida rotación de los grupos arilo. Este intercambio de ambientes que presentan los grupos metilo pertenecientes a los arilos, ha sido útil para llevar a cabo la comparación de energía asociada al proceso fluxional de los compuestos neutros **24** y catiónicos **25-Cl** (Tabla 9.7).

Tabla 9.7: Barreras de energía libre a la temperatura estimada de coalescencia, mediante el uso de las señales del grupo metilo en posición *para* en **24e** y **25e-Cl**, y *meta* en **24d** y **25d-Cl**.

Complejo	Disolvente	T _c (K)	ΔG [‡] (kcal/mol)
24d	CD ₂ Cl ₂	313	16.0
24e	CD ₂ Cl ₂	258	13.2
25d-Cl	CD ₃ CN	303	15.8
25e-Cl	CD ₃ CN	278	13.9

Se ha observado que complejos de paladio que incorporan ligantes CNC del tipo [Pd(CNC)X]Y (X = halógeno, Y = halógeno o anión no coordinante) presentan comportamientos dinámicos similares a los observados, en este caso, atribuidos a la interconversión de los dos conforméros derivados de la torsión del ligante CNC.^{85d,90} De igual forma los procesos dinámicos observados para las especies **24d**, **24e**, **25d-Cl** y **25d-Cl** se pueden atribuir a una lenta interconversión del ligante CNC coordinado al centro metálico (Figura 9.5). Así mismo, se puede proponer que este efecto dinámico, se encuentra acompañado de un posible intercambio entre la coordinación-descoordinación del ligante acetonitrilo y cloruro.

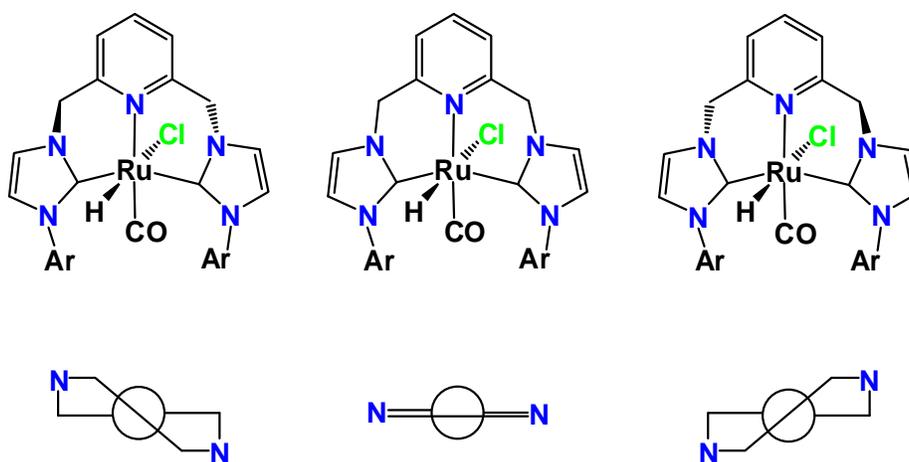
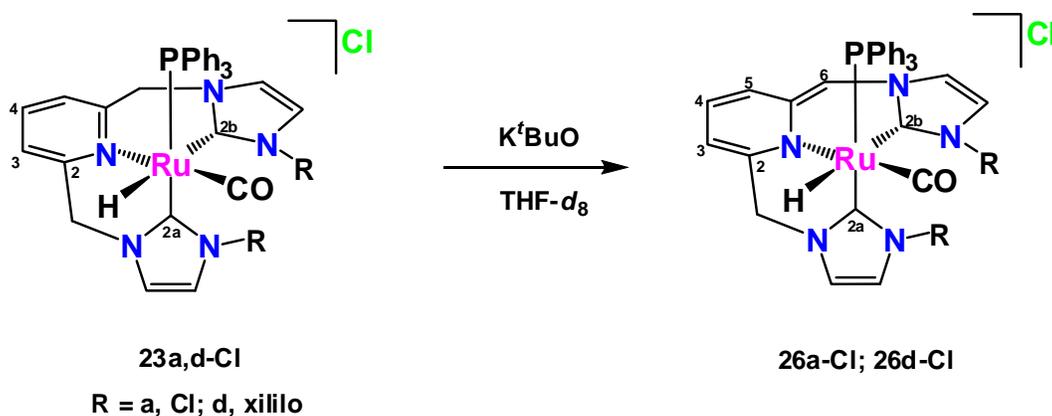


Figura 9.5. Representaciones de Newman, para los posibles conforméros derivados de la coordinación meridional del ligante CNC.

9.5 Desprotonación de los complejos **23a-Cl** y **23d-Cl**.

Una característica importante del fragmento picolil/piridínico-NHC reside en la acidez de los protones metilénicos. Esta característica ha sido observada en ligantes del tipo PNP, y es de relevancia en mecanismos de tipo cooperativo metal-ligante. En este caso el tratamiento de los complejos **23a-Cl** o **23d-Cl** con K^tBuO en $THF-d_8$ conduce claramente a la formación de los derivados **26a-Cl** y **26d-Cl**, respectivamente (Esquema 9.8).



Esquema 9.8. Desprotonación de los complejos **23a-Cl** y **23d-Cl** con K^tBuO .

Estos derivados mostraron ser inestables y se descomponen en solución a temperatura ambiente en pocas horas. En el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ del complejo **26a-Cl**, muestra una señal simple en 47.9 ppm. En el espectro de RMN de 1H , el ligante hidruro se presenta como una señal doble en -7.32 ppm con una constante de acoplamiento de $J_{H-P} = 23.0$ Hz, el protón vinílico $H6$ se observa, como una señal simple en 4.77 ppm. Interesantemente, las señales correspondientes a los protones piridínicos se muestran a menores frecuencias, en comparación con **23a-Cl**, de la siguiente forma, $H4$, $H3$ y $H5$ en 5.46, 5.13 y 4.60 ppm, respectivamente, como consecuencia de la desaromatización de la piridina.

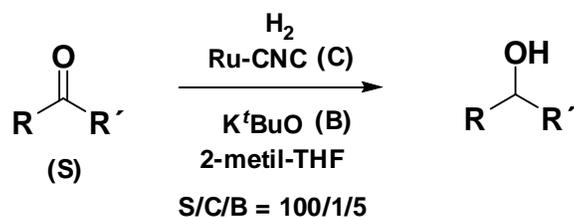
En el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, el carbonilo metálico se muestra como una señal doble en 210.6 ppm ($J_{C-P} = 14$ Hz), los carbonos carbénicos son asignados de la siguiente forma: en 181.2 ppm con una constante de acoplamiento $J_{C-P} = 9$ Hz a $C2b$ y en 187.4 ppm y una

constante de $J_{C-P} = 96$ Hz a C2a. El complejo **26d-Cl** presenta datos espectroscópicos similares. Los valores espectroscópicos encontrados son acordes a una coordinación facial por parte del ligante CNC, aunado a esto, se pudo confirmar mediante un experimento heteronuclear HMBC, la desprotonación de uno de los brazos metilénicos, esta se lleva a cabo de forma selectiva sobre el imidazol coordinado *trans* al ligante hidruro, a partir del acoplamiento a tres enlaces H6-C2b.

9.6 Reacciones de hidrogenación catalíticas.

Se ha informado en la literatura que catalizadores de rutenio basados en derivados de la lutidina del tipo PNX (X = fosfina o ligante *N*-donador) o especies análogas desprotonadas, han mostrado tener buenos niveles de actividad catalítica en la hidrogenación de funcionalidades polares. Además, complejos de rutenio que contienen ligantes hemilábiles CNN han mostrado actividad en hidrogenación de ésteres, así como transferencia de hidrógeno de cetonas.^{73,91} De acuerdo con estos precedentes y asociado a la desprotonación observada del ligante CNC a partir de la adición de una base en los complejos **23a-Cl** y **23d-Cl**, se decidió observar el comportamiento catalítico de los complejos **23a-Cl**, **23b-Cl**, **23c-Br**, **23d-Cl** y **24e**, en hidrogenación de cetonas.

Inicialmente, se llevó a cabo la exploración en diversas condiciones experimentales para establecer las condiciones ideales, una vez definidas estas condiciones (4 atm H₂, 80 °C, 2-metil-tetrahidrofurano, S/C/B = 100/1/5) (Esquema 9.9) se probaron los diferentes complejos de rutenio (Tabla 9.8), observando que el complejo **23b-Cl**, presenta la mayor conversión con un 99% (entrada 2). De igual forma se puede observar que los complejos **23a-Cl**, **23c-Br** y **23d-Cl**, catalizan la reducción de la acetofenona (entradas 1, 3 y 4); sin embargo, las conversiones que presentan son considerablemente menores. Por el contrario la especie neutra **24e** (entrada 5) mostró ser significativamente activa en este proceso catalítico.



Esquema 9.9. Esquema general de reacción para hidrogenación de cetonas.

Una vez definido al mejor candidato en reacciones de hidrogenación de la acetofenona (**23b-Cl**), se dirigió la atención a examinar la hidrogenación de un conjunto de sustratos carbonílicos. Observando que, para el caso de la *p*-metil-acetofenona, se presenta una conversión completa (entrada 6); y en contraste, la reducción de la *p*-fluoro-acetofenona procede con una conversión más lenta (entrada 7) al igual que en el caso de la benzofenona (entrada 10). Es importante resaltar que la hidrogenación de di-alquilketonas procede con conversiones del 100%.

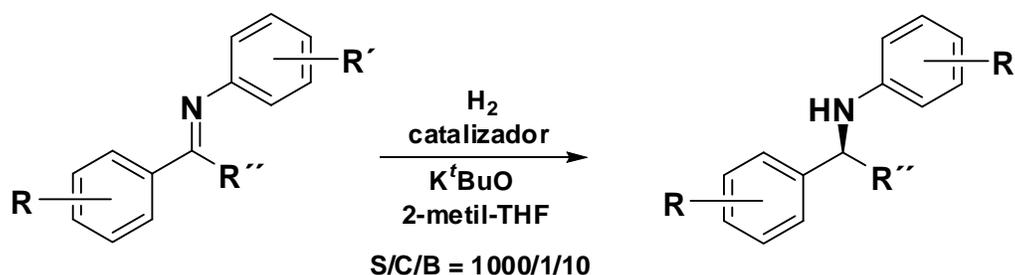
Tabla 9.8. Hidrogenación de cetonas con los complejos **23a-Cl**, **23b-Cl**, **23c-Br**, **23d-Cl** y **24e**^a

Entrada ^a	Sustrato	Catalizador	Conversión (%)
1 ^b	Acetofenona	23a-Cl	60
2 ^b	Acetofenona	23b-Cl	99
3 ^b	Acetofenona	23c-Br	43
4 ^b	Acetofenona	23d-Cl	44
5 ^b	Acetofenona	24e	73
6 ^c	<i>p</i> -Me-Ph/CO/Me	23b-Cl	100
7 ^c	<i>p</i> -F-Ph/CO/Me		81
8 ^c	^{<i>i</i>} Pr/CO/ ^{<i>i</i>} Pr		100
9 ^c	^{<i>t</i>} Bu/CO/Me		100
10 ^c	Ph/CO/Ph		91

a) Condiciones: 4 atm H₂, 80 °C, 2-metil-tetrahydrofurano, S/C/B = 100/1/5, base = K^{*t*}BuO, [S] = 0.4 M. conversión determinada mediante RMN de ¹H. b) tiempo de reacción = 4 h. c) tiempo de reacción = 6 h.

Por otra parte, la hidrogenación de enlace C=N se ha descrito a partir de catalizadores en cooperación metal-ligante, sin embargo en la literatura no existen ejemplos reportados con mecanismos basados en catalizadores basados en la desprotonación/desaromatización del fragmento piridínico-CNC.⁹²

De acuerdo con lo antes mencionado, se examinó el comportamiento catalítico de los complejos **23a-Cl**, **23b-Cl**, **23c-Br** y **23d-Cl**, en reacciones de hidrogenación de iminas (Esquema 9.10).

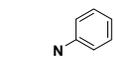
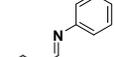
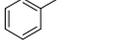
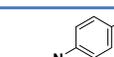
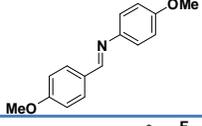
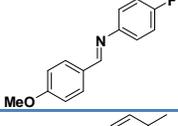
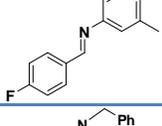
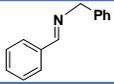
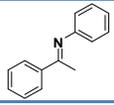
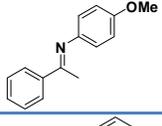
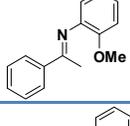
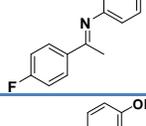
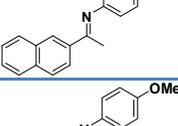
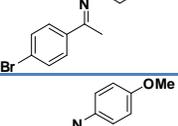
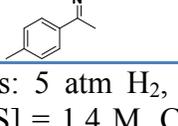


Esquema 9.10. Esquema general de reacción para hidrogenación de iminas.

Observando que estos complejos, en presencia de K^tBuO son capaces de catalizar la hidrogenación de *N*-bencilidenanilina, bajo las siguientes condiciones de reacción: 5 atm de H_2 , 70 °C en 2-metil-tetrahidrofurano, usando una relación S/C/B = 1000/1/10 (Tabla 9.9, entradas 1-4). En esta serie de reacciones, se puede observar que el complejo **23b-Cl** prevalece como el mejor catalizador, con un 100% de conversión.

Con base en estos resultados, se decidió llevar a cabo la catálisis de diversas *N*-aril y *N*-alquil aldiminas; mostrando que, cuando el sustrato contiene sustituyentes electrodonadores en el grupo arilo, la reducción procede con una alta conversión (entrada 5), siendo el caso contrario al encontrarse con sustituyentes electroattractores (entrada 6 y 7). También se puede observar, que en el caso de la *N*-bencil-aldimina, la conversión se lleva a cabo de forma más lenta comparada con su análogo *N*-fenil-imina. Finalmente, el complejo **23b-Cl** también cataliza el proceso de hidrogenación de las *N*-aril-cetoiminas una alta frecuencia de conversiones, independientemente de las características de sustitución de los grupos arilo.

Tabla 9.9. Hidrogenación de iminas, con los complejos **23a-Cl**, **23b-Cl**, **23c-Br** y **23d-Cl**^a

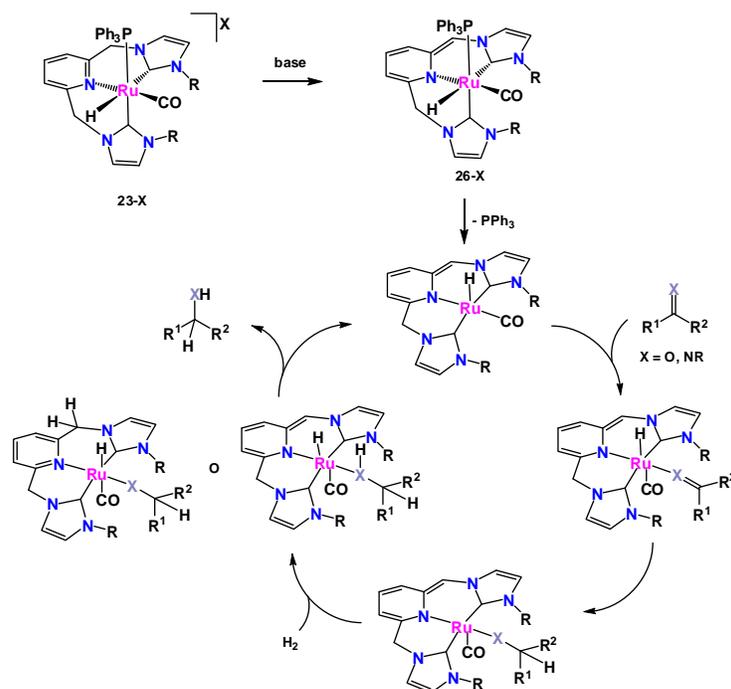
Entrada ^a	Imina	Cat.	Conv. (%)	TOF (h ⁻¹)
1		23a-Cl	60	100.0
2		23b-Cl	100	166.7
3		23c-Br	26	43.4
4		23d-Cl	54	90.0
5		23b-Cl	100	166.7
6			80	133.3
7			54	90.0
8 ^b			98	16.3
9			100	166.7
10			100	166.7
11			100	166.7
12			100	166.7
13			100	166.7
14			100	166.7
15			100	166.7

a) Condiciones: 5 atm H₂, 70 °C, 2-metil-tetrahidrofurano, S/C/B = 1000/1/10, base = K^tBuO, 6 h. [S] = 1.4 M. Conversión determinada mediante RMN de ¹H. Los valores de TOF son calculados derivados de la conversión. b) S/C/B = 100/1/10.

9.6.1 Mecanismo propuesto para las reacciones de hidrogenación catalítica.

Con base en sistemas previamente descritos con complejos de Ru- y Fe-CNC,⁹³ se puede deducir el posible mecanismo involucrado en las reacciones de hidrogenación, a partir de los complejos catiónicos del tipo **23-X**, con base en especies catalíticas que contiene al ligante CNC desprotonado. (Esquema 9.11).

Inicialmente se puede proponer que la reacción comienza a partir de la adición de base, a la especie catiónica **23-X**, generando de esta forma la especie desaromatizada **25**. A continuación, se produce la pérdida del ligante PPh₃, generando una especie coordinativamente insaturada. La reacción prosigue con la coordinación al centro metálico del sustrato en cuestión, dando paso a la ruptura del enlace Ru-H, posteriormente una activación heterolítica de H₂, esto genera la protonación del ligante CNC y la formación de la especie hidruro, que alternativamente se podría llevar a cabo la activación heterolítica asistida por el sustrato (particularmente en el caso de las iminas). Finalmente la protonación intramolecular, da paso a la formación del alcohol/amina y regenerando la especie catalítica insaturada.



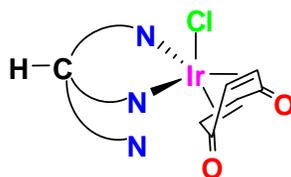
Esquema 9.11. Mecanismo propuesto para las reacciones de hidrogenación.

10 Parte experimental

10 Parte experimental.

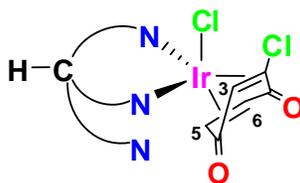
Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno ó argón, utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con gas inerte) ó bien mediante el uso de una caja de guantes modelo Braun Labmaster 100. Los procedimientos de evaporación del disolvente, filtrado y secado se realizaron bajo vacío. Los disolventes se secaron por métodos estándar (diclorometano y acetonitrilo con CaH_2 , éter dietílico, THF con Na/benzofenona, hexano y tolueno con Na y MeOH con NaOMe) y destilados bajo nitrógeno antes de su uso. El compuesto $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ se obtuvo por el procedimiento publicado por Herde,⁹⁴ mientras que el ligando Tpm^{Me_2} fue sintetizado mediante el método modificado de Elguero.^{3,29d} El complejo $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ fue sintetizado como se encuentra reportado por Parshall y colaboradores.⁹⁵ Los imidazoles; 1-isopropil-1*H*-imidazol, 1-hexil-1*H*-imidazol, 1-(2,2'-dimetilisopropil)-1*H*-imidazol, 1-xilil-1*H*-imidazol y 1-mesitil-1*H*-imidazol fueron preparados como se describió previamente.⁹⁶ La *p*-NO₂-fenil-maleimida fue preparada a partir de anhídrido maleico y *p*-NO₂-anilina de acuerdo con reportes previos.^{62a,b} Todos reactivos, incluyendo el hexacloroiridato de amonio (IV), 2-Cl-1,4-benzoquinona, 2-Ph-1,4-benzoquinona, 2-^tBu-1,4-benzoquinona, PMe_3 , PMe_2Ph , PPh_3 , DPPE, 3-hexino, difenilacetileno, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 2,6-bis(clorometil)piridina y 2,6-bis(bromometil)piridina se utilizaron tal como se recibieron a excepción de la 1,4-benzoquinona y anhídrido maleico que fueron sublimados antes de su uso. Los puntos de fusión se midieron en un aparato Electrothermal IA9100. Los espectros de IR se registraron utilizando un equipo Varian 3100 FT-IR con sistema ATR de la serie Excalibur y en un aparato Bruker Tensor 27. Los espectros de RMN de ¹H, ¹³C y ³¹P se registraron en los siguientes espectrómetros: Varian Mercury 300 (¹H, 300.08; ¹³C, 75.46; ³¹P, 121.47 MHz, compuestos **1-20**), Varian Mercury 400, Bruker DPX-300, DRX-400 o DRX-500. Los disolventes deuterados utilizados fueron desoxigenados previamente, los desplazamientos químicos en los espectros de ¹H y ¹³C están referenciados con respecto a la referencia interna SiMe_4 ($\delta = 0$) o bien la señal residual del solvente. La espectroscopia de ³¹P{¹H}, fue referenciada mediante H_3PO_4 85%. Las asignaciones espectroscópicas realizadas se basan en el análisis de experimentos mono

y bidimensionales (experimentos ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -gated, COSY, HETCOR ^1H - ^{13}C corto y largo alcance, etc). El microanálisis fue realizado por las siguientes instituciones: Servicio de microanálisis del Centro de Investigaciones Químicas (UAEH), Microanálisis Inc. de Wilmington, DE (EE.UU.), Servicios analíticos del Instituto de Investigaciones Químicas (Sevilla). Los análisis HRMS fueron realizados en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A de servicios instrumentales de la Universidad de Sevilla (CITIUS) y el análisis ESI-MS fue llevado a cabo en un aparato Bruker 6000 de servicios analíticos del Instituto de Investigaciones Químicas (Sevilla). Los experimentos de difracción de rayos X, se registraron en los siguientes aparatos: Bruker Apex II (UAEMor), Nonius Kappa (CINVESTAV-IPN), Xcalibur Oxford (UAEH), Bruker-Nonius X8Apex-II CCD (IIQ Sevilla), las estructuras cristalinas fueron resueltas mediante métodos directos utilizando SHELXS97⁹⁷ en el paquete WinGX.⁹⁸ y el refinamiento final se realizó por matriz completa mediante métodos de mínimos cuadrados F^2 con SHELXTL97.⁹⁹ La visualización, gráficos moleculares y el análisis de las estructuras cristalinas fue realizado mediante el programa Mercury.¹⁰⁰

Compuesto [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinona)Cl] (1a).**Síntesis:**

Se suspenden 500 mg (0.558 mmol) del dímero de iridio [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ en 15 mL de CH₂Cl₂ en un baño de hielo a (4 °C), a continuación se adicionan 121 mg (1.11 mmol) de 1,4-benzoquinona. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 1 hora, posteriormente se retira el baño de hielo y se adicionan 333 mg (1.11 mmol) de Tpm^{Me2} agitando una hora más a temperatura ambiente, transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se lava con éter etílico (3 × 3 mL), el disolvente remanente se evapora a sequedad obteniendo 598 mg (0.943 mmol) de un sólido amarillo, con rendimiento del 85%. **Peso molecular:** 634.13 g/mol. **Punto de fusión** 178 °C. **IR** (KBr): ν (CO) 1643, 1563 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃): δ 7.61 (s, 1H, CH_(pz3)), 6.25, 5.91 (s, 3H (2:1), CH_{pz}), 4.55 (s, 4H, CH_{BQ}), 2.65, 2.51, 2.08, 1.53 (s, 18H, 6 Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃): δ 169.2 (2 CO_{BQ}), 158.4, 150.6, 144.3, 140.0 (6 C_{qpz}), 111.0, 110.0 (3 CH_{pz}), 74.0 (CH_(pz3)), 64.4 (¹J_{C-H} = 172.04, 4 CH_{BQ}), 14.4, 13.5, 11.7, 10.6 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₂H₂₆N₆O₂ClIr: C, 41.6; H, 4.1; N, 13.2. **Exp:** C, 41.5; H, 4.2; N, 13.5.

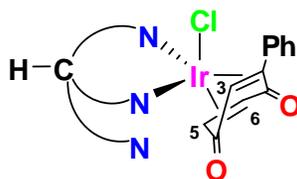
Compuesto [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -2-Cl-1,4-benzoquinona)Cl] (1b).



Síntesis:

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis de **1a**, se emplean 200 mg del dímero [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ (0.223 mmol) en 7 mL de CH₂Cl₂, 63.6 mg (0.446 mmol) de 2-Cl-1,4-benzoquinona y 133 mg (0.446 mmol) de Tpm^{Me2}. Obteniendo 232 mg (0.348 mmol) de un sólido amarillo oscuro con un rendimiento de 78%. **Peso molecular:** 668.58 g/mol. **Punto de descomposición** 166 °C. **IR** (KBr): ν (CO) 1645, 1563 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, J (Hz)): δ 7.62 (s, 1H, CH_{(pz)3}), 6.27, 6.24, 5.90 (s, 3H, CH_{pz}), 5.05 (d, 1H, ⁴J_{H3-H5} = 3.0, H3), 4.81 (d, 1H, ³J_{H6-H5} = 9.0, H6), 4.13 (dd, 1H, ⁴J_{H5-H3} = 3.0 y ³J_{H5-H6} = 9.0, H5), 2.62, 2.52, 2.51, 2.50, 2.08, 1.50 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃): δ 169.5, 165.4 (2 CO_{BQ}), 158.8, 158.6, 150.9, 145.0, 144.7, 140.2 (6 C_{qpz}), 111.2, 110.2, 109.9 (3 CH_{pz}), 76.6 (C6), 74.6 (C5), 74.0 (CH_{(pz)3}), 71.5 (C2), 53.6 (C3), 14.6, 14.4, 13.7, 11.9, 11.8, 10.4 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₂H₂₅N₆O₂Cl₂Ir: C, 39.5; H, 3.7; N, 12.5. **Exp:** C, 39.2; H, 4.0; N, 12.4.

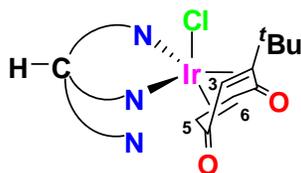
Compuesto [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -2-Ph-1,4-benzoquinona)Cl] (1c).



Síntesis:

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis del compuesto **1a**, se emplean 150 mg del dímero [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ (0.167 mmol) en 6 mL de CH₂Cl₂, 61.7 mg (0.334 mmol) de 2-Ph-1,4-benzoquinona y 99.9 mg (0.334 mmol) de Tpm^{Me2}. Obteniendo 221 mg (0.311 mmol) de un sólido marrón con un rendimiento del 93%. **Peso molecular:** 710.24 g/mol. **Punto de descomposición** 136 °C. **IR:** ν (CO) 1624, 1563 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, J (Hz)): δ 8.16-8.13 (m, 2H, H_{oPh}), 7.60 (s, 1H, $CH_{(pz)3}$), 7.41-7.29 (m, 3H, CH_{m-ph}), 6.26, 6.20, 5.95 (s, 3H, CH_{pz}), 5.45 (d, 1H, $^4J_{H3-H5} = 2.4$, $H3$), 4.85 (d, 1H, $^3J_{H6-H5} = 7.5$, $H6$), 3.96 (dd, 1H, $^3J_{H5-H6} = 7.5$ y $^4J_{H5-H3} = 2.4$, $H5$), 2.67, 2.50, 2.48, 2.46, 2.10, 1.54 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃): δ 171.4, 165.9 (2 CO_{BQ}), 158.8, 158.4, 150.8, 144.8, 144.5, 140.3 (6 C_{qpz}), 134.4 (C_{qPh}), 129.1 (2 CH_{oPh}), 128.2 (2 CH_{mPh}), 127.8 (CH_{pPh}), 111.3, 110.5, 109.8 (3 CH_{pz}), 75.0 (C6), 74.0 (CH_{(pz)3}), 71.6 (C2), 70.1 (C5), 54.0 (C3), 15.1, 14.9, 13.8, 11.9, 11.8, 10.3 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₈H₃₀N₆O₂ClIr·H₂O: C, 46.2; H, 4.4; N, 11.5. **Exp:** C, 46.5; H, 4.3; N, 11.2.

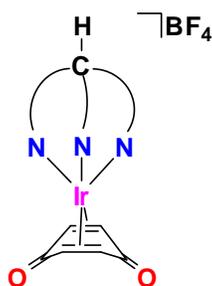
Compuesto [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -2-^tBu-1,4-benzoquinona)Cl] (1d).



Síntesis

Se suspenden a -40 ° en un baño de Nitrógeno líquido-metanol 50 mg (0.055 mmol) del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en 4 mL de CH_2Cl_2 . A continuación se adicionan 18.3 mg (0.111 mmol) de la 2-^tBu-1,4-benzoquinona, la mezcla de reacción se agita durante por una hora, pasado el tiempo de reacción se adicionan 33.3 mg (0.111 mmol) de Tpm^{Me2} y se agita por 80 minutos más. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida, el sólido obtenido se lava con éter etílico (3×3 mL), donde el disolvente remanente se evapora a sequedad, obteniendo 67 mg de un sólido marrón constituido por una mezcla de productos **1d** y **3d-Cl** (inseparables) en una proporción 4:1. **Peso molecular:** 690.25 g/mol. **Punto de fusión de la mezcla** $122.5\text{ }^\circ\text{C}$. **IR:** ν (CO) 1648, 1564 cm^{-1} . **RMN de ^1H** (CDCl_3 , J (Hz)): δ 7.61 (1H, s, $\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 6.29, 6.21, 5.95 (s, 3H, CH_{pz}), 5.21 (d, 1H, $^4J_{\text{H3-H5}} = 3.0$, H3), 4.93 (d, 1H, $^3J_{\text{H6-H5}} = 9.0$, H6), 3.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{H5-H6}} = 9.0$ y $^4J_{\text{H5-H3}} = 3.0$, H5), 2.72, 2.63, 2.52, 2.46, 2.04, 1.55 (s, 18H, Me_{pz}), 1.45 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3): δ 172.4, 163.1 (CO_{BQ}), 158.5, 158.3, 150.2, 144.8, 144.6, 140.1 (6 C_{qpz}), 111.0, 110.9, 109.4 (3 CH_{pz}), 88.7 (C2), 77.4 (C6), 73.9 ($\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 65.1 (C5), 50.1 (C3), 36.1 (C_{qtBu}), 27.4 (3 Me_{tBu}) 15.7, 14.9, 13.6, 12.0, 11.8, 10.0 (6 Me_{pz}).

Compuesto [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -p-benzoquinona)][BF₄] (**2a**-BF₄).



Síntesis:

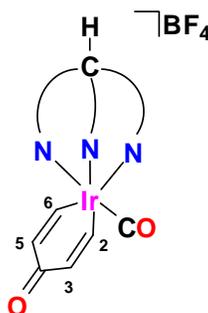
Método A

A una solución a 4 °C de **1a** 150 mg (0.236 mmol) en 8 mL de CH₂Cl₂, se adicionan 46 mg (0.0236 mmol) de Ag[BF₄], la mezcla de reacción se agita por 50 minutos, observando la formación de un precipitado marrón oscuro. Transcurrido el tiempo de reacción la solución se filtra y la fase sólida se lava con CH₂Cl₂ (2 × 3 mL). El disolvente se evapora a presión reducida, obteniendo de un sólido amarillo verdoso con rendimiento del 53%, 87.5 mg (0.1 mmol).

Método B

En un matraz Schlenk se suspenden a 4 °C 500 mg (0.558 mmol) de [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ en 15 mL de CH₂Cl₂, a continuación se adicionan 121 mg (1.11 mmol) de la 1,4-benzoquinona. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante una hora, pasado el tiempo de reacción se adiciona *in situ* 333 mg (1.11 mmol) de Tpm^{Me2} y 217 mg (1.11 mmol) de Ag[BF₄], agitando durante una hora más a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida, y el residuo obtenido se lava con éter etílico (3 × 3 mL). A continuación el compuesto se extrae de CH₂Cl₂ (2 × 5 mL). El disolvente se evapora a presión reducida, obteniendo **2a** como sólido amarillo verdoso con rendimiento del 88%, 673 mg (0.981 mmol). **Peso molecular:** 685.50 g/mol. **Punto de descomposición** 110.9 °C. **IR:** ν (CO) 1662, 1569 cm⁻¹, (B-F) 1049 cm⁻¹. **RMN de ¹H** ((CD₃)₂CO): δ 8.15 (s, 1H, CH_{(pz)3}), 6.40 (s, 3H, CH_{pz}), 5.45 (s, 4H, CH_{BQ}), 2.80, 2.50 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** ((CD₃)₂CO): δ 177.5 (2 CO_{BQ}), 161.0, 146.0 (6 C_{qpz}), 112.7 (3 CH_{pz}), 70.6 (CH_{(pz)3}), 61.6 (4 CH_{BQ}), 15.4, 12.4 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₂H₂₆N₆O₂IrBF₄: C, 38.5; H, 3.8; N, 12.2. **Exp:** C, 38.7; H, 3.8; N, 12.4.

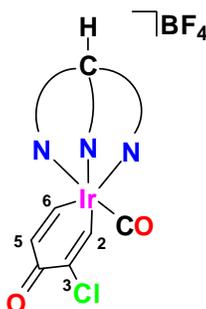
Compuesto [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,5- η -CH=CH-C(O)-CH=CH)(CO)][BF₄] (**3a**-BF₄).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se suspenden 100 mg, (0.146 mmol) del compuesto **2a** en 12 mL de CH₂Cl₂, la solución amarilla resultante se agitan durante 6 horas a 60 °C. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida. El complejo **3a** se obtiene como sólido marrón con rendimiento del 92 %, 92 mg (, 0.134 mmol). **Peso molecular:** 685.5 g/mol. **Punto de descomposición** 148.7 °C. **IR:** ν (CO_{Met}) 2066 cm⁻¹, CO 1614 cm⁻¹, (B-F) 1053 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, J (Hz)): δ 8.73 (d, 2H, ³ $J_{H_2-H_3}$ = 9.0, H -2,6), 8.23 (s, 1H, CH_(pz3)), 6.89 (d, 2H, ³ $J_{H_3-H_2}$ = 9.0, H -3,5), 6.31, 6.10 (s, 3H, CH_{pz}), 2.79, 2.76, 2.39, 2.19 (s, 18H, Me_{pz}). (CD₃OD, J (Hz)): δ 9.14 (d, 2H, ³ $J_{H_a-H_b}$ = 9.0, H -2,6), 8.12 (s, 1H, CH_(pz)), 6.89 (d, 2H, ³ $J_{H_b-H_a}$ = 9.0, H -3,5), 6.43, 6.26 (s, 3H, CH_{pz}), 2.73, 2.70, 2.42, 2.20 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃): δ 197.5 (CO_{Met}) 158.8 (CO), 158.4, 154.8, 144.4, 136.6 (6 C_{qpz}), 136.7 (C-3,5), 135.8 (C-2,6), 110.8, 109.9, (3 CH_{pz}), 69.8 (CH_(pz)), 14.2, 14.1, 11.2, 11.1, (6 Me_{pz}). (CD₃OD, J (Hz)): δ 200.0 (CO_{Met}) 160.41 (CO), 159.4, 156.4, 145.6, 145.3 (6 C_{qpz}), 142.0 (¹ J_{C-H} = 153, C-3,5), 136.7 (¹ J_{C-H} = 159, C-2,6), 111.3, 110.4 (3 CH_{pz}), 70.9 (CH_(pz3)), 14.2, 13.2, 11.2, 11.0 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₂H₂₆N₆O₂IrBF₄: C, 38.5; H, 3.8; N, 12.2. **Exp:** C, 38.3; H, 3.9; N, 12.3.

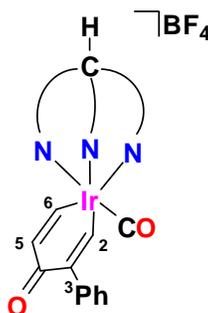
Compuesto [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,5- η -CH=C(Cl)-C(O)-CH=CH-)(CO)](BF₄) (**3b**-BF₄).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se suspenden 200 mg (0.299 mmol) del compuesto **1b** en 12 mL de CH₂Cl₂, a continuación se adiciona 1 equivalente 0.299 mmol (58.2 mg) de la sal de plata Ag[BF₄], la mezcla se agita durante 90 minutos a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado gris oscuro. Transcurrido el tiempo de reacción la solución se filtra y se evapora a presión reducida hasta sequedad, obteniendo a **3b** como sólido marrón con rendimiento del 87%, 187 mg (0.260 mmol). **Peso molecular:** 719.94 g/mol. **Punto de descomposición** 137.8 °C. **IR:** ν (CO_{Met}) 2061 cm⁻¹, (CO) 1624 cm⁻¹, (B-F) 1053 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, *J*(Hz)): δ 8.86 (s, 1H, *H*₂), 8.67 (d, 1H, ³*J*_{H6-H5} = 9, *H*₆), 8.24 (s, 1H, CH_{(pz)3}), 7.18 (d, 1H, ³*J*_{H5-H6} = 9.0, *H*₅) 6.33, 6.32, 6.13 (s, 3H, CH_{pz}), 2.80, 2.79, 2.76, 2.41, 2.40, 2.20 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃): δ 188.1 (CO_{Met}), N.O. (CO), 158.4, 157.9, 155.1, 155.0, 144.9, 144.8, (6 C_{qpz}), 138.4 (C₅), 134.3 (C₆), 129.8 (C-Cl), 127.6 (C₂), 111.0, 110.1, 110.0 (3 CH_{pz}), 69.9 (CH_{(pz)3}), 14.4, 14.3, 13.3, 11.5, 11.3, 11.2 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₂H₂₅N₆O₂ClIrBF₄: C, 36.7; H, 3.4; N, 11.6. **Exp:** C, 36.9; H, 3.4; N, 11.3.

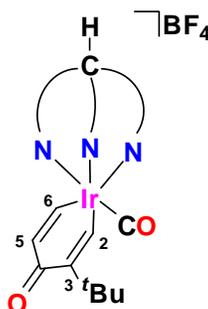
Compuesto $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=C(Ph)-C(O)-CH=CH-)(CO)][\text{BF}_4]$ (**3c-BF₄**).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se suspenden 100 mg del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ (0.111 mmol) a 4°C en 14 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se adicionan 41.1 mg (0.223 mmol) de la 2-Ph-1,4-benzoquinona. La mezcla de reacción se agita durante una hora. A continuación se adicionan *in situ* 66.6 mg (0.223 mmol) de Tpm^{Me_2} y 43.4 mg (0.223 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ y se agita por una hora más a temperatura ambiente, observando la formación de un precipitado marrón oscuro. El disolvente se evapora a presión reducida y se realizan lavados del crudo de reacción con éter etílico (3×3 mL). El compuesto se extrae con CH_2Cl_2 (3×2 mL), el disolvente se evapora a sequedad, obteniendo a **3c** como sólido marrón con rendimiento de 78% (132 mg (0.174 mmol)). **Peso molecular:** 761.60 g/mol. **Punto de descomposición** 133.7 °C. **IR:** ν (CO_{Met}) 2057 cm^{-1} , (CO) 1614 cm^{-1} , (B-F) 1051 cm^{-1} . **RMN de ^1H** (CDCl_3): δ 8.78 (s, 1H, H_2), 8.61 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{-H}_5} = 9.0$, H_6), 8.22 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 7.34-7.22 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.05 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 9.0$, H_5), 6.31, 6.29, 6.10 (s, 3H, CH_{pz}), 2.77, 2.76, 2.73, 2.44, 2.40, 2.24 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3): δ 195.9 (CO_{Met}), 159.2 (CO), 158.2, 154.9, 154.7, 146.8, 144.5, 144.4, (6 C_{qpz}), 140.1 (C_{Ph}), 137.8 (C_5), 133.8 (C_2), 132.6 (C_6), 130.2 (C_{qPh}), 128.6, 128.0, 127.2 (5 CH_{Ph}), 110.8, 109.9, 109.8 (3 CH_{pz}), 69.9 ($\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 14.4, 14.2, 13.3, 11.4, 11.2, 11.1 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{IrBF}_4$: C, 44.1; H, 3.9; N, 11.0. **Exp:** C, 44.4; H, 4.0; N, 10.7.

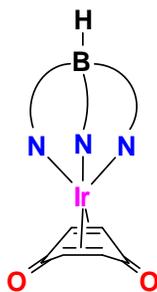
Compuesto $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH}=\text{C}(\text{tBu})\text{-C(O)-CH}=\text{CH-})(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (**3d-BF₄**).



Síntesis:

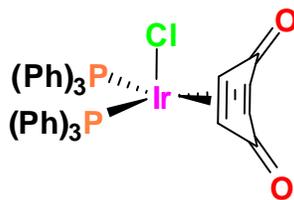
Mediante el procedimiento descrito para la síntesis de **3c**, se emplean 100 mg (0.111 mmol) del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$, 36.6 mg (0.223 mmol) de la 2-^tBu-1,4-benzoquinona, 66.6 mg (0.223 mmol) de Tpm^{Me_2} y 43.4 mg (0.223 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$. Se obtiene el complejo **3d** como un sólido marrón con rendimiento del 81%, 134 mg (0.180 mmol). **Peso molecular:** 741.60 g/mol. **Punto de descomposición** 134.3 °C. **IR:** ν (CO_{Met}) 2052 cm^{-1} , (CO) 1609 cm^{-1} , (B-F) 1051 cm^{-1} . **RMN de ¹H** (CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): δ 8.42 (s, 1H, H_2), 8.25 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_6\text{-H}_5} = 9.0$, H_6), 8.23 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 6.88 (d, 1H, $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 9.0$, H_5), 6.31, 6.29, 6.11 (s, 3H, CH_{pz}), 2.79, 2.78, 2.76, 2.36, 2.36, 2.19 (s, 18H, Me_{pz}), 1.23 (s, 9H, $\text{CH}_{3\text{tBu}}$). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl_3): δ 198.1 (CO_{Met}), 159.6 (CO), 158.1, 154.8, 154.5, 151.9, 144.4, 144.4 (6 C_{qpz}), 144.3 ($\text{C}_{\text{-tBu}}$), 139.1 (C5), 129.5 (C6), 125.8 (C2), 110.7, 109.8, 109.7 (3 CH_{pz}), 69.9 ($\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 38.1 (C_{qtBu}), 30.2 (3 $\text{CH}_{3\text{tBu}}$), 14.1, 14.1, 12.9, 11.4, 11.3, 11.2 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{BF}_4\text{N}_6\text{Ir}$: C, 42.1; H, 4.6; N, 11.3. **Exp:** C, 42.3; H, 4.9; N, 11.2.

Compuesto [κ^3 -Tp^{Me2}Ir(2,3,5,6- η -1,4-benzoquinona)] (4).



Síntesis:

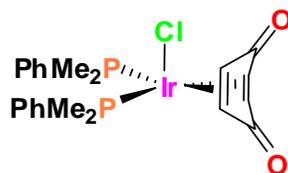
En un matraz Schlenk se suspenden a 4°C 250 mg (0.278 mmol) del dímero [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ en 14 mL de CH₂Cl₂, a continuación se adicionan 60.3 mg (0.557 mmol) de la 1,4-benzoquinona. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora, y posteriormente *in situ* se adicionan 188 mg (0.557 mmol) de la sal KTp^{Me2}, se agita por una hora más a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción la solución se filtra y el disolvente se evapora a presión reducida. El sólido naranja obtenido se lava con éter etílico (3 × 3 mL), y el disolvente remanente se evapora a sequedad, obteniendo 321 mg (0.538 mmol) del compuesto **4** con rendimiento del 96%. **Peso molecular:** 597.49 g/mol. **Punto de descomposición** 114.6 °C. **IR:** ν (CO) 1662, 1550 cm⁻¹, (B-H) 2561 cm⁻¹, (C=C) 1744 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃): δ 5.80 (s, 3H, CH_{pz}), 5.19 (s, 4H, CH_{BQ}), 3.36, 2.35 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃): δ 178.4 (CO_{BQ}), 155.2, 144.3 (6 C_{qpz}), 109.5 (3 CH_{pz}), 57.6 (4 CH_{BQ}), 14.9, 13.0 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₁H₂₆N₆O₂BIr·0.2CH₂Cl₂: C, 41.4; H, 4.3; N, 13.6. **Exp:** C, 41.8; H, 4.4; N, 13.2.

Compuesto [Ir(PPh₃)₂(2,3,5,6-η-1,4-benzoquinona)Cl] (6).**Síntesis:****Método A:**

En un matraz Schlenk se suspenden 100 mg (0.157 mmol) del compuesto **1a** en 10 mL de CH₂Cl₂, a continuación se adicionan 2 equivalentes de trifenilfosfina 82.7 mg (0.315 mmol), la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante dos horas. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida, obteniendo un sólido amarillo oscuro. El residuo obtenido se lava con éter etílico (3 × 4 mL), y el disolvente remanente se evapora a sequedad obteniendo al compuesto **6** como sólido amarillo con rendimiento del 91%, 123 mg (0.143 mmol).

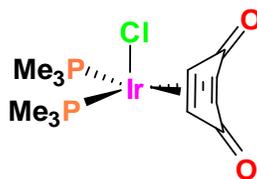
Método B:

En un matraz Schlenk se suspenden a 4 °C (100 mg, 0.111 mmol) del dímico de iridio [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂ en 8 mL de CH₂Cl₂. A continuación se adicionan 24 mg (0.223 mmol) de 1,4-benzoquinona. La mezcla de reacción se deja en agitación durante una hora *in situ* se adicionan 117 mg (0.446 mmol) de trifenilfosfina. La mezcla se mantiene en agitación por 1.5 horas más a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a sequedad, y el producto obtenido se lava con éter etílico (3 × 3 mL). El disolvente remanente se evapora a sequedad, obteniendo a **6** como un sólido amarillo con rendimiento del 87%, 168 mg (0.195 mmol). **Peso molecular:** 860.33 g/mol. **Punto de descomposición** 196.6 °C. **IR:** ν (CO) 1675, 1630 cm⁻¹, (P-C) 1434 cm⁻¹, (C=C_{arom}) 1482 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃): δ 7.36-7.18 (m, 30H, CH_{Ph}), 4.22 (s, 4H, CH_{BQ}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, J(Hz)): δ 166.4 (t, ³J_{C-P} = 2.2, 2 CO), 134.3 (t, ³J_{C-P} = 4.5, 12 CH_{m-Ph}), 131.9 (tv, ¹J_{C-P} = 28.3, 6 C_{q-Ph}), 130.8 (6 CH_{p-Ph}), 128.2 (t, ²J_{C-P} = 5.2, 12 CH_{o-Ph}), 81.0 (t, ²J_{C-P} = 5.9, 4 CH_{BQ}). **RMN de ³¹P{¹H}** (CDCl₃): δ -13.6 (PPh₃). **Análisis elemental** calculado para C₄₂H₃₄O₂P₂ClIr·H₂O: C, 57.4; H, 4.1. **Exp:** C, 57.1; H, 3.9.

Compuesto [Ir(PMe₂Ph)₂(2,3,5,6-η-1,4-benzoquinona)Cl] (7).**Síntesis:**

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis de **6** (método A) se emplean 100 mg del compuesto **1a** (0.157 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂, 45.0 μl (0.315 mmol) de dimetilfenilfosfina. Obteniéndose el compuesto **7** como un sólido naranja claro con rendimiento de 83%, 80.5 mg (0.131 mmol). **Peso molecular:** 612.06 g/mol. **Punto de descomposición** 162.3 °C. **IR:** ν (CO) 1644, 1603 cm⁻¹, (P-C) 1437, 1309 cm⁻¹, (C=C) 1683 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, *J*(Hz)): δ 7.47-7.41 (m, 10H, CH_{Ph}), 4.70 (s, 4H, CH_{BQ}), 1.84 (d, 6H, ²*J*_{H-P} = 10.8, CH_{3fos}), 1.71 (d, 6H, ²*J*_{H-P} = 10.8, CH_{3fos}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, *J*(Hz)): δ 162.4 (t, ³*J*_{C-P} = 2.5, 2 CO), 131.4 (2 CH_{pPh}), 130.5 (t, ³*J*_{C-P} = 4.6, 4 CH_{m-Ph}), 129.1 (t, ²*J*_{C-P} = 5.1, 4 CH_{o-Ph}), 80.8 (t, ²*J*_{C-P} = 4.8, 4 CH_{BQ}), 15.1 (t, ¹*J*_{C-P} = 20, 2 CH₃), 13.4 (t, ¹*J*_{C-P} = 20, 2 CH₃). **RMN de ³¹P{¹H}** (CDCl₃): δ -33.1 (PMe₂Ph). **Análisis elemental** calculado para C₂₂H₂₆O₂P₂ClIr: C, 43.2; H, 4.3. **Exp:** C, 43.3; H, 4.2.

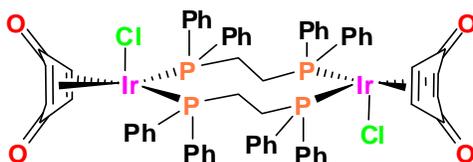
Compuesto [Ir(PMe₃)₂(2,3,5,6-η-1,4-benzoquinona)Cl] (8).



Síntesis:

A una solución del complejo **1a** 100 mg (0.157 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂ (previamente seco y desoxigenado), se adicionaron 2.1 equivalentes de trimetilfosfina 1M en THF (331 μl, 0.331 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente por 90 minutos a 60 °C. Después de este periodo se evapora el disolvente a vacío. El crudo de reacción se lava con éter etílico (3 × 4 mL), y el disolvente remanente fue evaporado a sequedad. La purificación de **8** se realizó mediante precipitación, con una mezcla CH₂Cl₂-Et₂O en proporciones 4:3 (2 × 3mL). El compuesto **8** se obtiene como un sólido amarillo con un rendimiento del 31%, 24 mg (0.048 mmol). **Peso molecular:** 487.91 g/mol. **Punto de descomposición** 163.2 °C. **IR:** ν (CO) 1614, 1583 cm⁻¹, (P-C) 1293 cm⁻¹, (C=C) 1695 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃, J(Hz)): δ 4.84 (s, 4H, CH_{BQ}), 1.72 (dv, 9H, ²J_{H-P} = 9, CH_{3fos}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, J(Hz)): δ 162.3 (t, ³J_{C-P} = 2.6, 2 CO), 78.9 (t, ²J_{C-P} = 3.84, 4 CH_{BQ}), 16.4-15.6 (m, 6 CH₃). **RMN de ³¹P{¹H}** (CDCl₃): δ -39.4 (PMe₃). **Análisis elemental** calculado para C₁₂H₂₂O₂P₂ClIr·0.25Et₂O: C, 30.7; H, 5.3. **Exp:** C, 30.6; H, 5.1.

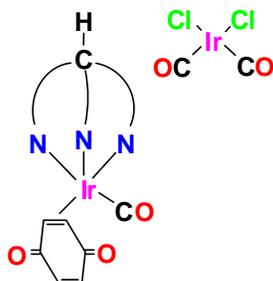
Compuesto [Ir(DPPE)₂(2,3,5,6-η-1,4-benzoquinona)₂Cl₂] (9).



Síntesis:

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis de **6** (método A) se emplean 60 mg (0.094 mmol) del compuesto **1a**, en 5 mL de CH₂Cl₂, 39.6 mg (0.099 mmol) de 1,2-bis-(difenilfosfina)etano previamente disuelto en 5 ml de CH₂Cl₂. Después de este periodo se evapora el disolvente a vacío. El sólido obtenido se lava inicialmente con una mezcla hexano:acetato de etilo en proporción 7:3 (4 × 3 mL) y después con éter etílico (2 × 3mL). El compuesto **9** se obtiene como un sólido naranja con un rendimiento del 80%, 112 mg (0.076 mmol). **Peso molecular:** 1468.36 g/mol. **Punto de descomposición** 143.6 °C. **IR:** ν (CO) 1638, 1607 cm⁻¹, (P-C) 1434, 1332 cm⁻¹, (C=C_{arom}) 1483 cm⁻¹, (C=C) 1723 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CDCl₃): δ 7.57-7.29 (m, 20H, CH_{Ph}), 4.88 (s, 4H, CH_{BQ}), 3.08, 2.35 (m, 2H cada, CH_{2fos}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, J(Hz)): δ 163.3 (t, ³J_{C-P} = 2.1, 2 CO), 132.9 (t, ²J_{C-P} = 5.5, 4 CH_{o-Ph}), 132.7 (t, ³J_{C-P} = 4.5, 4 CH_{m-Ph}), 131.9, 131.6 (4 CH_{p-Ph}), 129.2 (t, ³J_{C-P} = 5.4, 4 CH_{m-Ph}), 128.8 (t, ²J_{C-P} = 5.5, 4 CH_{o-Ph}), 80.9 (t, ²J_{C-P} = 5.4, 4 CH_{BQ}), 27.9 (d, ¹J_{C-P} = 4.2, CH₂), 27.4 (d, ¹J_{C-P} = 4.2, CH₂). **RMN de ³¹P{¹H}** (CDCl₃): δ 32.81 (DPPE_{coordinada}). **Análisis elemental** calculado para C₆₄H₂₈O₄P₄Cl₂Ir₂·CH₂Cl₂: C, 50.3; H, 3.8. **Exp:** C, 50.2; H, 3.6.

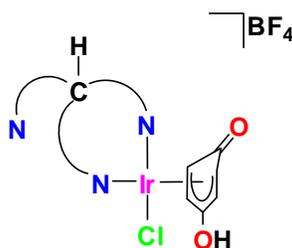
Compuesto $[\kappa^3\text{-Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-benzoquinona})(\text{CO})][\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (10-
 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$).



Síntesis:

Se suspende el complejo **1a** 150 mg (0.236 mmol) en 12 mL de CH_2Cl_2 (destilado y desoxigenado) en un reactor Fisher-Porter, y se carga con 2 atmosferas de CO. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 50 minutos. Transcurrido este tiempo de reacción la solución se enfría y se adicionan 8 mL de éter etílico, observándose la formación de un precipitado. El sólido se filtra y se lava con Et_2O (2×2 mL). El complejo **10- $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$** se obtiene como sólido amarillo con rendimiento del 48%, 75 mg (0.101 mmol). **Peso molecular:** 985.8 g/mol. **Punto de descomposición** 179 °C. **IR:** $\nu(\text{C-O}_{\text{Met}})$ 2042 cm^{-1} , $(\text{C}=\text{O})$ 1648, 1566 cm^{-1} , $(\text{C}=\text{C})$ 1697 cm^{-1} . **RMN de ^1H** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.24 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 6.56 (s, 2H, $H\text{-}2,3$), 6.49, 6.31 (s, 3H, CH_{pz}), 4.89 (s, 2H, $H\text{-}3,4$), 2.84, 2.82, 2.53, 2.30 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{pz}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 198.9 (CO_{Met}), 161.2 (CO), 158.3, 157.4, 145.8, 145.2 (6 C_{qz}), 138.6 ($\text{C}\text{-}2,3$), 112.8, 109.8 (3 CH_{pz}), 70.3 ($\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 28.2 ($\text{C}\text{-}3,4$), 14.1, 13.4, 11.9, 11.2 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_5\text{Cl}_2\text{Ir}_2$: C, 31.7; H, 2.8; N, 8.9. **Exp:** C, 32.0; H, 2.8; N, 8.5.

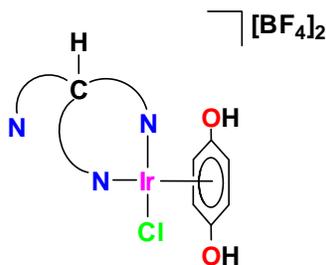
Compuesto $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2\text{-6-}\eta\text{-semiquinona})\text{Cl}][\text{BF}_4]$ (**11-BF₄**).



Síntesis:

Se suspenden a 4°C 100 mg (0.157mmol) del compuesto **1a** en 8 mL de CH₂Cl₂. A continuación se adicionan 0.8 equivalentes (17 μl, 0.126 mmol) del complejo HBF₄-Et₂O, e inmediatamente se observa la formación de precipitado amarillo. La mezcla de reacción se agita durante una hora. Terminado este periodo se agita una hora más a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente a vacío, obteniendo un sólido amarillo oscuro. El complejo **11-BF₄** se disuelve en (CD₃)₂CO, observándose por RMN de ¹H una mezcla de productos **11-BF₄:1a** en proporción 1:3. ¹H RMN ((CD₃)₂CO, J(Hz)): δ 8.45 (s, 1H, CH_(pz3)), 6.52, 6.11 (s, 3H, CH_{pz}), 6.11 (d, ³J_{H2-H3} = 6, 2H, CH_{SQ}), 4.39 (d, ³J_{H3-H2} = 6, 2H, CH_{SQ}), 2.79, 2.58, 2.10, 1.64 (s, 18H, CH_{3pz}). RMN de ¹³C{¹H} ((CD₃)₂CO, J(Hz)): δ 176.4 (C=O), 159.5, 150.8, 148.6, 142.6 (6 C_{qpz}), 152.4 (C_{OH}), 111.5, 110.8 (3 CH_{pz}), 82.7 (¹J_{C-H} = 180.0, 2 CH_{SQ}), 75.6 (CH_(pz3)), 61.7 (¹J_{C-H} = 178.0, 2 CH_{SQ}), 14.8, 14.4, 11.7, 11.3 (6 Me_{pz}).

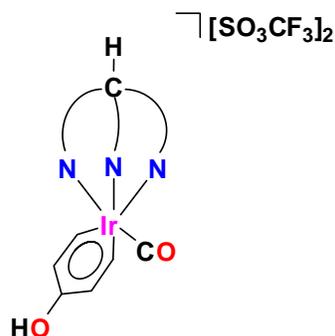
Compuesto $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1\text{-}6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-hidroquinona})\text{Cl}][\text{BF}_4]_2$ (12**- $[\text{BF}_4]_2$).**



Síntesis:

Se suspenden a 4°C 100 mg (0.157 mmol) del complejo de iridio **1a** en 12 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se adicionan 47 μL (0.347 mmol) del complejo $\text{HBF}_4\text{-Et}_2\text{O}$, observándose inmediatamente la formación de un precipitado amarillo pálido. La mezcla de reacción se agita durante una hora. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evapora a vacío. El sólido resultante se lava con éter etílico (3×4 mL). El complejo **12**- $[\text{BF}_4]_2$ se obtiene como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 93%, 118 mg (0.146 mmol). **Peso molecular:** 809.77 g/mol. **Punto de descomposición** 75 °C. **IR:** ν (O-H) 3561 cm^{-1} , (C-O) $1062, 1032\text{ cm}^{-1}$, (C=C) $1676, 1569\text{ cm}^{-1}$, (B-F) 1049 cm^{-1} . **RMN de ^1H** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.55 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 6.61, 6.19 (s, 3H, CH_{pz}), 5.49 (sa, 4H, CH_{HQ}), 2.82, 2.60, 2.12, 1.67 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{pz}}$). (CD_3OD): δ 8.38 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 6.53, 6.16 (s, 3H, CH_{pz}), 5.39 (s, 4H, CH_{HQ}), 2.66, 2.59, 2.15, 1.65 (s, 18H, $\text{CH}_{3\text{pz}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 159.6, 151.3, 149.4, 143.1 (6 C_{qpz}), 112.1, 111.4 (3 CH_{pz}), 75.8 ($\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 74.6 (4 CH_{HQ}), 15.1, 13.3, 11.8, 10.4 (6 Me_{pz}). (CD_3OD , $J(\text{Hz})$): δ 160.2, 152.0, 149.6, 143.3 (6 C_{qpz}), 152.1 (2 C_{OH}), 112.4, 111.6 (3 CH_{pz}), 76.2 ($\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 74.6 ($^2J_{\text{C-H}} = 178.7\text{ Hz}$, 4 CH_{HQ}), 15.1, 13.3, 11.7, 10.4 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2\text{F}_8\text{B}_2\text{ClIr}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 31.9; H, 3.7; N, 10.2. **Exp:** C, 31.9; H, 3.4; N, 9.9.

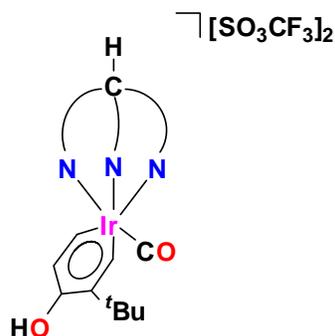
Compuesto $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=CH-C(OH)=CH-CH=)(CO)][\text{O}_3\text{SCF}_3]_2$ (**13a**- $[\text{O}_3\text{SCF}_3]_2$).



Síntesis:

Se suspenden a 4°C 100 mg (0.145 mmol) del complejo **3a-BF₄** en 8 mL de THF, a continuación se adicionan 129 μL (1.45 mmol) de ácido $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, observándose un cambio de coloración a ámbar. La mezcla de reacción mantiene en agitación por 30 minutos, tornándose viscosa. El disolvente se evapora a presión reducida obteniendo un aceite ámbar. La purificación de **13a-(SO₃CF₃)₂** se realizó a partir de la adición de 15 mL de Et_2O generando la formación de un precipitado, el sólido se filtra y se lava con Et_2O (2 mL \times 3). El complejo **13a-[SO₃CF₃]₂** se obtiene como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 70%, 94.1 mg (0.102 mmol). **Punto de descomposición** 199.0 °C. **Peso molecular:** 897.8 g/mol. **IR:** ν (CO_{Met}) 2085 cm^{-1} , C-OH 1255 cm^{-1} , C=C 1571, 1470, 1443 cm^{-1} , O-H 1398, 3420 cm^{-1} , S=O 1307, 1166 cm^{-1} . **RMN de ¹H** (CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): δ 13.65 (s, 1H, OH), 11.02 (d, $^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 9.0$, 2H, H-2,6), 8.12 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 7.79 (d, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_5} = 9.0$, 2H, H-5), 6.38, 6.16 (s, 3H, CH_{pz}), 2.76, 2.71, 2.37, 1.85 (s, 18H, Me_{pz}). ((CD_3)OD, $J(\text{Hz})$): δ N.O. (OH), 11.52 (d, 2H, H-2,6), 7.92 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 7.68 (d, 2H, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_5} = 9.0$, H-3,5), 6.16, 5.97 (s, 3H, CH_{pz}), 2.49, 2.46, 2.13, 1.54 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD_2Cl_2): δ 198.7 (CO_{Met}), 177.4 (C-2,6), 158.7, 156.5, 145.5, 145.4 (6 C_{qpz}), 155.0 (C_{OH}), 132.2 ($^2J_{\text{C-H}} = 157.6$, C-3,5), 111.1, 110.6 (3 CH_{pz}), 70.1 ($\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 14.9, 12.2, 11.9, 11.7 (6 Me_{pz}). ((CD_3)OD, $J(\text{Hz})$): δ 196.9 (CO_{Met}), 187.1 (C-2,6), 157.5, 155.9, 144.9, 144.7 (6 C_{qpz}), 153.9 (C_{OH}), 129.0 ($^2J_{\text{C-H}} = 157.6$, C-3,5), 109.9, 109.6 (3 CH_{pz}), 69.6 ($\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 13.5, 10.4, 10.4, 10.2 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2\text{F}_6\text{Ir}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C, 31.5; H, 3.2; N, 9.2 Encontrado: C, 31.5; H, 3.1; N, 8.9.

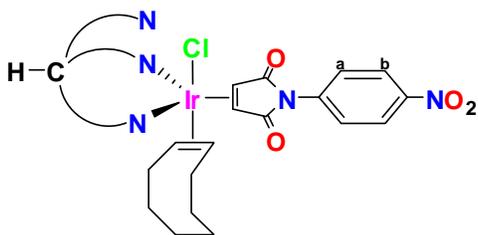
Compuesto [κ^3 -Tpm^{Me2}Ir(1,5- η -CH=C(^tBu)-C(OH)=CH-CH=)(CO)][O₃SCF₃]₂ (**13d**-[O₃SCF₃]₂).



Síntesis:

Se suspenden 164 mg (0.221 mmol) del complejo **3d-BF₄** en 4 mL de CH₂Cl₂, la solución se agita a temperatura ambiente durante algunos minutos, a continuación se adicionan 59 μ L de ácido CF₃SO₃H (0.663 mmol), observando un cambio de coloración del amarillo a anaranjado claro. La mezcla de reacción se mantiene en agitación por 30 minutos más. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a vacío, obteniendo un líquido aceitoso. La purificación de **13d**-[SO₃CF₃]₂ se realizó a partir de la adición de 7 mL de Et₂O generando un precipitado, el sólido se filtra y se lava con Et₂O (2 mL \times 3). El complejo **13d**-[SO₃CF₃]₂ se obtiene como un sólido naranja pálido con un rendimiento del 85%, 178.6 mg (0.187 mmol). **Punto de descomposición** 206.4 °C. **Peso molecular:** 954.9 g/mol. **IR:** ν (O-H) 3471 cm⁻¹, (CO_{Met}) 2089 cm⁻¹, (C-OH) 1257 cm⁻¹, (C=C) 1562, 1468 cm⁻¹, (S=O) 1311, 1149 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, *J*(Hz)): δ 13.44 (sa, 1H, OH), 10.67 (s, 1H, H₂), 10.50 (d, ³*J*_{H6-H5} = 9.0, 1H, H₆), 8.12 (s, 1H, CH_(pz3)), 7.79 (d, ³*J*_{H5-H6} = 9, 1H, H₅), 6.39, 6.37, 6.17 (s, 3H, CH_{pz}), 2.76, 2.75, 2.72, 2.35, 2.35, 1.86 (s, 18H, Me_{pz}), 1.35 (s, 9H, CH_{3tBu}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂): δ 198.9 (CO-Ir), 169.3 (C₂), 165.9 (C₆), 158.4, 156.3, 155.9, 145.3, 145.5, 145.1 (6 C_{qpz}), 156.1 (C₄), 149.8 (C₅), 134.7 (C₃), 110.9, 110.4, 110.4 (3 CH_{pz}), 70.1 (CH_(pz3)), 39.3 (C_{qtBu}), 29.9 (3 CH_{3tBu}), 14.8, 14.7, 11.9, 11.8, 11.6, 11.6 (6 Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para C₂₈H₃₆N₆O₈S₂F₈Ir: C, 33.5; H, 3.7; N, 8.3 **Exp:** C, 33.8; H, 4.0; N, 8.1.

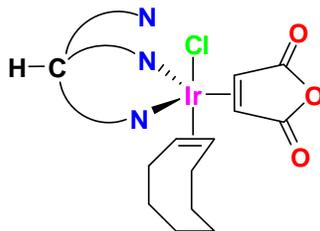
Compuesto $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-coe})\text{Cl}]$ (14**).**



Síntesis:

Se suspenden, a 4 °C (baño de agua-hielo), 500 mg (0.558 mmol) el complejo de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en 12 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se adicionan 243 mg (1.11 mmol) de *p*-NO₂-fenil-maleimida. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante una hora, observando un cambio de coloración del naranja al rojo; terminado el tiempo de reacción, se adicionan *in situ* 33 mg (1.11 mmol) del ligante $\text{Tpm}^{\text{Me}2}$, con agitación durante una hora más a 25 °C. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a vacío. La purificación de **14** se realizó a partir de la adición de 5 mL de Et₂O generando la formación de un precipitado, el sólido se filtra y se lava con Et₂O (2 mL × 3). El complejo **14a** se obtiene como un sólido amarillo pálido con un rendimiento del 89%, 858 mg (1.00 mmol). **Peso molecular:** 854.4 g/mol. **Punto de fusión** 178 °C. **IR:** ν (CO) 1686 cm^{-1} , C-H 2921, 2847 cm^{-1} , C=C 1750 cm^{-1} . **RMN de ¹H** (CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): δ 8.12 (d, 2H, $^3J_{\text{Hb-Ha}} = 9.3$, H_b), 7.69 (d, 2H, $^3J_{\text{Ha-Hb}} = 9.3$, H_a), 7.62 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 6.26, 5.86 (s, 3H, CH_{pz}), 3.76 (sa, 2H, $\text{HC}=\text{CH}_{\text{mal}}$), 3.28 (sa, 2H, $\text{HC}=\text{CH}_{\text{coe}}$) 2.87, 2.47, 2.03, 1.45 (s, 18H, Me_{pz}), 1.72, 1.17 (sa, 6H, CH_{coe}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD_2Cl_2): δ 182.2 (2 CO_{mal}), 159.2, 150.1, 145.7, 140.4 (6 C_{pz}), 145.7 (C_{qNO_2}), 139.6 (C_{qN}), 128.3 (2 C_b), 123.7 (2 C_a), 111.1, 109.9 (3 CH_{pz}), 74.5 ($\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 65.1 ($\text{CH}=\text{CH}_{\text{mal}}$), 29.8, 27.5, 26.4 (6 CH_{coe}), 17.5, 13.8, 12.2, 10.2 (6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 11.4 ($\text{CH}=\text{CH}_{\text{coe}}$). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{ClN}_8\text{Ir}$: C, 47.79; H, 4.95; N, 13.11. **Exp:** C, 47.7; H, 5.07; N, 13.3.

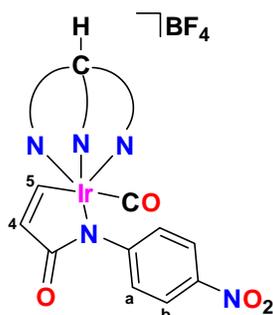
Compuesto [κ^2 -Tpm^{Me2}Ir(3,4- η -anhídrido maléico)(1,2- η -coe)Cl] (**15**).



Síntesis:

Se suspenden, a 4 °C, 200 mg (0.223 mmol) del dímero de iridio [Ir(μ -Cl)(coe)₂]₂ en 10 mL de CH₂Cl₂, a continuación se adicionan (43.7 mg, 0.446 mmol) de anhídrido maléico. La mezcla de reacción se agita durante una hora observándose un cambio de coloración de naranja a rojo cristalino. A continuación se adicionan 133 mg (0.446 mmol) de Tpm^{Me2} manteniendo la agitación una hora más a temperatura ambiente. Concluido el tiempo de reacción, el disolvente se evapora a vacío. El sólido obtenido se lava con éter etílico (4 × 3 mL), resultando 297 mg (0.405 mmol) del complejo **15** como un sólido amarillo, con un rendimiento del 90%. **Peso molecular:** 734.3 g/mol. **IR:** ν (CO) 1684 cm⁻¹, C-H 2916, 2852 cm⁻¹, C=C 1745 cm⁻¹. **¹H RMN** (DMF-*d*₇): δ 8.29 (s, 1H, CH_{(pz)3}), 6.43, 5.99 (s, 3H, CH_{pz}), 3.81 (sa, 2H, HC=CH_{anhi}), 3.31 (sa, 2H, HC=CH_{coe}), 2.74, 2.67, 1.99, 1.51 (s, 18H, Me_{pz}), 1.51, 1.17 (sa, 6H, CH_{coe}). **¹³C{¹H} RMN** (DMF-*d*₇): δ 179.2 (2 CO_{mal}), 158.9, 149.4, 147.9, 141.9 (6 C_q_{pz}), 111.1, 110.0 (3 CH_{pz}), 75.8 (CH_{(pz)3}), 66.4 (CH=CH_{anhi}), 27.7, 26.6 (6 CH_{coe}), 17.6, 14.0, 11.9, 10.3 (6 CH₃_{pz}), 12.2 (CH=CH_{coe}). **Análisis elemental** calculado para C₂₈H₃₈N₆O₃ClIr: C, 45.8; H, 5.2; N, 11.4.

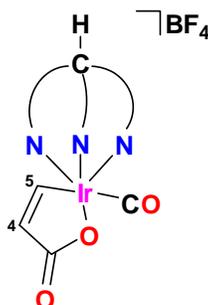
Compuesto $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,4\text{-}\eta\text{-CH=CHC(O)-N(C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{))-(CO)][\text{BF}_4]$ (**16-BF₄**).



Síntesis:

Se mezclan 858 mg, (1.00 mmol) del compuesto **14** en 12 mL de CH_2Cl_2 , y 195 mg (1.00 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante una hora. Concluido el tiempo de reacción se observa la formación de un precipitado gris el cuál se filtra y el disolvente se evapora a vacío. Obteniendo de un sólido marrón correspondiente al complejo **16-BF₄** con rendimiento del 89%, 712 mg (0.89 mmol). **Peso molecular:** 795.6 g/mol. **IR:** ν CO_{Met} 2077 cm^{-1} , B-F 1055 cm^{-1} , C-H 2918, 2850 cm^{-1} , CO 1697 cm^{-1} . **¹H RMN** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $J(\text{Hz})$): δ 8.36 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 8.32 (d, 1H, $^3J_{\text{H5-H4}} = 9.0$, H5), 7.86 (d, 2H, $^3J_{\text{Hb-Ha}} = 9.0$, H_b), 7.13 (d, 2H, $^3J_{\text{Ha-Hb}} = 9.0$, H_a), 6.72 (d, 1H, $^3J_{\text{H4-H5}} = 9.0$, H4), 6.56, 6.49, 6.28 (s, 3H, CH_{pz}), 2.89, 2.87, 2.83, 2.56, 2.40, 1.53 (s, 18H, Me_{pz}). **¹³C{¹H} RMN** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 182.1 (CO_{Met}), 158.4, 157.2, 156.4, 146.6, 146.1, 145.9 (6 C_{qpz}), 156.5 (CO), 154.3 (C_{qNO_2}), 144.0 (C_{qPh}), 140.3 (C4), 132.4 (C5), 127.7 (C_b), 124.4 (C_a), 112.3, 110.6, 110.0 (3 CH_{pz}), 70.5 ($\text{CH}_{(\text{pz}3)}$), 14.8, 13.2, 13.1, 11.6, 11.4, 11.2 (6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{BF}_4\text{N}_8\text{Ir}$: C, 39.25; H, 3.54; N, 14.08. Exp: C, 39.6; H, 3.9; N, 13.6.

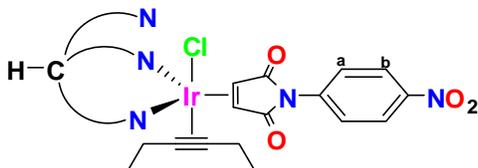
Compuesto $[\kappa^3\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1,5\text{-}\eta\text{-CH=CHC(O)-O-})(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (17-BF₄).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se suspenden, a 4 °C, 100 mg (0.111 mmol) del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en 8 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se le adicionan 21.8 mg (0.223 mmol) de anhídrido maléico. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante una hora, observando un cambio de coloración de naranja a rojo cristalino; a continuación se adicionan 133 mg (0.446 mmol) de Tpm^{Me_2} con agitación durante una hora más a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción, se adicionan 47.2 mg (0.222 mmol) de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, la solución cambia de coloración de ámbar a marrón y aparece un precipitado. La solución se filtra y el disolvente se evapora a vacío. El sólido obtenido se lava con éter etílico (4×3 mL) resultando el complejo **17-BF₄** como sólido marrón, con rendimiento del 89%, 130 mg (0.197 mmol). **Peso molecular:** 659.5 g/mol. **IR:** ν CO_{Met} 2071 cm^{-1} , B-F 1049 cm^{-1} , CO 1683 cm^{-1} . **¹H RMN** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $J(\text{Hz})$): δ 8.58 (1H, d, $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_4} = 9.0$, H5), 8.31 (1H, s, $\text{CH}_{(\text{pz})3}$), 6.56, 6.50, 6.35 (3H, s, CH_{pz}), 6.38 (1H, d, $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_5} = 9.0$, H4), , 2.89, 2.84, 2.83, 2.57, 2.40 (18H, s, Me_{pz}). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2\text{BF}_4\text{Ir}$: C, 36.4; H, 3.6; N, 12.7.

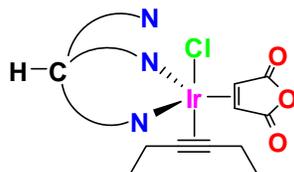
Compuesto $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-p}\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(3,4\text{-}\eta\text{-3-hexino})\text{Cl}]$ (18**).**



Síntesis:

En un matraz Schlenk se suspenden 100 mg, (0.117 mmol) del compuesto **14** en 7 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se adiciona un equivalente del 3-hexino (13.3 μl ; 0.117 mmol) a temperatura ambiente, mostrándose un cambio de coloración de naranja a marrón claro. La solución se mantiene en agitación constante por un periodo de 1.5 h, terminando el tiempo de reacción, el disolvente se evapora a vacío. El sólido marrón es lavado con éter etílico (3 mL \times 3), obteniendo a **18** como una mezcla de isómeros conformacionales en solución, con rendimiento del 83%, 80 mg (0.097 mmol). **Peso molecular:** 826.4 g/mol. ^1H RMN (CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): δ 8.17, 8.14 (d, 2H cada, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$, $\text{CH}_{\text{b(x,y)}}$), 7.77, 7.60 (d, 2H cada, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$, $\text{CH}_{\text{a(x,y)}}$), 7.50, 7.51 (s, 1H cada, $\text{CH}_{(\text{pz})\text{x,y}}$), 6.27, 5.83, 6.22, 5.82 (6H, 2H y 1H cada uno, s, $\text{CH}_{\text{pz(x,y)}}$), 5.51, 2.63 (s, 1H cada, $\text{HC}=\text{CH}_{\text{mal(x,y)}}$), 2.97, 2.44, 1.98, 1.41, 2.88, 2.43, 2.04, 1.41 (36H, 6H y 3H cada uno, s, $\text{CH}_{3\text{pz(x,y)}}$), 2.39, 2.19 (m, 4H cada, $\text{CH}_{2\text{Hex(x,y)}}$), 1.02, 0.72 (t, 6H cada, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ y $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, $\text{CH}_{3\text{Hex(x,y)}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3): δ 181.7, 181.3 ($\text{CO}_{\text{Mal(x,y)}}$), 158.6, 149.4, 145.4, 144.4, 158.3, 149.1, 144.9, 143.9 (6 $\text{C}_{\text{qpz(x,y)}}$), 139.7, 139.4 ($\text{C}_{\text{qNO}_2\text{(x,y)}}$), 139.3, 139.0 ($\text{C}_{\text{qN(x,y)}}$), 128.3, 125.6 ($\text{C}_{\text{a(x,y)}}$), 128.1, 123.5 ($\text{C}_{\text{qHex(x,y)}}$) 123.8, 123.5 ($\text{C}_{\text{b(x,y)}}$), 110.5, 109.7, 110.3, 109.6 (6 $\text{CH}_{\text{pz(x,y)}}$), 73.9, 73.8 (2 $\text{CH}_{(\text{pz})3\text{(x,y)}}$), 68.6, 68.3 ($\text{CH}_{2\text{Hex(x,y)}}$), 17.7, 16.2, 14.0, 10.3, 17.3, 16.3, 13.7, 10.2 (12 $\text{CH}_{3\text{pz(x,y)}}$), 16.3, 13.2 ($\text{CH}=\text{CH}_{\text{Mal(x,y)}}$), 14.6, 13.8 ($\text{CH}_{3\text{Hex(x,y)}}$). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{ClIr}$: C, 46.5; H, 4.6; N, 13.5.

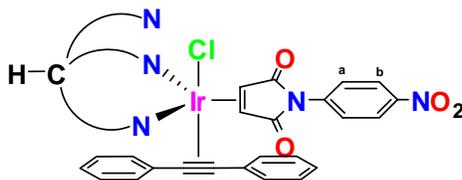
Compuesto $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-anhídrido maleico})(3,4\text{-}\eta\text{-3-hexino})\text{Cl}]$ (19**).**



Síntesis:

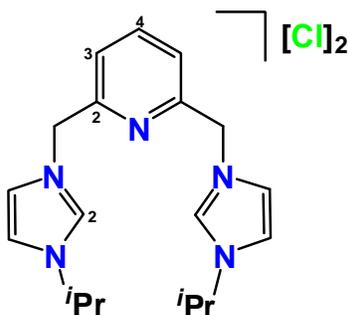
Se suspenden, a 4, °C 100 mg (0.111 mmol) del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en 8 mL de CH_2Cl_2 , a continuación se adicionan 21.9 mg (0.222 mmol) de anhídrido maleico. La mezcla de reacción se agita durante una hora, observando un cambio de coloración de naranja a rojo cristalino; a continuación se adicionan 66.6 mg (0.222 mmol) del ligante Tpm^{Me_2} manteniendo la agitación una hora más a temperatura ambiente. Terminado el tiempo de reacción se adicionan 25.3 μL (0.222 mmol) del 3-Hexino con agitación a temperatura ambiente durante una hora más. La solución amarilla se evapora y el sólido resultante se lava con éter etílico (4×3 mL), obteniendo al complejo **19** como un sólido amarillo pálido claro, con rendimiento del 72%, 113 mg (0.160 mmol). **Peso molecular:** 706.2 g/mol. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): δ 7.55 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz})}$), 6.26, 5.85 (s, 3H, $\text{CH}_{(\text{pz})}$), 4.42 (s, 2H, $\text{HC}=\text{CH}_{\text{anhi}}$) 2.87, 2.46, 2.02, 1.43 (s, 18H, $\text{Me}_{(\text{pz})}$), 2.16 (m, 4H, $\text{CH}_{2(\text{Hex})}$), 0.97 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.0$, $\text{CH}_{3(\text{Hex})}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3): δ 178.3 (CO), 158.2, 149.2, 144.4, 139.4 (6 $\text{C}_{\text{q}(\text{pz})}$), 110.5, 109.7 (3 $\text{CH}_{(\text{pz})}$), 73.9 ($\text{CH}_{(\text{pz})}$), 68.8 (2 $\text{C}_{\text{q}(\text{Hex})}$), 17.6, 13.7, 12.1, 10.4 (6 $\text{CH}_{3(\text{pz})}$), 16.49 (2 CH_{anhi}), 15.3 (2 $\text{CH}_{3(\text{Hex})}$), 14.6 (2 $\text{CH}_{2(\text{Hex})}$). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_3\text{ClIr}$: C, 44.2; H, 4.8; N, 11.9.

Compuesto $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(3,4\text{-}\eta\text{-}p\text{-NO}_2\text{-fenil-maleimida})(1,2\text{-}\eta\text{-difenilacetieno})\text{Cl}]$ (20**).**



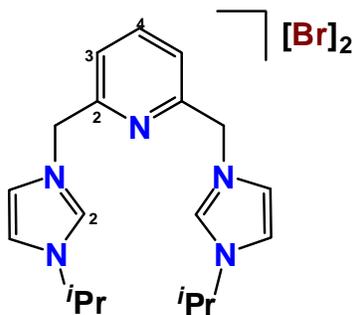
Síntesis:

A una suspensión de 100 mg, (0.117 mmol) del compuesto **14** en 7 ml de CH_2Cl_2 , se adiciona 1 equivalente de difenil-acetileno (20.8 mg; 0.117 mmol) a temperatura ambiente, pasados tres minutos se observa un cambio de coloración de naranja a marrón oscuro. Después de 1.5 h, se evapora el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se lava con éter etílico (3 mL \times 3), obteniendo al complejo **20** como sólido marrón con rendimiento del 79%, 85 mg (0.092 mmol). **Peso molecular:** 922.4 g/mol. **IR:** ν (CO) 1691 cm^{-1} , (C=C) 1748 cm^{-1} , (C-H) 2923 cm^{-1} , (NO_2) 1331 cm^{-1} . **RMN de ^1H** (CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): δ 8.12 (d, 2H, $^3J_{\text{Hb-Ha}} = 9.3$, H_b), 7.68 (s, 1H, $\text{CH}_{(\text{pz})}$), 7.74 (d, 2H, $^3J_{\text{Ha-Hb}} = 9.3$, H_a), 7.02, 6.82, 6.70, (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, CH_{Ph}), 6.30, 4.99 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$, CH_{Mal}), 6.08, 6.04, 5.74 (s, 3H, CH_{pz}), 2.83, 2.66, 2.55, 2.50, 1.39 (s, 18H, Me_{pz}). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3): δ 190.2, 178.9 (CO_{mal}), 158.6, 157.6, 156.9, 140.4, 138.2, 137.6 (6 C_{qpz}), 149.9, 141.7 (C_{qPh}), 145.4 (C_{qNO_2}), 145.1, 134.1 (2 C_{qalqui}), 139.7 (C_{qN}), 130.4, 127.4, 127.2, 124.8, 123.6 (5 CH_{Ph}), 125.9 (C_b), 123.9 (C_a), 110.7, 110.4, 109.8 (3 CH_{pz}), 69.3 ($\text{CH}_{(\text{pz})}$), 60.6, 9.8 (2 CH_{mal}), 14.6, 14.5, 12.4, 12.0, 11.2, 11.0 (6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_4\text{ClIr}$: C, 52.1; H, 4.1; N, 12.1.

Compuesto (dicloruro de 2,6-bis((3-isopropilimidazol-1-il)metil)piridina) (21a-Cl).**Síntesis:**

A una solución de 2.0 g (11.4 mmol) de 2,6-bis(clorometil)piridina y 2.69 g (24.4 mmol) del 1-isopropil-1*H*-imidazol en 40 mL de THF, se colocan a reflujo durante 7 días. Terminado este periodo de reacción se observa la formación de precipitado, posteriormente el sólido obtenido es filtrado y lavado con Et₂O (3 × 10 mL). Obteniendo 3.11 g (7.84 mmol) de un sólido blanco con un rendimiento del 69% correspondiente a **21a-Cl**. **Peso molecular:** 396.35 g/mol. **RMN de ¹H** (DMSO-*d*₆, 400 MHz, *J*(Hz)): δ 9.66 (s, 2H, 2 *H*_{2imid}), 8.00 (s, 2H, 2 *CH*_{imid}), 7.97 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.6, *H*_{4py}), 7.80 (s, 2H, 2 *CH*_{imid}), 7.51 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 7.6, 2 *H*_{3py}), 5.57 (s, 4H, 2 *CH*_{2-py}), 4.73 (h, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.4, 2 *CH*_{ipr}), 1.50 (d, 12H, ³*J*_{H-H} = 6.8, 4 *CH*_{3ipr}). **RMN de ¹³C{¹H}** (DMSO-*d*₆, 101 MHz): δ 153.7 (2 *C*_{2py}), 138.8 (*C*_{4py}), 135.7 (2 *C*_{2imid}), 123.3 (2 *C*_{3py}), 122.2 (2 *CH*_{imid}), 120.4 (2 *CH*_{imid}), 52.6 (2 *CH*_{2-py}), 52.2 (2 *CH*_{ipr}), 22.3 (4 *CH*_{3ipr}). **Análisis elemental** calculado para C₁₉H₂₇Cl₂N₅: C, 57.6; H, 6.9; N, 17.5; **Exp:** C, 57.7; H, 6.9; N, 17.5.

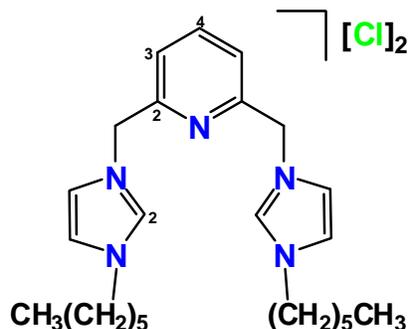
Compuesto (dibromuro de 2,6-bis[(3-isopropilimidazol-1-il)metil]piridina) (21a-Br).



Síntesis:

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis del compuesto **21a-Cl**, se emplean 0.98 g (3.73 mmol) de la 2,6-bis(bromometil)piridina y 0.88 g (8.02 mmol) del 1-isopropil-1H-imidazol, obteniendo 1.05 g (2.16 mmol) de un sólido blanco correspondiente al compuesto **21a-Br** con rendimiento del 58%. **Peso molecular:** 485.25 g/mol. **RMN de ^1H** (DMSO- d_6 , 400 MHz, $J(\text{Hz})$): δ 9.49 (s, 2H, 2 $H_{2\text{imid}}$), 7.99 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, $H_{4\text{py}}$), 7.98 (s, 2H, 2 CH_{imid}), 7.78 (s, 2H, 2 CH_{imid}), 7.50 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2 $H_{3\text{py}}$), 5.56 (s, 4H, 2 $\text{CH}_2\text{-py}$), 4.71 (h, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, 2 CH_{ipr}), 1.50 (d, 12H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$, 4 $\text{CH}_{3\text{ipr}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ 153.6 (2 $\text{C}_{2\text{py}}$), 138.9 ($\text{C}_{4\text{py}}$), 135.5 (2 $\text{C}_{2\text{imid}}$), 123.3 (2 $\text{C}_{3\text{py}}$), 122.2 (2 CH_{imid}), 120.4 (2 CH_{imid}), 52.7 (2 $\text{CH}_2\text{-Py}$), 52.3 (2 CH_{ipr}), 22.3 (4 $\text{CH}_{3\text{ipr}}$). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{N}_5$: C, 47.0; H, 5.6; N, 14.4; **Exp:** C, 47.0; H, 5.7; N, 14.6.

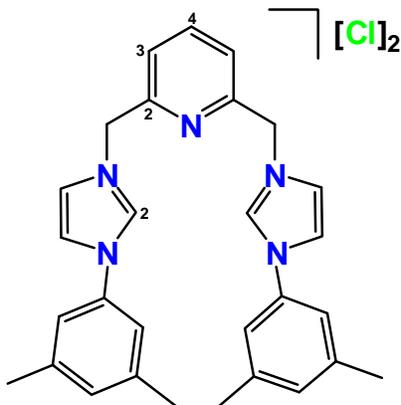
Compuesto (dicloruro de 2,6-bis[(3-hexilimidazol-1-il)metil]piridina) (21b-Cl).



Síntesis:

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis del compuesto **21a-Cl**, se emplean 0.50 g (2.86 mmol) de la 2,6-bis(bromometil)piridina y 0.94 g (6.15 mmol) del 1-hexil-1H-imidazol, obteniendo 0.89 g (1.86 mmol) de un aceite blanco correspondiente al compuesto **21b-Cl** con rendimiento del 65%. **Peso molecular:** 480.51 g/mol. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 300 MHz, $J(\text{Hz})$): δ 10.64 (s, 2H, 2 $H_{2\text{imid}}$), 8.14 (s, 2H, 2 CH_{imid}), 7.62 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2 $H_{3\text{py}}$), 7.49 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $H_{4\text{py}}$), 7.25 (s, 2H, 2 CH_{imid}), 5.60 (s, 4H, 2 $CH_{2\text{-py}}$), 4.22 (t, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 2 $CH_{2\text{hex}}$), 1.66 (m, 4H, 2 $CH_{2\text{hex}}$), 1.06 (m, 12H, 6 $CH_{2\text{hex}}$), 0.65 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 2 $CH_{3\text{hex}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 75 MHz): δ 153.2 (2 $C_{2\text{py}}$), 138.8 ($C_{4\text{py}}$), 137.4 (2 $C_{2\text{imid}}$), 123.7 (2 CH_{imid} , 2 $C_{3\text{py}}$), 121.1 (2 CH_{imid}), 53.2 (2 $CH_{2\text{-py}}$), 49.7 (2 $CH_{2\text{hex}}$), 30.8 (2 $CH_{2\text{hex}}$), 30.1 (2 $CH_{2\text{hex}}$), 25.6 (2 $CH_{2\text{hex}}$), 22.1 (2 $CH_{2\text{hex}}$), 13.7 (2 $CH_{3\text{hex}}$). **HRMS (FAB):** m/z 408.3130 $[\text{M-H-2Cl}]^+$ (masa exacta calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_5$: 408.312).

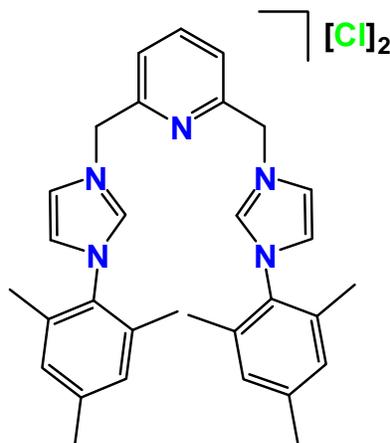
Compuesto (dicloruro de 2,6-bis[(3,5-dimetilfenilimidazol-1-il)metil]piridina) (21d-Cl).



Síntesis:

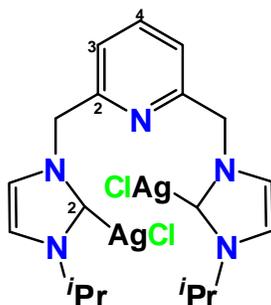
A una solución de 0.20 g (1.14 mmol) de 2,6-bis(clorometil)piridina y 0.49 g (2.84 mmol) del 1-(3,5-dimetilfenil)imidazol en 40 mL de MeCN, se coloca a reflujo durante 8 días. Terminado este periodo de reacción el solvente fue evaporado mediante presión reducida, el sólido obtenido se disuelve en 25 mL de CH_2Cl_2 y se adiciona Et_2O hasta la obtención de precipitado, a continuación se procede al filtrado y lavado con Et_2O (3×10 mL). Obteniendo 0.52 g (0.99 mmol) de un sólido blanco con rendimiento del 88% correspondiente a **21d-Cl**. **Peso molecular:** 520.49 g/mol. **RMN de ^1H** (CDCl_3 , 500 MHz, $J(\text{Hz})$): δ 11.24 (s, 2H, 2 $H_{2\text{imid}}$), 8.34 (s, 2H, 2 CH_{imid}), 7.83 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2 $H_{3\text{py}}$) 7.70 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $H_{4\text{py}}$), 7.53 (s, 2H, 2 CH_{xilil}), 7.24 (s, 4H, 4 CH_{xilil}), 7.03 (s, 2H, 2 CH_{imid}) 5.99 (s, 4H, 2 $CH_{2\text{-py}}$) 2.34 (s, 12H, 4 $CH_{3\text{xilil}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 126 MHz): δ 152.8 (2 $C_{2\text{py}}$), 140.9 ($C_{4\text{py}}$), 139.8 (2 C_{qxilil}), 136.6 (2 $C_{2\text{imid}}$), 134.4 (2 $C_{3\text{py}}$), 132.0 (2 CH_{xilil}), 124.7 (2 CH_{imid}), 124.4 (4 C_{qxilil}), 120.5 (2 CH_{imid}), 119.4 (4 CH_{xilil}), 53.2 (2 $CH_{2\text{-py}}$), 21.3 (4 $CH_{3\text{xilil}}$). **Análisis elemental** calculado para $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_5$: C, 66.9; H, 6.0; N, 13.5; **Exp:** C, 66.8; H, 6.2; N, 13.3.

Compuesto (dicloruro de 2,6-bis[(2,4,6-trimetilfenilimidazol-1-il)metil]piridina) (21e-Cl).



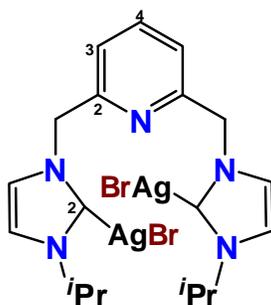
Síntesis:

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis del compuesto **21d-Cl**, se emplean 0.47 g (2.66 mmol) de la 2,6-bis(clorometil)piridina y 1.24 g (6.65 mmol) del 1-mesitil-1H-imidazol, obteniendo 1.40 g (2.39 mmol) de un sólido blanco correspondiente al compuesto **21e-Cl** con un rendimiento del 90%. **Peso molecular:** 584.48 g/mol. **RMN de ^1H** (DMSO- d_6 , 500 MHz, $J(\text{Hz})$): δ 9.83 (s, 2H, 2 $H_{2\text{imid}}$), 8.13 (s, 2H, 2 CH_{imid}), 8.04 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $H_{4\text{py}}$), 8.00 (s, 2H, 2 CH_{imid}), 7.54 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2 $H_{3\text{py}}$), 7.15 (s, 4H, 4 CH_{mes}), 5.71 (s, 4H, 2 $CH_2\text{-py}$), 2.33 (s, 6H, 2 $CH_{3\text{mes}}$), 2.04 (s, 12H, 4 $CH_{3\text{mes}}$). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ 153.7 (2 $C_{2\text{py}}$), 140.3 ($C_{4\text{py}}$), 139.2 (2 C_{qmes}), 138.2 (2 $C_{2\text{imid}}$), 134.2 (2 $C_{3\text{py}}$), 131.1 (2 C_{qmes}), 129.2 (4 CH_{mes}), 123.9 (2 CH_{imid}), 123.7 (2 CH_{imid}), 122.3 (4 C_{qmes}), 53.2 (2 $CH_2\text{-py}$), 20.6 (4 $CH_{3\text{mes}}$), 17.0 (2 $CH_{3\text{mes}}$). **HRMS (FAB):** m/z 446.2824 [M-H-2Cl] $^+$ (masa exacta calculada para $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_5$: 476.2814).

Compuesto [*i*PrIm₂Py][AgCl]₂ (22aCl).**Síntesis.**

A una solución de 1.53 g (3.86 mmol) del compuesto **21a-Cl** en 50 mL de CH₂Cl₂ se le adiciona 1.02 g de Ag₂O (4.40 mmol). La suspensión se mantiene en agitación protegida de la luz (debido a la fotosensibilidad del Ag₂O) durante 24 h, terminado el tiempo de reacción se procede a filtrar descartando la fase sólida, a continuación el disolvente se evapora a sequedad, continuando con el lavado del sólido obtenido con Et₂O (3 × 15 mL). El disolvente remanente es evaporado, obteniendo 2.08 g (3.41 mmol) de un sólido blanco con un rendimiento del 88% correspondiente a **22aCl**. **Peso molecular:** 610.07 g/mol. **RMN de ¹H** (CDCl₃, 400 MHz, *J*(Hz)): δ 7.69 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.6, *H*_{4_{py}}), 7.33 (s, 2H, 2 *CH*_{imid}), 7.19 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 7.8, 2 *H*_{3_{py}}), 7.04 (s, 2H, 2 *CH*_{imid}), 5.37 (s, 4H, 2 *CH*_{2-py}), 4.72 (h, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.7, 2 *CH*_{ipr}), 1.47 (d, 12H, ³*J*_{H-H} = 6.8, 4 *CH*_{3ipr}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, 101 MHz): δ 179.7 (2 *C*_{imid}), 156.2 (2 *C*_{py}), 138.9 (*C*_{4_{py}}), 122.7 (2 *CH*_{imid}), 122.3 (2 *CH*_{imid}), 117.7 (2 *C*_{3_{py}}), 57.2 (2 *CH*_{2-py}), 54.8 (2 *CH*_{ipr}), 23.9 (4 *CH*_{3ipr}). **Análisis elemental** calculado para C₁₉H₂₅Ag₂Cl₂N₅: C, 37.4; H, 4.1; N, 11.5; **Exp:** C, 37.2; H, 4.1; N, 11.4.

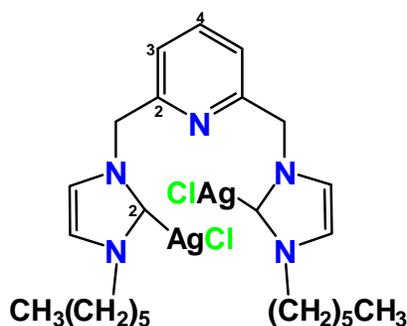
Compuesto [*i*PrIm₂Py][AgBr]₂ (**22aBr**).



Síntesis.

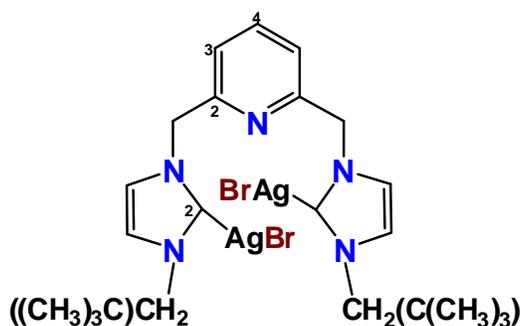
Mediante el procedimiento descrito para para la síntesis del compuesto **22aCl**, se emplean 1.00 g (2.05 mmol) de la sal de bis-imidazol **21a-Br** y 0.54 g (2.34 mmol) de Ag₂O, obteniendo 1.28 g (1.83 mmol) de un sólido blanco correspondiente al compuesto **22aBr** con un rendimiento del 89%. **Peso molecular:** 698.98 g/mol. **RMN de ¹H** (CDCl₃, 400 MHz, *J*(Hz)): δ 7.68 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.8, *H*_{4py}), 7.29 (s, 2H, 2 *CH*_{imid}), 7.17 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 7.8, 2 *H*_{3py}), 7.02 (s, 2H, 2 *CH*_{imid}), 5.37 (s, 4H, 2 *CH*_{2-py}), 4.71 (h, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.7, 2 *CH*_{ipr}), 1.45 (d, 12H, ³*J*_{H-H} = 6.8, 4 *CH*_{3ipr}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CDCl₃, 101 MHz): δ 180.4 (2 *C*_{imid}), 155.7 (2 *C*_{2py}), 138.7 (*C*_{4py}), 122.4 (2 *CH*_{imid}), 122.2 (2 *CH*_{imid}), 117.5 (2 *C*_{3py}), 56.8 (2 *CH*_{2-py}), 54.2 (2 *CH*_{ipr}), 23.9 (4 *CH*_{3ipr}). **Análisis elemental** calculado para C₁₉H₂₅Ag₂Br₂N₅: C, 32.6; H, 3.6; N, 10.0; **Exp:** C, 32.6; H, 3.7; N, 9.8.

Compuesto [HexilIm₂Py][AgCl]₂ (22bCl).

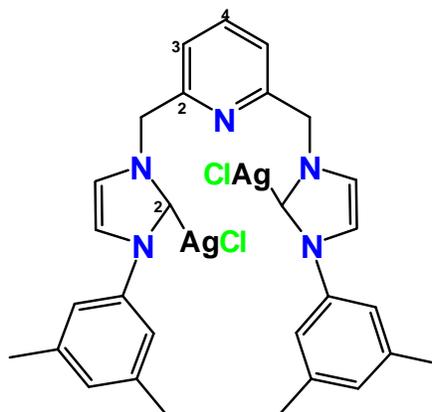


Síntesis.

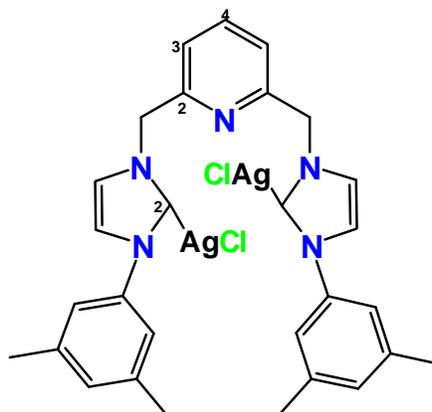
A una solución de 0.45 g (0.94 mmol) la sal de bis-imidazol **21b-Cl** en 15 mL de CH₂Cl₂ se le adicionan 0.23 g (0.98 mmol) de Ag₂O. La suspensión se mantiene en agitación protegida de la luz durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción la suspensión es filtrada a través de celita, posteriormente se evapora el disolvente a sequedad obteniendo 0.33 g (1.83 mmol) de un sólido café claro correspondiente al compuesto **22bCl** con un rendimiento del 51%. **Peso molecular:** 694.23 g/mol. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 300 MHz, *J*(Hz)): δ 7.65 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.8, *H*_{4py}), 7.30 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 1.7, 2 *CH*_{imid}), 7.15 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 7.7, 2 *H*_{3py}), 7.00 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 1.7, 2 *CH*_{imid}), 5.35 (s, 4H, 2 *CH*_{2-py}), 4.06 (t, 4H, ³*J*_{H-H} = 7.2, 2 *CH*_{2hex}), 1.78 (m, 4H, 2 *CH*_{2hex}), 1.28 (m, 12H, 6 *CH*_{2hex}), 0.85 (t, 6 H, ³*J*_{H-H} = 6.9, 2 *CH*_{3hex}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ 179.8 (2 *C*_{2imid}), 155.7 (2 *C*_{2py}), 138.7 (*C*_{4py}), 122.4 (2 *C*_{3py}), 121.9 (2 *CH*_{imid}), 121.1 (2 *CH*_{imid}), 56.8 (2 *CH*_{2-py}), 52.3 (2 *CH*_{2hex}), 31.4 (2 *CH*_{2hex}), 31.3 (2 *CH*_{2hex}), 26.1 (2 *CH*_{2hex}), 22.5 (2 *CH*_{2hex}), 13.9 (2 *CH*_{3hex}). **Análisis elemental** calculado para C₂₅H₃₇Ag₂Cl₂N₅: C, 43.2; H, 5.3; N, 10.1; **Exp:** C, 43.1; H, 5.4; N, 10.1.

Compuesto [NeopentilIm₂Py][AgBr]₂ (22cBr).

Síntesis.

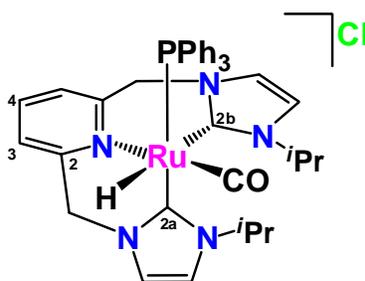
A una solución de la 2,6-bis(bromometil)piridina (0.062 g, 0.23 mmol) en 5 mL de THF se le adicionan 0.077 g (0.56 mmol) de 1-(2,2'-dimetilpropil)1*H*-imidazol, la mezcla se refluxe por 6 días con agitación constante. Terminado el tiempo de reacción se adicionan 20 mL de Et₂O, obteniendo el precipitado correspondiente a la sal de bis-imidazol, el sólido obtenido es filtrado y lavado con Et₂O (2 × 15 mL). Posteriormente la sal de bis-imidazol fue usada directamente para preparar el complejo de plata. El sólido es disuelto en 5 mL de CH₂Cl₂ adicionándole 0.060 g (0.26 mmol) de Ag₂O, la mezcla se mantiene en agitación protegida de la luz y a temperatura ambiente durante 16 h, posteriormente se procede a filtrar la suspensión a través de celita, la solución es llevada a sequedad. El producto obtenido se lava con Et₂O (3 × 10 mL), posteriormente se evaporan las trazas de disolvente obteniendo 0.175 g (0.023 mmol) de un sólido amarillo claro correspondiente al compuesto **22cBr** con un rendimiento del 99%. **Peso molecular:** 755.08 g/mol. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 300 MHz, *J*(Hz)): δ 7.83 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.7, *H*_{4py}), 7.44 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 1.6, 2 *CH*_{imid}), 7.34 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 7.8, 2 *H*_{3py}), 7.18 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 1.6, 2 *CH*_{imid}), 5.58 (s, 4H, 2 *CH*_{2-py}), 4.10 (s, 4H, 2 *CH*_{2neopentil}), 1.15 (s, 18H, 2 (*CH*₃)_{3neopentil}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ 183.4 (2 *C*_{2imid}), 156.2 (2 *C*_{2py}), 139.0 (*C*_{4py}), 123.1 (2 *C*_{3py}), 122.1 (2 *CH*_{imid}), 122.0 (2 *CH*_{imid}), 63.8 (2 *CH*_{2-py}), 57.0 (2 *CH*_{2neopentil}), 32.9 (2 *C*_{qneopentil}), 28.1 (6 *CH*_{3neopentil}). **Análisis elemental** calculado para C₂₃H₃₃Ag₂Br₂N₅: C, 36.6; H, 4.4; N, 9.3; **Exp:** C, 36.7; H, 4.4; N, 9.2.

Compuesto [XililIm₂Py][AgCl]₂ (22dCl).**Síntesis.**

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis del compuesto **22aCl**, se emplean 0.243 g (0.467 mmol) de la sal de bis-imidazol **21d-Cl** y 0.123 g (0.532 mmol) de Ag₂O, obteniendo 0.168 g (0.228 mmol) de un sólido café correspondiente al compuesto **22dCl** con un rendimiento del 49%. **Peso molecular:** 734.21 g/mol. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 500 MHz, *J*(Hz)): δ 7.77 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.5, *H*₄_{py}), 7.46 (s, 2H, ³*J*_{H-H} = 2.0, 2 *CH*_{imid}), 7.33 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 7.5, 2 *H*₃_{py}), 7.29 (s, 2H, ³*J*_{H-H} = 2.0, 2 *CH*_{imid}), 7.17 (s, 4H, 4 *CH*_{xilil}), 7.10 (s, 2H, 2 *CH*_{xilil}) 5.51 (s, 4H, 2 *CH*₂-py), 2.37 (s, 12H, 4 *CH*₃_{xilil}). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂, 126 MHz): δ 179.8 (ancha, 2 *C*₂_{imid}), 155.5 (2 *C*₂_{py}), 139.8 (2 *C*_{qxilil}, *C*₄_{py}), 138.9 (2 *C*_{qxilil}), 129.1 (2 *CH*_{xilil}), 123.1 (2 *C*₃_{py}), 122.6 (2 *CH*_{imid}), 122.3 (2 *CH*_{imid}), 122.1 (4 *CH*_{xilil}), 57.0 (2 *CH*₂-py), 21.3 (4 *CH*₃_{xilil}). **Análisis elemental** calculado para C₂₉H₂₉Ag₂Cl₂N₅: C, 47.4; H, 4.0; N, 9.5; **Exp:** C, 47.4; H, 4.0; N, 9.6.

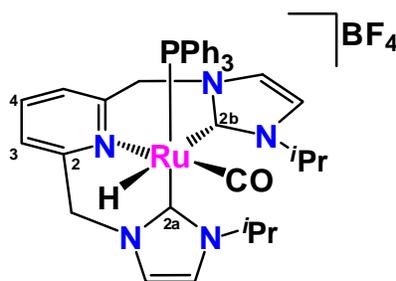
Compuesto [MesitiIm₂Py][AgCl]₂ (22eCl).**Síntesis.**

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis del compuesto **22aCl**, se emplean 1.404 g (2.56 mmol) de la sal de bis-imidazol **21e-Cl** y 0.676 g (2.92 mmol) de Ag₂O, obteniendo 1.66 g (2.18 mmol) de un sólido café correspondiente al compuesto **22eCl** con un rendimiento del 85%. **Peso molecular:** 762.19 g/mol. Los datos espectroscópicos correspondientes a este compuesto fueron reportados previamente.^{85c,101}

Compuesto Ru(ⁱPr-Im₂Py)HCO(PPh₃)[Cl] (23a-Cl).**Síntesis.**

A una solución de 0.150 g (0.25 mmol) del complejo de plata **22aCl** en 8 mL de THF se le adicionan 0.234 g (0.25 mmol) de RuHCl(CO)(PPh₃)₃. La mezcla de reacción se calienta a 55 °C durante 24 h, a continuación la suspensión resultante se filtra, descartando la fase sólida, la solución es llevada a sequedad. El sólido obtenido se cristaliza de una mezcla MeOH/tolueno obteniendo 0.120 g (0.160 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al complejo **23a-Cl** con rendimiento del 65%. **Peso molecular:** 751.25 g/mol. IR (nujol): ν (Ru-CO) 1921 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 400 MHz, J (Hz)): δ 8.05(s, 1H, H_{imid}), 7.89 (s, 1H, H_{imid}), 7.49 (s, 1H H_{imid}), 7.15 (m, 18H, 15 CH_{PPh_3} , 2 H_{3py} , H_{4py}), 7.01 (s, 1H, H_{imid}), 5.91 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 14.0$, py- CHH), 5.82 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 15.5$, py- CHH), 5.71 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 14.0$, py- CHH), 5.44 (h, 1H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{iPr}), 5.04 (h, 1H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{iPr}), 4.29 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 15.5$, py- CHH), 1.61 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{3iPr}), 1.59 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{3iPr}), 1.30 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{3iPr}), 1.22 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{3iPr}), -7.30 (d, 1H, $^2J_{H-P} = 30.5$, RuH). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ 209.2 (d, $^2J_{C-P} = 15.0$, CO), 189.0 (d, $^2J_{C-P} = 7.0$, C2b_{imid}), 181.5 (d, $^2J_{C-P} = 81.0$, C2a_{imid}), 157.0, 156.9 (C2_{py}), 138.7 (C4_{py}), 136.7 (ancha d, $^1J_{C-P} = 39.0$, 3 C_{qPPh₃}), 133.2 (d, $^3J_{C-P} = 11.0$, 6 CH_{PPh₃}), 129.9 (3 CH_{PPh₃}) 128.5 (d, $^4J_{C-P} = 9.0$, 6 CH_{PPh₃}), 125.1 (C3_{py}), 125.0 (C3_{py}), 124.6 (CH_{imid}), 123.5 (CH_{imid}), 117.8 (CH_{imid}), 116.7 (CH_{imid}), 58.5 (CH_{2-py}), 55.6 (CH_{2-py}), 52.3 (CH_{iPr}), 51.7 (CH_{iPr}), 24.9 (CH_{3iPr}), 25.0 (CH_{3iPr}), 24.2 (CH_{3iPr}), 23.0 (CH_{3iPr}). **RMN de ³¹P{¹H}** (CD₂Cl₂, 202 MHz): δ 42.4. **MS** (ESI, DMSO/MeCN): m/z 716 ([M-Cl]⁺, 100). Fragmentación de ion m/z = 716: 454 ([M-Cl-PPh₃]⁺, 100)

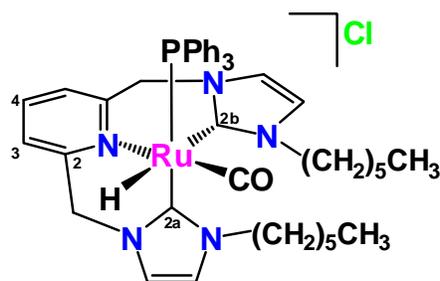
Compuesto [Ru(ⁱPr-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [BF₄] (23a-BF₄).



Síntesis.

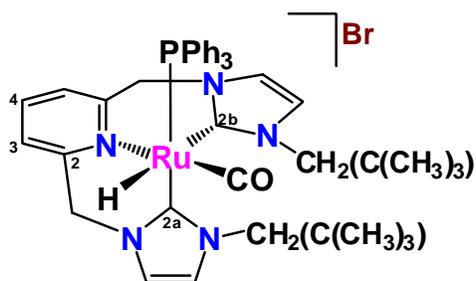
A una solución de 0.050 g (0.07 mmol) del complejo de plata **22aBr** en 2 mL de THF se le adicionan 0.068 g (0.07 mmol) de RuHCl(CO)(PPh₃)₃. La mezcla de reacción se mantiene a 55 °C durante 16 h, a continuación la suspensión resultante se filtra, descartando la fase sólida, llevando la solución a sequedad. Posteriormente al sólido obtenido se le realiza una extracción con MeOH (2 × 2 mL), a la solución obtenida se le adicionan 0.008 g (0.07 mmol) de Na[BF₄] manteniendo en agitación durante 16 h. La mezcla resultante es filtrada a través de celita, y se procede a evaporar el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido es recristalizado de una mezcla CH₂Cl₂/Et₂O obteniendo 0.037 g (0.04 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al complejo **23a-BF₄** con un rendimiento del 65%. **Peso molecular:** 802.61 g/mol. IR (nujol): ν (Ru-CO) 1909 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (DMSO-*d*₆, 400 MHz, *J*(Hz)): δ 7.86 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.6, H_{4py}), 7.66 (m, 2H, H_{imid}, H_{3py}), 7.61 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, H_{imid}), 7.51 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, H_{imid}), 7.46 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 2.0, H_{imid}), 7.28 (t, 3H, ²*J*_{H-H} = 7.6, 3 CH_{PPh₃}), 7.20 (t, 6H, ³*J*_{H-H} = 7.6, 6 CH_{PPh₃}), 7.14 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.2, H_{3py}), 7.06 (dd, 6H, ³*J*_{H-P} = 9.2, ³*J*_{H-H} = 9.2, 6 CH_{PPh₃}), 5.67 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 14.4, py-CHH), 5.56 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 13.6, py-CHH), 5.31 (h, 1H, ³*J*_{H-H} = 6.4, CH_{ipr}), 5.25 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 15.6, py-CHH), 4.94 (h, 1H, ³*J*_{H-H} = 6.4, CH_{ipr}), 4.18 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 15.2, py-CHH), 1.57 (d, 3H, ³*J*_{H-H} = 6.8, CH_{3ipr}), 1.48 (d, 3H, ³*J*_{H-H} = 6.4, CH_{3ipr}), 1.29 (d, 3H, ³*J*_{H-H} = 6.8, CH_{3ipr}), 1.20 (d, 3H, ³*J*_{H-H} = 6.4, CH_{3ipr}), -7.38 (d, 1H, ²*J*_{H-P} = 30.4, RuH). **RMN de ¹³C{¹H}** (DMSO-*d*₆, 101 MHz, *J*(Hz)): δ 209.5 (d, ²*J*_{C-P} = 15.0, CO), 187.9 (d, ²*J*_{C-P} = 8.0, C_{2bimid}), 180.4 (d, ²*J*_{C-P} = 81.0, C_{2aimid}), 157.6 (C_{2py}), 156.6 (C_{2py}), 140.5 (C_{4py}), 136.7 (d, ¹*J*_{C-P} = 40.0, 3 C_{qPPh₃}), 133.3 (d, ³*J*_{C-P} = 11.0, 6 CH_{PPh₃}), 130.5 (3 CH_{PPh₃}), 129.1 (d, ⁴*J*_{C-P} = 9.0, 6 CH_{PPh₃}), 125.4 (C_{3py}), 125.2 (C_{3py}), 124.7 (CH_{imid}), 123.8 (CH_{imid}), 120.0 (CH_{imid}), 118.7 (CH_{imid}), 58.5

(CH₂-py), 55.8 (CH₂-py), 52.7 (CH_{ipr}), 51.9 (CH_{ipr}), 24.9 (CH_{3ipr}), 24.7 (CH_{3ipr}), 24.2 (CH_{3ipr}), 23.2 (CH_{3ipr}). **RMN de ³¹P{¹H}** (DMSO-*d*₆, 202 MHz): δ 42.9. HRMS (FAB): *m/z* 716.2108 [M-BF₄]⁺ (masa exacta calculada para C₃₈H₄₁N₅OP¹⁰²Ru: 716.2029).

Compuesto [Ru(Hex-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Cl] (23b-Cl).**Síntesis.**

Mediante el procedimiento descrito para la síntesis del compuesto **23a-Cl**, se emplean 0.100 g (0.142 mmol) del complejo de plata **22bCl** y 0.130 g (0.142 mmol) del complejo [RuHCl(CO)(PPh₃)₃], obteniendo 0.056 g (0.067 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al compuesto **23b-Cl** con un rendimiento del 47%. **Peso molecular:** 835.42 g/mol. IR (solución en CH₂Cl₂): ν (Ru-CO) 1924 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 400 MHz, J (Hz)): δ 7.96 (d, 1H, ³ J_{H-H} = 1.6, H_{imid}), 7.85 (ancha s, 1H, H_{imid}), 7.53 (t, 1H, ³ J_{H-H} = 4.4, H_{4py}), 7.19-7.29 (m, 17H, 15 CH_{PPh_3} , 2 H_{3py}), 7.08 (d, 1H, ³ J_{H-H} = 1.6, H_{imid}), 6.95 (ancha s, 1H, H_{imid}), 5.95 (d, 1H, ² J_{H-H} = 14.0, $py-CHH$), 5.76 (m, 2H, 2 $py-CHH$), 4.75 (m, 1H, CHH_{hexil}), 4.41 (m, 1H, CHH_{hexil}), 4.26 ((d, 1H, ² J_{H-H} = 15.2, $py-CHH$), 4.06 (m, 2H, 2 CHH_{hexil}), 1.74 (m, 4H, 2 CH_{2hexil}), 1.36 (m, 12H, 6 CH_{2hexil}), 0.87 (m, 6H, 2 CH_{3hexil}), -7.14 (d, 1H, ² J_{H-P} = 28.8, RuH). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂, 101 MHz): δ 209.4 (d, (² J_{C-P} = 15.0, CO), 189.9 (d, ² J_{C-P} = 8.0, C_{2bimid}), 182.3 (d, ² J_{C-P} = 81.0, C_{2aimid}), 157.1 (C_{2py}), 138.6 (C_{4py}), 136.6 (d, ¹ J_{C-P} = 39.0, 3 C_{qPPh_3}), 133.1 (d, ³ J_{C-P} = 10.0, 6 CH_{PPh_3}), 129.8 (3 CH_{PPh_3}), 128.4 (d, ⁴ J_{C-P} = 8.0, 6 CH_{PPh_3}), 125.0 (C_{3py}), 124.5 (CH_{imid} , C_{3py}), 122.8 (CH_{imid}), 121.2 (CH_{imid}), 120.2 (CH_{imid}), 58.6 (CH_2-py), 55.6 (CH_2-py), 51.7 (CH_{2hexil}), 50.7 (CH_{2hexil}), 31.9 (CH_{2hexil}), 31.7 (CH_{2hexil}), 31.2 (CH_{2hexil}), 26.9 (CH_{2hexil}), 26.7 (CH_{2hexil}), 22.8 (2 CH_{2hexil}), 14.0 (2 CH_{3hexil}). **RMN de ³¹P{¹H}** (CD₂Cl₂, 202 MHz): δ 43.3. **Análisis elemental** calculado para C₄₄H₅₃ClN₅OPRu: C, 63.3; H, 6.4; N, 8.4; **Exp:** C, 63.3; H, 6.4; N, 8.3. MS (ESI, DMSO/MeOH): m/z 800 ([M-Cl]⁺, 100). Fragmentación del ion m/z = 800: 538 ([M-Cl-PPh₃]⁺, 100).

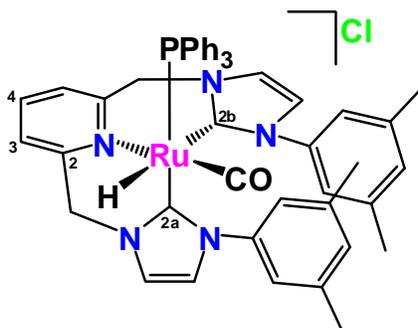
Compuesto [Ru(Neop-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Br] (23c-Br).



Síntesis.

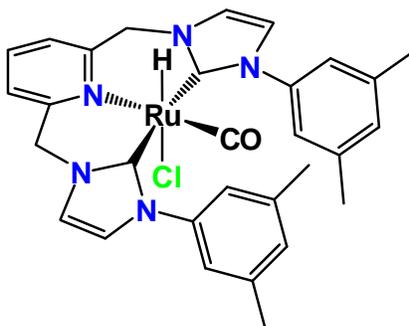
A una solución de 0.175 g (0.23 mmol) del complejo de plata **22cBr** en 8 mL de THF se le adicionan 0.233 g (0.23 mmol) de RuHCl(CO)(PPh₃)₃. La mezcla de reacción se mantiene a 55 °C durante 24 h, a continuación la suspensión resultante es filtrada, descartando la fase sólida, la solución es llevada a sequedad. Posteriormente al sólido obtenido, se le realiza una extracción con MeOH (3 × 5 mL). El disolvente de la solución obtenida se evapora, y el sólido resultante se disuelve en THF y se le adicionan 0.023g (0.23mmol) de NaBr manteniendo en agitación durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente es evaporado mediante presión reducida, al sólido obtenido se le realiza una extracción con CH₂Cl₂ (3 × 5 mL). La solución es llevada a sequedad, el sólido obtenido es recrystalizado de una mezcla MeOH/tolueno resultando 0.042 g (0.049 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al complejo **23c-Br** con un rendimiento del 22%. **Peso molecular:** 851.81 g/mol. IR (solución en CH₂Cl₂): ν (Ru-CO) 1919 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 500 MHz, *J*(Hz)): δ 8.07 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, *H*_{imid}), 7.85 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, *H*_{imid}), 7.39 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.5, *H*_{3py}), 7.26 (m, 9H, 9 *CH*_{PPh₃}), 7.23 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, *H*_{imid}), 7.17 (dd, 6H, ³*J*_{H-P} = 8.0, ³*J*_{H-H} = 8.0, 6 *CH*_{PPh₃}), 7.12 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 8.5, *H*_{3py}), 7.07 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 6.5, *H*_{4py}), 7.05 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, *H*_{imid}), 5.85 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 14.0, *py-CHH*), 5.73 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 15.0, *py-CHH*), 5.47 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 14.0, *py-CHH*), 5.12 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 13.5, *CHHC*(CH₃)), 4.84 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 13.5, *CHHC*(CH₃)), 4.52 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 15.0, *py-CHH*), 3.93 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 13.5, *CHHC*(CH₃)), 3.81 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 13.5, *CHHC*(CH₃)), 1.21 (s, 9H, 3 *CH*_{3neopentil}), 1.07 (s, 9H, 3 *CH*_{3neopentil}), -7.52 (d, 1H, ²*J*_{H-P} = 31.5, *RuH*). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂, 126 MHz): δ 211.0 (d, (²*J*_{C-P} = 16.0, *CO*), 190.3 (ancha s, *C*_{2bimid}), 185.2 (d, ²*J*_{C-P} = 82.0, *C*_{2amid}), 157.3 (*C*_{2py}), 157.0 (*C*_{2py}), 138.7 (*C*_{4py}), 136.5 (ancha d, ¹*J*_{C-P} =

40.0, 3 C_{qPPh_3}), 133.5 (d, $^3J_{C-P} = 11.0$, 6 CH_{PPh_3}), 130.0 (3 CH_{PPh_3}), 128.5 (d, $^4J_{C-P} = 9.0$, 6 CH_{PPh_3}), 124.8 (C_{3py}), 124.2 (C_{3py}), 124.1 (CH_{imid}), 123.2 (CH_{imid}), 121.7 (CH_{imid}), 121.2 (CH_{imid}), 63.1 (2 $CH_{2neopentil}$), 61.7 (2 $CH_{2neopentil}$), 58.5 (CH_2-py), 56.0 (CH_2-py), 34.1 ($C_{qneopentil}$), 34.0 ($C_{qneopentil}$), 29.0 (3 $CH_{3neopentil}$), 28.4 (3 $CH_{3neopentil}$). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (CD_2Cl_2 , 202 MHz): δ 44.2. **Análisis elemental** calculado para $C_{42}H_{49}BrN_5OPRu$: C, 59.2; H, 5.8; N, 8.2; **Exp**: C, 59.3; H, 5.9; N, 8.2. **MS** (ESI, DMSO/MeOH): m/z 772 ($[M-Br]^+$, 100). Fragmentación del ion $m/z = 772$: 510 ($[M-Br-PPh_3]^+$, 100).

Compuesto [Ru(Xilil-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Cl] (23d-Cl).**Síntesis.**

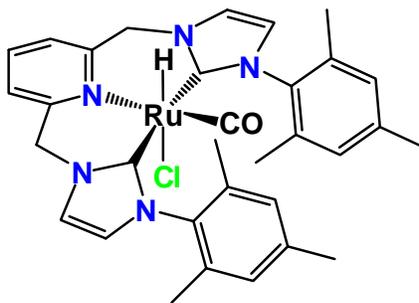
A una solución de 0.092 g (0.13 mmol) del complejo de plata **22dCl** en 8 mL de CH₂Cl₂ se le adicionan 0.120 g (0.13 mmol) de RuHCl(CO)(PPh₃)₃. La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 6 h, a continuación la suspensión resultante se filtra, descartando la fase sólida, la solución se evapora a vacío. Posteriormente al sólido obtenido se le realiza una extracción con MeOH (2 × 5 mL). La solución es llevada a sequedad, y el sólido obtenido se recrystaliza de una mezcla MeOH/tolueno resultando 0.056 g (0.064 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al complejo **23d-Cl** con rendimiento del 51%. **Peso molecular:** 875.40 g/mol. IR (solución en CH₂Cl₂): ν (Ru-CO) 1934 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 500 MHz, *J*(Hz)): δ 8.11 (s, 1H, *H*_{imid}), 7.76 (s, 1H, *H*_{imid}), 7.67 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 6.5, *H*_{3py}), 7.36 (m, 2H, *H*_{3py}, *H*_{4py}), 7.27 (m, 4H, 3 *CH*_{PPh₃}, *CH*_{xilil}), 7.18 (m, 13H, 12 *CH*_{PPh₃}, *CH*_{xilil}), 7.00 (s, 1H, *H*_{imid}), 6.86 (s, 1H, *CH*_{xilil}), 6.75 (s, 1H, *CH*_{xilil}), 6.62 (s, 1H, *H*_{imid}), 6.29 (s, 2H, 2 *CH*_{xilil}), 6.14 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 14.0, *py-CHH*), 5.96 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 14.0, *py-CHH*), 5.94 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 15.5, *py-CHH*), 4.51 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 15.5, *py-CHH*), 2.36 (ancha s, 6H, *CH*_{3xilil}), 2.11 (s, 6H, *CH*_{3xilil}), -7.56 (d, 1H, ²*J*_{H-P} = 27.5, RuH). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₂Cl₂, 126 MHz): δ 208.9 (d, (²*J*_{C-P} = 15.0, CO), 191.3 (d, ²*J*_{C-P} = 7.0, C2b_{imid}), 182.3 (d, ²*J*_{C-P} = 81.0, C2a_{imid}), 158.0 (C2_{py}), 157.4 (C2_{py}), 140.6 (C_{qxilil}), 140.2 (C_{qxilil}), 138.7 (C4_{py}), 138.4 (ancha, CH_{xilil}), 137.9 (C3_{py}), 136.9 (2 C_{qxilil}), 136.6 (2 C_{qxilil}), 133.2 (d, ³*J*_{C-P} = 10.0, 6 *CH*_{PPh₃}), 130.8 (CH_{xili}), 129.8 (3 *CH*_{PPh₃}), 128.8 (CH_{xilil}), 128.6 (d, ⁴*J*_{C-P} = 9.0, 6 *CH*_{PPh₃}), 125.6 (CH_{imid}), 125.2 (CH_{imid}), 125.0 (CH_{imid}), 124.5 (CH_{xilil}), 124.4 (C3_{py}), 122.5 (2 CH_{xilil}), 121.9 (CH_{mid}), 59.3 (CH_{2-py}), 56.0 (CH_{2-py}), 21.4 (2 CH_{3xilil}), 21.4 (ancha, 2 CH_{3xilil}). **RMN de ³¹P{¹H}** (CD₂Cl₂, 202 MHz): δ

43.4. MS (ESI, DMSO/MeOH): m/z 840 ($[M-Cl]^+$, 100). Fragmentación del ion $m/z = 840$: 578 ($[M-Br-PPh_3]^+$, 100). HRMS (FAB): m/z 840.2350 $[M-Cl]^+$ (masa exacta calculada para $C_{48}H_{45}N_5OP^{102}Ru$).

Compuesto [Ru(Xilil-Im₂Py)(CO)HCl] (24d).**Síntesis.**

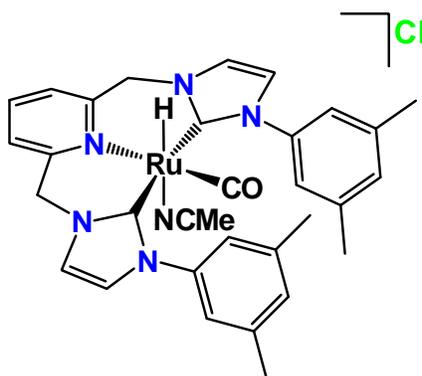
A una mezcla de 0.363 g (0.49 mmol) del complejo **22dCl** y 0.471 g (0.49 mmol) del complejo [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] en 15 mL de THF, se calienta a 60 °C durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción la suspensión resultante se filtra. Al sólido obtenido se le realiza una extracción con MeCN (3 × 5 mL), la solución es llevada a sequedad, continuando con el lavado del sólido obtenido con THF en frío (2 × 5 mL), las trazas de disolvente son evaporadas mediante presión reducida obteniendo 0.034 g (0.055 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al complejo **24d** con un rendimiento del 11% (debido a la baja solubilidad que presenta **24d** no fue posible la completa caracterización espectroscópica). **Peso molecular:** 613.06 g/mol. IR (nujol): ν (Ru-CO) 1934 cm⁻¹. **RMN** de ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz, J (Hz), 5 °C): δ 7.85 (t, 1H, ³ J_{H-H} = 7.7, H_{4py}), 7.70 (s, 2H, 2 CH_{xilil}), 7.62 (d, 1H, ² J_{H-H} = 15.5, $py-CHH$), 7.50 (d, 2H, ³ J_{H-H} = 7.6, 2 H_{3py}), 7.19 (s, 1H, H_{imid}), 7.14 (s, 1H, H_{imid}), 7.08 (m, 3H, 3 CH_{xilil}), 6.95 (m, 3H, CH_{xilil} , 2 H_{imid}), 5.31 (d, 1H, ² J_{H-H} = 14.1, $py-CHH$), 5.13 (d, 1H, ² J_{H-H} = 14.1, $py-CHH$), 4.89 (d, 1H, ² J_{H-H} = 14.7, $py-CHH$), 2.30 (s, 6H, 2 CH_{3xilil}), 2.27 (s, 6H, 2 CH_{3xilil}), -16.01 (s, 1H, RuH). MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): m/z 612 ([M-2H]⁺, 100). Fragmentación del ion m/z = 584: 578 ([M-2H-CO]⁺, 100). HRMS (FAB): m/z 578.1460 [M-HCl]⁺ (masa exacta calculada para C₃₀H₃₀N₅O¹⁰²Ru: 578.1494).

Por otra parte la solución de THF es evaporada a sequedad, a continuación, al sólido obtenido se le realiza una extracción con MeOH (2 x 5 mL). La solución resultante es llevada a sequedad, y el sólido obtenido es recristalizado de una mezcla MeOH/tolueno obteniendo 0.138 g (0.15 mmol) del complejo **23d-Cl** con un rendimiento del 33%.

Compuesto [Ru(Mesitil-Im₂Py)(CO)HCl] (24e).**Síntesis.**

A una mezcla de 0.200 g (0.26 mmol) del complejo **22eCl** y 0.250 g (0.26 mmol) del complejo [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] en 10 mL de CH₂Cl₂, se agita a temperatura ambiente durante 24 h. La suspensión resultante se filtra, descartando la fase sólida, la solución es llevada a sequedad, posteriormente el sólido obtenido se lava con tolueno (2 × 5 mL) y Et₂O (4 mL). A continuación se realiza una extracción con MeOH (2 × 5 mL), la solución obtenida es llevada a sequedad y el sólido resultante se recristaliza de una mezcla MeOH/tolueno, obteniendo 0.065 g (0.101 mmol) del complejo **24e** con un rendimiento del 39% (debido a la baja solubilidad que presenta **24e**, no fue posible su completa caracterización espectroscópica). **Peso molecular:** 641.11 g/mol. IR (nujol): ν (Ru-CO) 1932 cm⁻¹. **RMN de ¹H** (CD₂Cl₂, 500 MHz, J (Hz), 35 °C): δ 7.84 (t, 1H, ³ J_{H-H} = 7.6, H_{4py}), 7.49 (m, 3H, 2 H_{3py} , py- CHH), 7.20 (s, 2H, 2 H_{imid}), 6.93 (s, 1H, CH_{mes}), 6.88 (s, 1H, CH_{mes}), 6.85 (s, 2H, 2 CH_{mes}), 6.69 (s, 1H, H_{imid}), 6.68 (s, 1H, H_{imid}), 5.53 (m, 1H, py- CHH), 5.10 (d, 1H, ² J_{H-H} = 14.0, py- CHH), 4.83 (d, 1H, ² J_{H-H} = 14.5, py- CHH), 2.31, 2.28, 2.03, 1.87, 1.81 (s, 18H, 6 CH_{3mes}), -16.01 (s, 1H, RuH). MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): m/z 608 ([M+H-Cl]⁺, 100). Fragmentación del ion m/z = 608: 578 ([M-Cl-CO]⁺, 100). **Análisis elemental** calculado para C₃₂H₃₄CLN₅ORu: C, 59.9; H, 5.3; N, 10.9; **Exp:** C, 59.9; H, 5.3; N, 10.8.

Compuesto [RuH(Xilil-Im₂Py)(CO)(MeCN)][Cl] (25d-Cl).

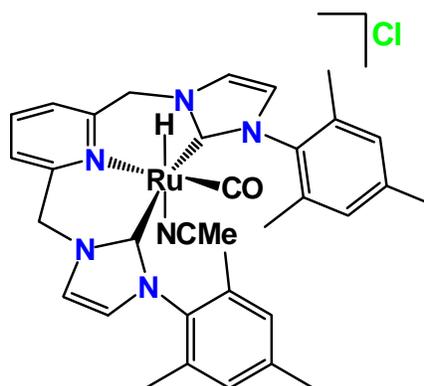


Síntesis.

Una suspensión de 0.015 g (0.024 mmol) del complejo **24d** en MeCN (3 mL) se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evapora a sequedad, obteniendo 0.015 g (0.022 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al complejo **25d-Cl** en un rendimiento del 94%. Debido a la baja solubilidad que presenta **25d-Cl** no fue posible la completa caracterización espectroscópica.

Peso molecular: 654.10 g/mol. IR (nujol): ν (Ru-CO) 1908 cm^{-1} . **RMN de ¹H** (CD₃CN, 500 MHz, J (Hz), -15 °C): δ 8.00 (t, 1H, ³ $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $H_{4_{\text{py}}}$), 7.70 (d, 1H, ³ $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $H_{3_{\text{py}}}$), 7.68 (d, 1H, ³ $J_{\text{H-H}} = 6.6$, $H_{3_{\text{py}}}$), 7.16 (s, 1H, H_{imid}), 7.09 (m, 8H, 6 CH_{xilil} , 2 H_{imid}), 7.06 (s, 1H, H_{imid}), 5.53 (d, 1H, ² $J_{\text{H-H}} = 15.6$, py- CHH), 5.47 (d, 1H, ² $J_{\text{H-H}} = 14.5$, py- CHH), 5.35 (d, 1H, ² $J_{\text{H-H}} = 16.2$, py- CHH), 5.32 (d, 1H, ² $J_{\text{H-H}} = 15.2$, py- CHH), 2.30 (s, 6H, 2 $\text{CH}_{3_{\text{xilil}}}$), 2.27 (s, 6H, 2 $\text{CH}_{3_{\text{xilil}}}$), -13.87 (s, 1H, RuH). HRMS (FAB): m/z 578.1460 [M-HCl-MeCN]⁺ (masa exacta calculada para C₃₀H₂₉N₅O¹⁰²Ru: 578.1494).

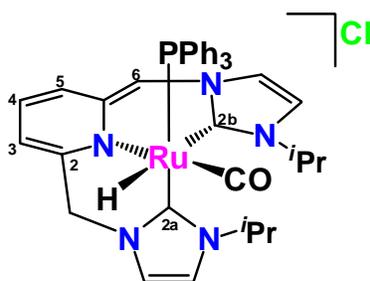
Compuesto [RuH(Mesitil-Im₂Py)(CO)(MeCN)] (25e-Cl).



Síntesis.

Una suspensión de 0.020 g (0.03 mmol) del complejo **24e** en MeCN (4 mL) se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción el disolvente se evapora a sequedad, obteniendo 0.021 g (0.03 mmol) de un sólido amarillo correspondiente al complejo **25e-Cl** en un rendimiento del 99%. **Peso molecular:** 682.15 g/mol. IR (nujol): ν (Ru-CO) 1932 cm^{-1} . **RMN de ¹H** (CD₃CN, 500 MHz, $J(\text{Hz})$): δ 7.97 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, $H_{4\text{py}}$), 7.71 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, 2 $H_{3\text{py}}$), 7.54 (s, 2H, 2 H_{imid}), 6.93 (s, 4H, 4 CH_{mes}), 6.88 (s, 2H, 2 H_{imid}), 5.55 (m, 2H, 2 py-CHH), 5.33 (m, 2H, 2 py-CHH), 2.29 (s, 6H, 2 $CH_{3\text{mes}}$), 1.88 (s, 12H, 4 $CH_{3\text{mes}}$), -14.33 (s, 1H, RuH). **RMN de ¹³C{¹H}** (CD₃CN, 126 MHz): 206.6 (CO), 190.1 (2 $C_{2\text{imid}}$), 159 (s, 2 $C_{2\text{py}}$), 140.4 ($C_{4\text{py}}$), 139.6 (C_{qmes}), 137.2 (3 C_{qmes}), 129.6 (2 $C_{3\text{py}}$), 129.3 (C_{qmes}), 129.1 (2 CH_{imid}), 125.9 (C_{qmes}), 125.4 (2 CH_{imid}), 124.3 (C_{qmes}), 123.4 (C_{qmes}), 123.0 (ancha, 4 CH_{mes}), 56.4 (ancha, 2 $CH_2\text{-py}$), 21.2 (2 $CH_{3\text{mes}}$), 18.5 (2 $CH_{3\text{mes}}$), 18.0 (2 $CH_{3\text{mes}}$). HRMS (FAB): m/z 606.1846 [M-Cl-MeCN]⁺ (masa exacta calculada para $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{O}^{102}\text{Ru}$: 606.1807).

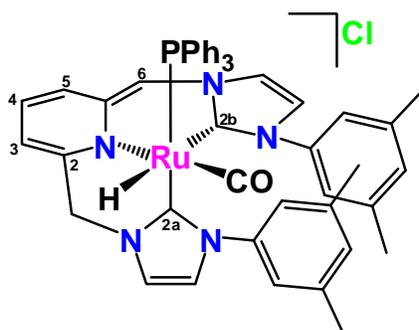
Compuesto 26a-Cl.



En un tubo de RMN, se coloca una suspensión del complejo **23a-Cl** (0.018 g, 0.024 mmol) en 0.7 mL de THF- d_8 a continuación se adicionan 0.003 g (0.027 mmol) de K^tBuO observándose la formación de una solución rojo oscuro. Debido a la baja estabilidad del producto fue imposible aislarlo y llevar a cabo la completa caracterización.

RMN de 1H (THF- d_8 , 500 MHz, $J(Hz)$): δ 7.41 (dd, 6H, $^3J_{H-P} = 8.0$, $^3J_{H-H} = 8.0$, 6 CH_{PPh_3}), 7.21 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 1.6$, H_{imid}), 7.10 (m, 10H, 9 CH_{PPh_3} , H_{imid}), 6.88 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 1.6$, H_{imid}), 6.72 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 1.6$, H_{imid}), 5.46 (dd, 1H, $^3J_{H-H} = 8.5$, $^3J_{H-H} = 5.5$, py- CHH + $H4$), 5.42 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 14.0$, py- CHH), 5.18 (h, 1H, $^3J_{H-H} = 6.5$, $CH(CH_3)_2$), 5.13 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 5.5$, $H3$), 5.04 (h, 1H, $^3J_{H-H} = 7.0$, $CH(CH_3)_2$), 4.77 (s, 1H, $H6$), 4.60 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 9.0$, $H5$), 4.43 (d, 1H, $^2J_{H-H} = 13.5$, py- CHH), 1.55 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{3ipr}), 1.39 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{3ipr}), 1.23 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 7.0$, CH_{3ipr}), 0.43 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 6.5$, CH_{3ipr}), -7.32 (d, 1H, $^2J_{H-P} = 23.0$, RuH). **RMN de $^{13}C\{^1H\}$** (THF- d_8 , 126 MHz, $J(Hz)$): δ 210.6 (d, $^2J_{C-P} = 14.0$, CO), 187.4 (d, $^2J_{C-P} = 96.0$, $C2a_{imid}$), 181.2 (d, $^2J_{C-P} = 9.0$, $C2b_{imid}$), 152.9 ($C2_{py}$), 148.1 ($C2_{py}$), 139.5 (d, $^1J_{C-P} = 36.0$, 3 C_{qPPh_3}), 134.8 (d, $^3J_{C-P} = 11.0$, 6 CH_{PPh_3}), 128.1 (3 CH_{PPh_3}), 128.0 (d, $^4J_{C-P} = 9.0$, 6 CH_{PPh_3}), 127.5 ($C3$), 121.8 (CH_{imid}), 119.0 (CH_{imid}), 116.4 (CH_{imid}), 115.1 (CH_{imid}), 114.3 ($C5$), 98.4 ($C4$), 93.8 ($C6$), 60.6 (py- CH_2), 51.4 (CH_{ipr}), 50.9 (CH_{ipr}), 24.4 (CH_{3ipr}), 24.1 (CH_{3ipr}), 23.7 (CH_{3ipr}), 22.6 (CH_{3ipr}). **RMN de $^{31}P\{^1H\}$** (THF- d_8 , 202 MHz): δ 47.9.

Compuesto 26d-Cl.



La formación del complejo **26d-Cl** fue llevada a cabo *in-situ* mediante el procedimiento descrito para **26a-Cl**.

RMN de ^1H (THF- d_8 , 400 MHz, $J(\text{Hz})$): δ 7.10-7.34 (m, 18H, H_{imid} , 15 CH_{PPh_3} , 2 CH_{xilil}), 6.91 (s, 1H, CH_{xilil}), 6.77 (s, 1H, H_{imid}), 6.73 (s, 1H, H_{imid}), 6.68 (s, 1H, H_{imid}), 6.60 (s, 1H, CH_{xilil}), 5.78 (s, 2H, 2 CH_{xilil}), 5.60 (m, 2H, py- CHH , H_4), 5.22 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$, H_3), 4.74 (s, 1H, H_6), 4.73 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$, H_5), 4.52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 13.6$, py- CHH), 2.06 (ancha m, 6H, 2 $\text{CH}_{3\text{xilil}}$), 1.98 (s, 6H, 2 $\text{CH}_{3\text{xilil}}$), -7.67 (d, 1H, $^2J_{\text{H-P}} = 23.0$, RuH). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** (THF- d_8 , 101 MHz, $J(\text{Hz})$): δ 210.1 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 13.0$, CO), 188.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 95.0$, $\text{C}_{2\text{imid}}$), 186.3 (ancha s, $\text{C}_{2\text{imid}}$), 153.4 ($\text{C}_{2\text{py}}$), 147.8 ($\text{C}_{2\text{py}}$), 142.6 (C_{qxilil}), 141.9 (C_{qxilil}), 139.5 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 34.0$, 3 C_{qPPh_3}), 137.4 (CH_{arom}), 134.8 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 11.0$, 6 CH_{PPh_3}), 130.4 (CH_{xilil}), 128.7 (3 CH_{PPh_3}), 128.0 (d, $^4J_{\text{C-P}} = 8.0$, 6 CH_{PPh_3}), 127.8 (CH_{xilil}), 124.7 (2 CH_{xilil}), 123.9 (CH_{xilil}), 123.8 (C3), 121.0 (CH_{xilil}), 118.9 (CH_{xilil}), 113.7 (C5), 98.7 (C4), 93.9 (C6), 61.2 ($\text{CH}_2\text{-py}$), 21.4 (ancha s, 2 $\text{CH}_{3\text{xilil}}$), 21.3 (2 $\text{CH}_{3\text{xilil}}$). **RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (THF- d_8 162 MHz): δ 46.8.

Procedimiento general para las reacciones de Hidrogenación catalítica.

Mediante el uso de caja de guantes, un reactor Fischer-Porter se coloca una solución del complejo **23**⁺ (1.2 mg, 1.4 μmol), K^tBuO (1.6 mg, 14.0 μmol) y la correspondiente imina (1.4 mmol) en 1.0 mL de 2-metiltetrahidrofurano. El reactor es purgado por triplicado con H₂, y finalmente presurizado a 5 bar, a continuación es llevado a un baño de aceite a 70 °C durante 6 h, terminado el tiempo de reacción el reactor es enfriado lentamente hasta temperatura ambiente y posteriormente despresurizado. La solución obtenida es evaporada y la conversión fue determinada mediante RMN de ¹H.

11 Conclusiones

11 Conclusiones.

1.- La reacción del complejo dimérico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ en presencia de benzoquinonas sustituidas, y el ligante Tpm^{Me_2} es general para la generación de nuevos compuestos de Ir(I) con una coordinación de tipo κ^2 para el ligante Tpm^{Me_2} y una coordinación $\eta^4:\pi^2$ para la benzoquinona.

2.- La adición de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ al complejo neutro $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-BQ})\text{Cl}]$, genera un complejo catiónico de Ir(I), mostrando el cambio de hapticidad para el ligante Tpm^{Me_2} de κ^2 a κ^3 .

3.- Los efectos estéricos del grupo R- de las benzoquinonas sustituidas y el cambio de hapticidad del ligante Tpm^{Me_2} promueven la formación de complejos novedosos de tipo iridaciclohexadienonas, mediante un proceso de descarbonilación de la benzoquinona.

4.- La reactividad del dímero $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ con benzoquinonas y el ligante Tpm^{Me_2} es análoga a la reactividad que presenta el ligante neutro Tpm^{Me_2} , observando para el ligante aniónico Tpm^{Me_2} una coordinación κ^3 y la descarbonilación de la benzoquinona.

5.- Los complejos neutros de $\text{Tpm}^{\text{Me}_2}\text{-Ir}$ -benzoquinona en presencia de fosfinas, muestran la sustitución del ligante Tpm^{Me_2} por dos grupos fosfinas, permaneciendo inalterada la benzoquinona coordinada, cuyos complejos presentan una simetría de pirámide de base trapezoidal.

6.- La adición de CO al complejo neutro $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-BQ})\text{Cl}]$ genera una reacción de desproporción, mediante la salida de los ligantes Tpm^{Me_2} y benzoquinona.

7.- La adición de HBF_4 al complejo neutro $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(2,3,5,6\text{-}\eta\text{-}1,4\text{-BQ})\text{Cl}]$ genera las especies mono- y di-protonada, mostrando un comportamiento semejante al reportado en la literatura; sin embargo en este caso el equilibrio se ve favorecido hacia la especie di-protonada $[\kappa^2\text{-Tpm}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(1\text{-}6\text{-}\eta\text{-HQ})\text{Cl}][\text{BF}_4]_2$ a diferencia de lo informado.

8.- Fue posible obtener complejos de tipo iridafenol mediante la protonación en medio ácido de las iridaciclohexadienonas; las especies aromáticas obtenidas se favorecen cuando el iridaciclo se encuentra sustituido.

9.- La reactividad del complejo dimérico $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ y el ligante Tpm^{Me_2} con sustratos alquénlicos conduce a la formación de nuevos complejos neutros de Ir(I), análogos a los derivados de benzoquinona y que, en presencia de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, se lleva a cabo el proceso de descarbonilación por parte de las heterociclopentendionas.

10.- Se sintetizaron y caracterizaron nuevos complejos de rutenio que incorporan ligantes CNC, obteniendo especies catiónicas Ru-CNC, cuya coordinación de tipo facial no había sido observada en complejos análogos.

11.- La coordinación de tipo facial o meridional de los ligantes CNC en los complejos de rutenio sintetizados muestran que el efecto estérico del sustituyente R en los anillos de imidazol dirigen el tipo de coordinación, favoreciéndose una coordinación de tipo *fac* para los menos voluminosos.

12.- Los complejos del tipo *mer*-Ru-CNC son capaces de reaccionar en presencia de disolventes coordinantes dando como resultado la formación de especies catiónicas.

13.- El fragmento picolil/piridínico en los complejos de Ru-CNC en presencia de una base fuerte genera la desprotonación de unos de los brazos metilénicos dando como resultado la desaromatización del fragmento piridínico.

14.- Fue posible proponer un posible mecanismo de reacción en procesos de hidrogenación de cetonas e iminas, mediante la utilización de complejos de Ru-CNC.

12 Bibliografía

12 Bibliografía.

- 1) a) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943.; b) Adams, J. C.; Connelly, G. N.; Emslie, H. J. D.; Hayward, D. O.; Manson, T.; Orper G. A.; Rieger, H. P. *Dalton Trans.* **2003**, 2835.
- 2) Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P. J.; Ruiz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 860.
- 3) Padilla-Martínez, I. I.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; Monge, A.; Ruiz, C. *Organometallics* **2002**, 21, 93.
- 4) Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Rey, L.; Ruiz, C.; Carmona, E. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4538.
- 5) Morales-Morales, D.; Jensen, C. M.; Eds. *The Chemistry of Pincer Compounds*; Elsevier, **2007**.
- 6) Van der Vlugt, J. I.; Reek, J. N. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8832.
- 7) Gunanathan, C.; Shimon, J. W. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3146.
- 8) Gibson, H. D.; Pariya, C.; Mashuta, S. M. *Organometallics* **2004**, 23, 2510.
- 9) Zhang, J.; Gandelman, M.; Shimon, J. W. L.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *Organometallics* **2004**, 23, 4026.
- 10) Nolan, S. P.; Ed. *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH, **2006**.
- 11) Pugh, D.; Danopoulos, A. A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 610.
- 12) a) Wong, C-. Y.; Lai, L-. M.; Pat, P-. K.; Chung L-. H. *Organometallics* **2010**, 29, 2533.; b) Kuroda, J.; Inamoto, K.; Hiroya, K.; Doi, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2251.; c) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239.
- 13) Underwood, H. W.; Walsh, W. L. *Organic Syntheses, Coll. Vol. 2*, **1943**, p.553, Vol. 16, **1936**, p.73.
- 14) Lenaz, G. *Conenzyme Q: Biochemistry, Bioenergetics and Clinical Applications of Ubiquinone*, John Wiley and Sons, NewYork, 1985.
- 15) a) Batenko, N. G.; Karlivans, G.; Valters, R. *Chem. Het. Comp.* **2005**, 41, 691.; b) Lenaz, G.; Genova, M. L. *Encyclopedia Biol. Chem.* **2004**, 3, 621.; c) Aguilar-Martinez, M.; Macias-Ruvalcaba, N. A.; Bautista-Martinez, J. A.; Gomez, M.; Gonzalez, F. J.; Gonzalez, I. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 1721.

- 16) a) Ballesteros, P.; Claramunt, M. R.; Escolástico, C.; Santa-Maria, D. M.; Elguero, J. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1873.; b) Katritzky, R. A.; Fedoseyenko, D.; Mohapatra, P. P.; Steel, J. P. *Synthesis* **2008**, *5*, 777.
- 17) a) Vazquez, C.; Calabrese, J. C.; Dixon, D. A.; Miller, J. S. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 65.; b) Neilands, O. *Fizikas un Tehnisko Zinatnu Serija* **1981**, 63.
- 18) Miyashita, K.; Imanishi, T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4515.
- 19) Barrero, A. F.; Alvarez-Manzaneda, E. J.; MarHerrador, M.; Chahboun, R.; Galera, P. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 2325.
- 20) Loya, S.; Tal, R.; Kashman, R. Y.; Hizi, A. *Antimicrob. Agents Chemother.* **1990**, *34*, 2009.
- 21) Bourguet-Kondraki, M. L.; Longeon, A.; Morel, E.; Guyot, M. *Int. J. Immunopharmac.* **1991**, *13*, 393.
- 22) Farzaliev, V. M.; Allakhverdiev, M. A.; Shamkhalova, S. A.; Rzaeva, I. A. *Russian J. Appl. Chem.* **2004**, *77*, 783.
- 23) Parvez, M.; Mesher, S. T.; Clark, P. D. *Acta. Cryst.* **2000**, *C56*, 574.
- 24) Adams, R. D.; Miao, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8414.
- 25) Katritzky, A. R.; Odens, H. H.; Voronkov, M. V.; Rostek, C. J.; Maender, O. W. *Rubber Chem. Tech.* **2001**, *74*, 915.
- 26) Carreño, C. M.; Ruano, G. L. J.; Toledo, A. M. *Chem Eur. J.* **2000**, *6*, 288.
- 27) Paneque, M.; Sirol, S.; Trujillo, M.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M. A. Carmona, E. *Angew Chem Int ed.* **2000**, *39*, 218.
- 28) Keyes, M. C.; Young, V. G.; Tolman, W. B. *Organometallics* **1996**, *15*, 4133.
- 29) a) Kläui, W.; Berghahn, M.; Rhünwald, G.; Lang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2464.; b) Reger, D. L.; Little, C. A.; Rheingold, A. L.; Lam, M.; Concolino, T.; Monhan, A.; Long, G. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4674.; c) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *2*, 5118. d) Julio, S.; del Mazo, J.; Ávila, L.; Elguero, J. *Org. Prep. Proced. Int.* **1984**, *16*, 299.; e) Reger, D. L.; Collins, J. E.; Myers, S. M.; Reingold, A. L.; Liable-Sands, L. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4904.; f) Reger, D. L.; Collins, J. E.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3235.
- 30) a) Cenini, S.; Ugo, R.; La Monica, G. *J. Chem. Soc.* **1971**, (A) 416.; b) Vagg, s. R. *Acta Crys.* **1977**, *B33*, 3708, 3712.; c) Chetcuti, J. M.; Herbert, A. J.; Howard, K. A. J.; Pfeffer, M.; Spencer, L. J.; Stone, A. G. F.; Woodward, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 284.

- 31) Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 3.
- 32) Schrock, R. R. *J. Chem. Soc., Dalton trans.* **2001**, 2541.
- 33) a) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39.; b) Arduengo, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913.; c) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- 34) Arduengo, J. A.; Hartrow, L. R.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 363.
- 35) Barnard, J. P.; Baker, V. M.; Berns-Price, J. S.; Day, A. D. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1642.
- 36) a) Polly, L. A. *Heteroatom Chemistry* **2002**, 13, 534.; b) Lin, J. B. I.; Vasam, S. C. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.
- 37) Moulton, J. C.; Shaw, L. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
- 38) Lappert, F. M.; *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.
- 39) Morales, M. D. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **2004**, 48, 338.
- 40) Sternberg, W.; H.; Markby, R.; Wender, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1009.
- 41) a) Uchtman, A. V.; Dhal, F. L. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 40, 403.; b) Schrauzer, G. N.; Dewhirst, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3265.; c) Aleksandrov, G. G.; Struchkov, T. Yu.; Khandkarova, V. S.; Gubin, S. P. *J. Organomet. Chem.* **1970**, 25, 243.; d) Bodner, M. G.; Englemann, R. T. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 88, 391.
- 42) Valderrama, M.; Scotti, M.; Ganz, R.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Foces, F. C.; Cano, F. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 97.
- 43) Fairhurst, G.; White, C. *J. Organomet. Chem.* **1978**, 160, C17.
- 44) Chetcuti, J. M.; Howard, A. K. J.; Pfeffer, M.; Spencer, L. J.; Stone, A. G. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 276.
- 45) Grennberg, H.; Gogoll, A.; Bäckvall, E.-J. *Organometallics* **1993**, 12, 1790.
- 46) Klein, A. R.; Elsevier, J. C.; Hartl, F. *Organometallics* **1997**, 16, 1284.
- 47) Sun, S.; Carpenter, B. G.; Sweigart, A. D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 512, 257.
- 48) Oh, M.; Carpenter, B. G.; Sweigart, D. A. *Organometallics* **2002**, 21, 1290.
- 49) a) Bras, L. J.; Amouri, H.; Vaissermann, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 483.; b) Bras, L. J.; Amouri, H. *Organometallics* **1998**, 17, 1116.; c) Moussa, J.; Duahayon, G. C.; Herson, P.; Amouri, H.; Rager, N. M.; Jutand, A. *Organometallics* **2004**, 23, 6231.
- 50) Moussa, J.; Rager, N. M.; Chamoreau, M. L.; Ricard, L.; Amouri, H. *Organometallics* **2009**, 28, 397.

- 51) Moussa, J.; Lev, A. D.; Boubekeur, K.; Rager, N. M.; Amouri, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3854.
- 52) Reingold, A. J.; son, U. S.; Kim, B. S.; Dullaghan, A. C.; Oh, M.; Frake, C. P.; Carpenter, B. G.; Sweigart, A. D. *Dalton Trans.* **2006**, 2385.
- 53) Moussa, J.; Amouri, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1372.
- 54) a) Son, U. S.; Kim, B. S.; Reingold, A. J.; Carpenter, B. G.; Sweigart, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12238.; b) Trenkle, C. W.; Barkin, L. J.; Son, U. S.; Sweigart, A. D. *Organometallics* **2006**, 25, 3548.; c) Kim, B. S.; Cai, C.; Faust, D. M.; Trenkle, C. W.; Sweigart, A. D. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 692, 52.
- 55) Cocivera, M.; Ferguson, g.; Kaitner, B.; Lator, J. F.; O'Sullivan, J. D.; Parvez, M.; Ruhl, B. *Organometallics* **1982**, 1, 1132.
- 56) Blasberg, F.; Bolte, M.; Lerner, W.- H.-; Wagner, M. *Organometallics* **2012**, 31, 3213.
- 57) Aromaticity, volumen especial monográfico, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1115.
- 58) a) Bleeke, R. J.; *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1205.; b) Bleeke, R. J.; Behm, R.; Xie, F.- Y.-; Chiang, Y. M.; Robinson, D. K.; Beatty, M. A. *Organometallics* **1997**, 16, 606.; c) Bleeke, R. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1035.; d) Hung, Y.; W.; Zhu, J.; Wen, B. T.; Yu, P. K.; Sung, Y. H. H.; Williams, D. I.; Lin, Z.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13742.; e) Bleeke, R. J.; Bass, A. L.; Xie, F.- Y.-; Chiang, Y. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4213.; f) Bleeke, R. J.; Xie, F.- Y.-; Bass, L.; Chiang, Y. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4703.; g) Gong, L.; He, G.; Zhang, H.; Wang, H.; Wen, B. T.; Xia, H. *Organometallics* **2008**, 27, 309.; h) Paneque, M.; Poveda, L. M.; Rendon, N.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2711.; i) Paneque, M.; Poveda, L. M.; Rendón, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 19.
- 59) Elliott, G. P.; Roper, W. R.; Waters, J. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 811.
- 60) Bleeke, J. R.; Xie, Y. F.; Peng, . J.; Chiang, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4118.
- 61) Bleeke, R. J.; Robert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8503.
- 62) a) Organic Syntheses, **1973**, 5, 944.; b) Organic Syntheses, **1961**, 41, 93.; c) Roderick, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1710.
- 63) Itoh, K.; Ueda, F.; Hirai, K.; Ishii, Y. *Chem. Lett.* **1977**, 877.
- 64) McGuinness, S. D.; Cavell, J. K. *Organometallics* **1999**, 18, 1596.

- 65) a) Herrmann, W. A.; Cornils, B. E. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; VCH: Weinheim, Germany, **1996**; Vol. 1.; b) Herrmann, W. A.; Cornils, B. E. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; VCH: Weinheim, Germany, **1996**; Vol. 2.
- 66) Palusiak, M.; Rudolf, B.; Zakrzewski, J.; Pfitzner, A.; Zabel, M.; Grabowski, J. *S. J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3232.
- 67) Lai, C.-H.; Cheng, C.-H. *Organometallics* **1993**, 12, 3561.
- 68) Ura, Y.; Utsumi, T.; Tsujita, H.; Wada, K.; Kondo, T.; Mitsudo, T. *Organometallics* **2006**, 25, 2934.
- 69) Lo, K. K.; Hui, K.-W.; Ng, C.-D.; Cheung, K.-K. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 40.
- 70) Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Motherwell, B. W. *Chem. Commun.* **2002**, 1376.
- 71) Poyatos, M.; Mata, J. A.; Falomir, E.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Organometallics* **2003**, 22, 1110.
- 72) Ling, P.; Lee, H. M. *Organometallics* **2005**, 24, 1692.
- 73) Del Pozo, C.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *Organometallics* **2011**, 30, 2180.
- 74) Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354.
- 75) Aleksandrov, G. G.; Struchkov, Y. T. *J. Struct. Chem.* **1969**, 10, 672.
- 76) Wiley, J. S.; Oldham, W. J.; Heinekey, D. M. *Organometallics* **2000**, 19, 1670.
- 77) Son, S.-U.; Reingold, J. A.; Kim, S.-B.; Carpenter, G. B.; Sweigart, D. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 7710.
- 78) Slugovc, C.; Padilla-Martinez, I.; Sirol, S.; Carmona, E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 129.
- 79) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *International Tables for Crystallography*; Wilkinson, C. A. J. C., Vol. Ed.; The International Union Of Crystallography; Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, **1992**; p 685.
- 80) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1985**, 171.
- 81) Holmes, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3745.
- 82) Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Santos, L. L.; Álvarez, E.; Salazar, V.; Mereiter, K.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, 26, 3403.
- 83) Klumer, A. M.; Elsevier, C. J.; Bühl, M.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3501.

- 84) a) Bleeke, R. J.; New, R. P.; Blanchard, M. B. J.; Haile, T.; Beatty, M. A. *Organometallics*, **1995**, 14, 5127.; b) Padilla, R.; Salazar, V.; Paneque, M.; Alvarado, R. G. J.; Tamariz, J.; Pacheco, C. H.; Vattier, F. *Organometallics*, **2010**, 29, 2835.; c) Alvarado, Y.; Daff, J. P.; Perez, J. P.; Poveda, L. M.; Sanchez, -D. R.; Carmona, E. *Organometallics* **1996**, 15, 2192.; d) Lin, Y.; Xu, H.; Gong, L.; Wen, B. T.; He, M. X.; Xia, H. *Organometallics* **2010**, 29, 2904.
- 85) a) Schneider, S. K. Schwarz, J.; Frey, G. D.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4560.; b) Nielsen, D. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1855.; c) Donopoulos, A. A.; Tulloch, A. A. D.; Winston, S.; Eastham, G.; Hursthouse, M. B. *Dalton Trans.* **2003**, 1009.; d) Gründemann, S.; Albrecht, M.; Loch, J. A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2001**, 20, 5485.; e) Simons, R. S.; Custer, P.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J. *Organometallics* **2003**, 22, 1979.; f) Nielsen, D. J.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 327, 116.
- 86) a) Lin, I. J. B.; Wang, H. M. J. *Organometallics* **1998**, 17, 972.; b) Garrison J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978.
- 87) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Tizzard, G. J.; Coles, s. J.; Hursthouse, M. B.; Hay-Motherwell, R. S.; Motherwell, W. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1270.
- 88) Kersten, J. L.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H.; Casey, C. P. *Angew. Chem.* **1992**, 31, 1341.
- 89) Zhang, J.; Balaraman, E.; Leitius, G.; Milstein, D. *Organometallics* **2011**, 30, 5716.
- 90) Miecznikowski, J. R.; Gründemann, S.; Albrecht, M.; Mégret, C.; Clot, E.; Faller, J. w.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Dalton Trans.* **2003**, 831.
- 91) a) Sun, Y.; Koehler, C.; Tan, R.; Annibale, V. T.; Song, D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8349.; b) Fogler, E.; Balaraman, E.; Ben-David, Y.; Leitius, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2011**, 30, 3826.
- 92) a) Wang, C.; Villa-Marcos, B.; Xiao, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9773.; b) Maire, P.; Büttner, T.; Breher, F.; Le Floch, P.; Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6318.; c) Fleury-Brégeot, N.; de la Fuente, V.; Castellón, S.; Claver, C. *ChemCatChem* **2011**, 2, 1346.
- 93) a) Yang, X. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12836; b) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 588.
- 94) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 19.

- 95) Ahmad, N.; Levinson, J. J.; Robinson, S. D.; Uttley, M. F.; Wonchoba, E. R.; Parshall, G. W. *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 45.
- 96) a) Starikova, O. V.; Dolgushin, G. V.; Larina, L. I.; Komarova, T. N.; Lopyrev, V. A. *ARKIVOK* **2003**, XIII, 119.; b) Starikova, O. V.; Dolgushin, G. V.; Larina, L. I.; Ushakov, P. E.; Komarova, T. N.; Lopyrev, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 1467.; c) Perry, M. C.; Cui, X.; Powell, M. T.; Hou, D. R.; Reibenspies, J. H.; Burgess, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 113.
- 97) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found Crystallogr.* **2008**, 64, 112.
- 98) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837.
- 99) SHELXTL; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, **2004**.
- 100) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, 39, 453.
- 101) Inamoto, K.; Kuroda, J.; Kwon, E.; Hiroya, K.; Doi, T. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 389.

13 Apéndice

En este Apéndice se recopilan los datos cristalográficos y una colección de distancias y ángulos de enlace seleccionados, en forma de Tablas numeradas consecutivamente desde **A1** a **A36**, para cada uno de los compuestos reportados en el presente trabajo, caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal (**1a**, **1b**, **2a-BF₄**, **3a-BF₄**, **3b-BF₄**, **4**, **6**, **7**, **8**, **9**, **C**, **10-[Ir(CO)₂Cl₂]**, **14**, **15**, **18**, **22aBr**, **22dCl**, **23a-Cl**, **24e**).

Compuesto	1a
Formula	C ₂₂ H ₂₆ N ₆ O ₂ ClIr·0.5H ₂ O
PM (g/mol)	643.14
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.43x0.31x0.24
Temperatura (K)	100
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
<i>a</i> , Å	24.528(5)
<i>b</i> , Å	8.961(9)
<i>c</i> , Å	20.7442(18)
α , (°)	90
β , (°)	100.603(16)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	4482(5)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.906
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.113
F(000)	2520
Intervalo de 2 θ (°)	1.69-28.32
Reflexiones colectadas/ únicas	18753/5279
<i>R</i> (int)	0.03
Datos/Restricciones/Parámetros	5279/0/299
GOF (todos los datos)	1.13
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.030
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.069

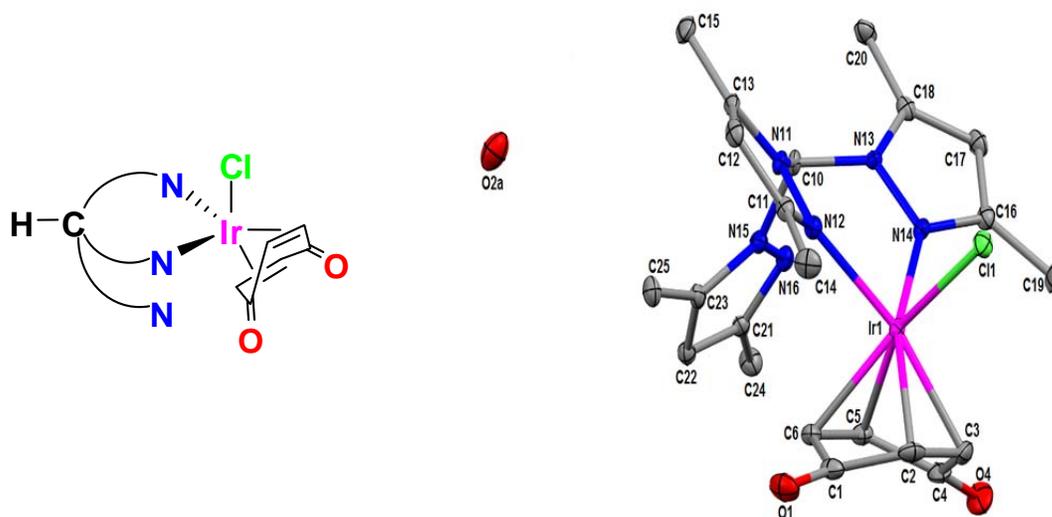


Tabla A1. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 1a.

Ir1-C2	2.132(4)	Ir1-C3	2.129(4)	Ir1-C5	2.186(4)
Ir1-C6	2.178(5)	Ir1-N12	2.151(4)	Ir1-N14	2.139(4)
Ir1-Cl1	2.364(3)	C1-O1	1.236(5)	C4-O4	1.232(5)
C2-C3	1.445(6)	C5-C6	1.401(6)	C1-C2	1.439(6)

Tabla A2. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 1a.

N12-Ir1-N14	83.7(1)	N12-Ir1-Cl1	86.9(1)	N14-Ir1-Cl1	87.1(1)
C2-Ir1-C3	39.6(1)	C2-Ir1-C5	80.1(1)	C2-Ir1-C6	66.7(1)
C3-Ir1-C5	66.5(1)	C3-Ir1-C6	79.3(1)	C5-Ir1-C6	37.4(2)
N12-Ir1-C2	119.3(1)	N12-Ir1-C3	159.0(1)	N12-Ir1-C5	116.5(1)
N12-Ir1-C6	91.8(1)	N14-Ir1-C2	156.8(1)	N14-Ir1-C3	117.3(1)
N14-Ir1-C5	91.7(1)	N14-Ir1-C6	118.2(1)	Cl1-Ir1-C5	156.2(1)
Cl1-Ir1-C6	154.4(1)	Cl1-Ir1-C2	91.7(1)	Cl1-Ir1-C3	92.9(1)

Compuesto	1b
Formula	C ₂₂ H ₂₅ N ₆ O ₂ Cl ₂ Ir
PM (g/mol)	668.58
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.39x0.22x0.16
Temperatura (K)	100
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	10.397(3)
<i>b</i> , Å	14.598(4)
<i>c</i> , Å	15.550(4)
α , (°)	90
β , (°)	90.937(5)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2359.8(11)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.882
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.917
F(000)	1304
Intervalo de 2 θ (°)	1.91-25.00
Reflexiones colectadas/ únicas	22105/4172
<i>R</i> (int)	0.06
Datos/Restricciones/Parámetros	4172/12/304
GOF (todos los datos)	1.56
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.080
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.016

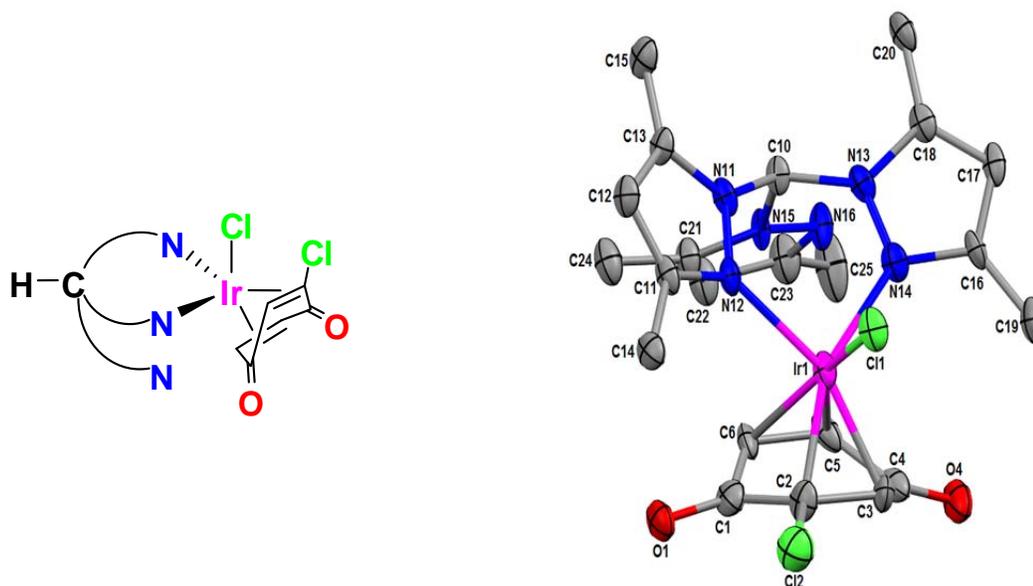


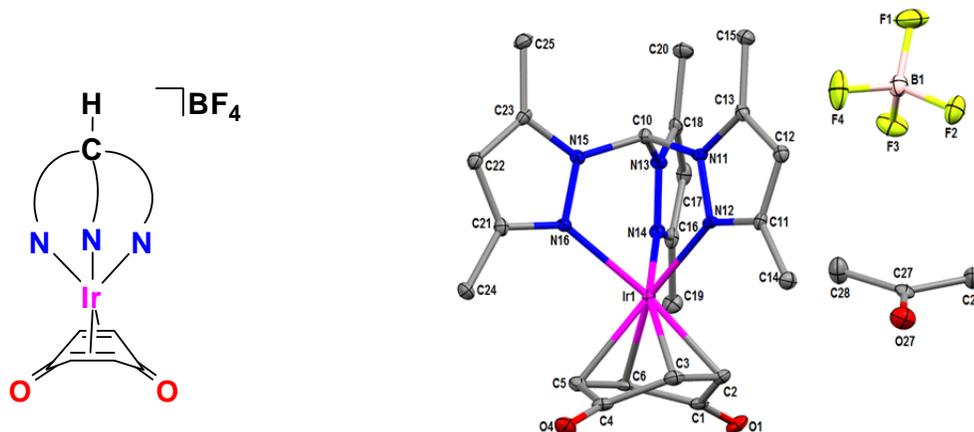
Tabla A3. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 1b

Ir1-C2	2.093(14)	Ir1-C3	2.101(12)	Ir1-C5	2.168(12)
Ir1-C6	2.159(12)	Ir1-N12	2.120(9)	Ir1-N14	2.118(9)
Ir1-Cl1	2.338(3)	C1-O1	1.237(15)	C4-O4	1.228(14)
C2-C3	1.432(17)	C5-C6	1.414(16)	C1-C2	1.436(19)

Tabla A4. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 1b

N12-Ir1-N14	85.2(4)	N12-Ir1-Cl1	86.5(2)	N14-Ir1-Cl1	84.9(3)
C2-Ir1-C3	39.9(5)	C2-Ir1-C5	80.1(5)	C2-Ir1-C6	66.4(5)
C3-Ir1-C5	65.7(5)	C3-Ir1-C6	78.8(5)	C5-Ir1-C6	38.1(4)
N12-Ir1-C2	118.7(4)	N12-Ir1-C3	158.5(4)	N12-Ir1-C5	115.6(4)
N12-Ir1-C6	90.3(4)	N14-Ir1-C2	156.0(4)	N14-Ir1-C3	116.2(4)
N14-Ir1-C5	91.8(4)	N14-Ir1-C6	119.2(4)	Cl1-Ir1-C5	157.4(3)
Cl1-Ir1-C6	155.4(3)	Cl1-Ir1-C2	93.9(4)	Cl1-Ir1-C3	95.8(3)

Compuesto	2a-BF ₄
Formula	C ₂₂ H ₂₆ N ₆ O ₂ IrBF ₄ ·C ₃ H ₆ O
PM (g/mol)	743.58
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.30x0.25x0.20
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	8.0787(16)
<i>b</i> , Å	18.408(4)
<i>c</i> , Å	18.370(5)
α , (°)	90
β , (°)	103.67(3)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2654.5(11)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.861
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.099
F(000)	1464
Intervalo de 2 θ (°)	1.59-28.28
Reflexiones colectadas/ únicas	30382/6365
<i>R</i> (int)	0.04
Datos/Restricciones/Parámetros	6365/0/369
GOF (todos los datos)	1.17
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.030
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.072

**Tabla A5. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 2a-BF₄**

Ir1-N12	2.116(3)	Ir1...Cg(C2,C3)	2.002(3)
Ir1-N14	2.224(3)	Ir1...Cg(C5,C6)	2.083(3)
Ir1-N16	2.185(3)	C2-C3	1.443(5)
C1-O1	1.226(4)	C5-C6	1.405(5)
C4-O4	1.225(4)	Ir1-C6	2.200(3)
Ir1-C2	2.120(3)	Ir1-C3	2.135(4)
Ir1-C5	2.196(3)	C1-C2	1.473(5)

Tabla A6. Ángulos de enlace (°) seleccionados para 2a-BF₄

N12-Ir1-N14	86.6(1)	N12-Ir1-N16	82.7(1)	N14-Ir1-N16	81.3(1)
C2-Ir1-C3	39.7(1)	C2-Ir1-C5	80.2(1)	C2-Ir1-C6	66.8(1)
C3-Ir1-C5	66.5(1)	C3-Ir1-C6	79.0(1)	C5-Ir1-C6	37.3(1)
N12-Ir1-C2	95.9(1)	N12-Ir1-C3	96.0(1)	N12-Ir1-C5	156.9(1)
N12-Ir1-C6	158.4(1)	N14-Ir1-C2	117.4(1)	N14-Ir1-C3	157.0(1)
N14-Ir1-C5	115.5(1)	N14-Ir1-C6	90.2(1)	N16-Ir1-C5	93.7(1)
N16-Ir1-C6	117.9(1)	N16-Ir1-C2	161.2(1)	N16-Ir1-C3	121.7(1)

Compuesto	3a-BF ₄
Formula	C ₂₂ H ₂₆ N ₆ O ₂ IrBF ₄
PM (g/mol)	685.50
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.34x0.33x0.29
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	13.2576(13)
<i>b</i> , Å	16.4493(15)
<i>c</i> , Å	12.3457(11)
α , (°)	90
β , (°)	115.980(1)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2420.3(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.881
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.881
F(000)	1336
Intervalo de 2 θ (°)	1.71-25.00
Reflexiones colectadas/ únicas	22639/4264
<i>R</i> (int)	0.05
Datos/Restricciones/Parámetros	4264/0/331
GOF (todos los datos)	0.96
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.044
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.067

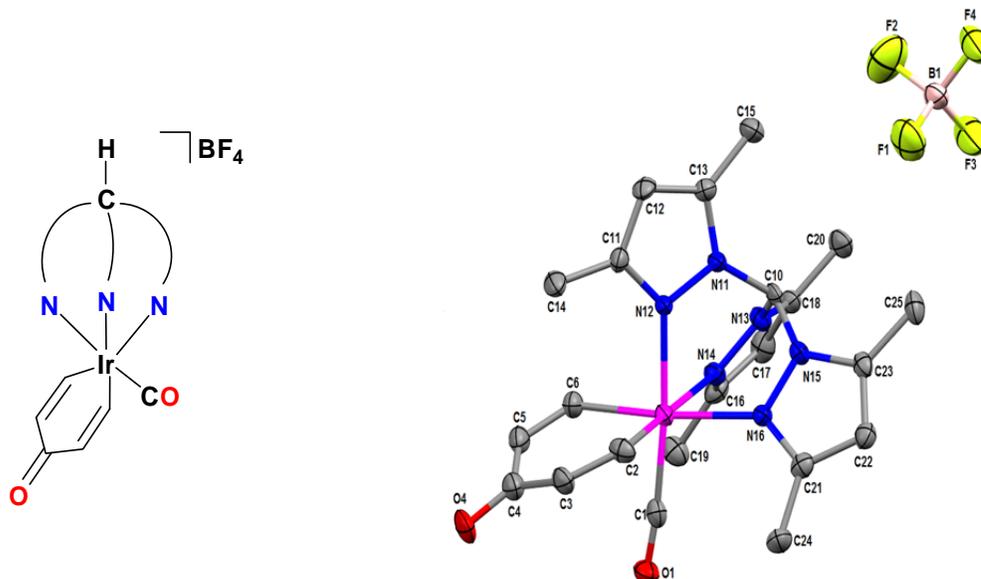


Tabla A7. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 3a-BF₄.

Ir1-N12	2.106(3)	Ir1-N16	2.149(4)	C4-C5	1.479(9)
Ir1-N14	2.165(4)	Ir1-C1	1.869(6)	C5-C6	1.326(8)
Ir1-C2	2.028(5)	Ir1-C6	2.037(7)	C4-O4	1.234(7)
C3-C4	1.468(10)	C2-C3	1.334(8)	C1-O1	1.119(7)

Tabla A8. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 3a-BF₄.

N12-Ir1-N14	85.77(13)	N12-Ir1-C6	91.74(18)	N14-Ir1-N16	81.11(15)
N12-Ir1-N16	84.07(14)	N14-Ir1-C2	175.9(2)	N16-Ir1-C2	95.1(2)
N12-Ir1-C2	92.13(17)	N14-Ir1-C6	95.1(2)	N14-Ir1-C1	98.7(2)
C2-Ir1-C6	88.5(3)	N16-Ir1-C6	174.54(18)	N12-Ir1-C1	174.4(2)
C3-C4-C5	118.9(5)	Ir1-C1-O1	173.6(5)	C6-Ir1-C1	84.5(2)
N16-Ir1-C1	99.9(2)	C3-C4-C5	118.9(5)	C2-C3-C4	126.3(6)

Compuesto	3b-BF₄
Formula	C ₂₂ H ₂₃ N ₆ O ₂ ClIr BF ₄
PM (g/mol)	717.94
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.20x0.18x0.16
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	12.506(3)
<i>b</i> , Å	12.352(3)
<i>c</i> , Å	16.629(3)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2568.69(9)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.856
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.363
F(000)	1392
Intervalo de 2θ (°)	2.04-27.46
Reflexiones colectadas/ únicas	15566/3035
<i>R</i> (int)	0.07
Datos/Restricciones/Parámetros	3035/0/187
GOF (todos los datos)	1.12
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.041
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.103

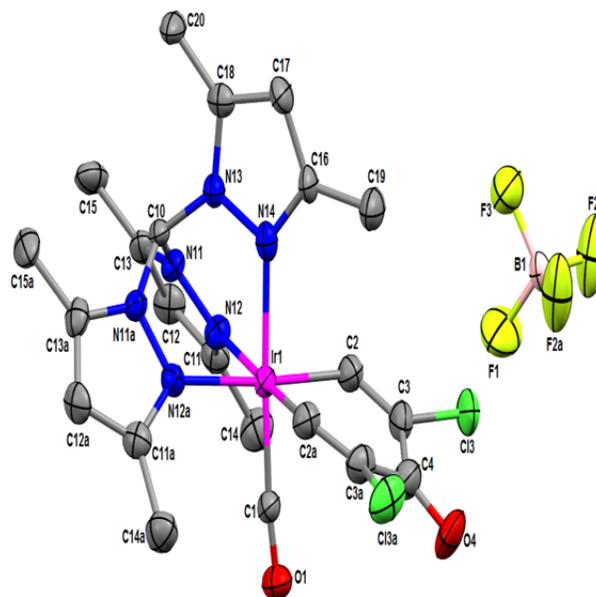
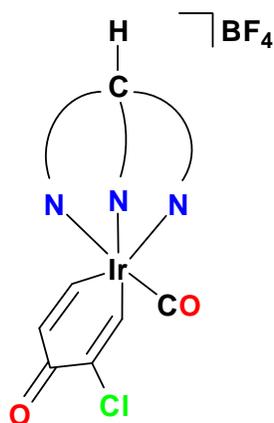


Tabla A9. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 3b-BF₄

Ir1-N12	2.154(6)	C1-O1	1.127(12)
Ir1-N14	2.106(10)	C4-O4	1.226(14)
Ir1-C1	1.870(12)	C3-C13	1.679(9)
Ir1-C2	2.017(8)	C2-C3	1.329(12)
C3-C4	1.509(11)		

Tabla A10. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 3b-BF₄

Ir1-C1-O1	173.2(10)	N12-Ir1-N14	84.3(3)
N12-Ir1-C2	93.8(3)	N12-Ir1-C2a	175.7(3)
C2-Ir1-C2a	88.8(5)	N14-Ir1-C2	92.2(3)
C3-C4-C3a	117.8(10)	N14-Ir1-C1	176.5(4)
N12-Ir1-C1	98.4(3)	Ir1-C2-C3	126.8(7)
C2-C3-C4	125.1(9)	C2-Ir1-C1	85.3(3)

Compuesto	4
Formula	C ₂₁ H ₂₆ N ₆ O ₂ BIr
PM (g/mol)	597.49
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.20x0.18x0.16
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Cubico
Grupo espacial	<i>Cmc2₁</i>
<i>a</i> , Å	14.059(3)
<i>b</i> , Å	18.974(4)
<i>c</i> , Å	7.9080(16)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2109.5(7)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.881
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.361
F(000)	1168
Intervalo de 2 θ (°)	0.363-0.430
Reflexiones colectadas/ únicas	12932/1904
<i>R</i> (int)	0.04
Datos/Restricciones/Parámetros	1904/76/196
GOF (todos los datos)	1.058
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.040
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.064

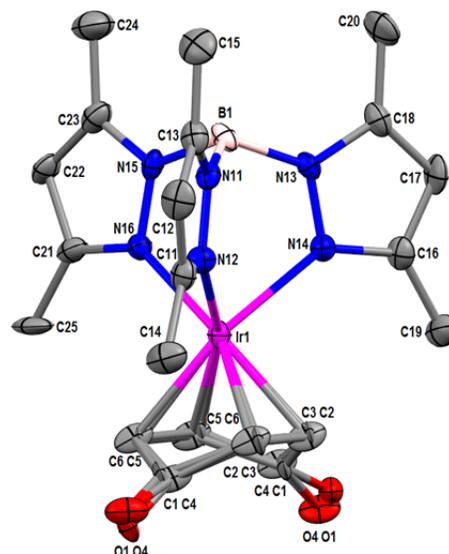
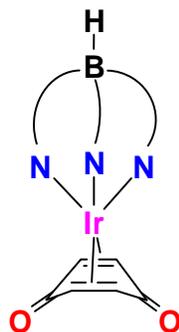


Tabla A11. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 4

Ir1-N12	2.104(9)	Ir1-N14	2.207(7)	Ir1-C2	2.161(8)
Ir1-C3	2.159(8)	Ir1-C5	2.159(8)	Ir1-C6	2.159(8)
C1-C2	1.64(5)	C2-C3	1.34(3)	C1-O1	1.22(6)
C4-O4	1.24(7)				

Tabla A12. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 4

N12-Ir1-N14	85.1(2)	N12-Ir1-C5	96.5(11)	N12-Ir1-C6	96.6(12)
N12-Ir1-C2	159.6(9)	N12-Ir1-C3	156.5(13)	N12-Ir1-C5	96.5(11)
C2-Ir1-C3	36.0(9)	C5-Ir1-C6	40.3(9)	C3-C4-C5	108.1(4)

Compuesto	6
Formula	C ₄₂ H ₃₄ O ₂ P ₂ ClIr
PM (g/mol)	860.28
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.41x0.35x0.21
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	10.8206(2)
<i>b</i> , Å	17.5521(4)
<i>c</i> , Å	17.7357(3)
α , (°)	90
β , (°)	100.224(1)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	3314.95(11)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.724
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.243
F(000)	1704
Intervalo de 2 θ (°)	1.65-25.0
Reflexiones colectadas/ únicas	38383/5801
<i>R</i> (int)	0.08
Datos/Restricciones/Parámetros	5801/0/434
GOF (todos los datos)	1.14
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.049
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.108

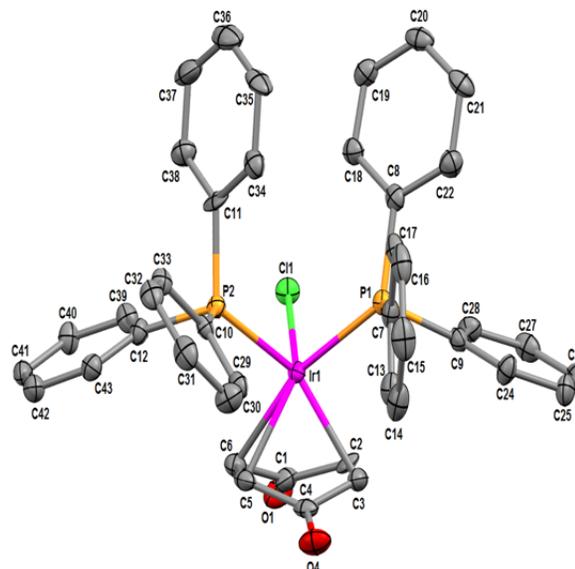
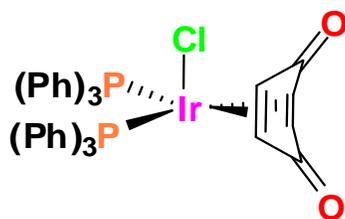


Tabla A13. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 6

Ir1-P1	2.346(2)	Ir1-P2	2.340(2)
Ir1-Cl1	2.455(2)	Ir-C2	2.263(5)
Ir1-C3	2.245(8)	Ir1-C5	2.196(7)
C4-O4	1.252(9)	C2-C3	1.413(10)
C5-C6	1.407(11)	C1-O1	1.239(9)
Ir1...Cg(C2,C3)	2.137(12)	Ir1...Cg(C5,C6)	2.099(12)

Tabla A14. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 6

P1-Ir1-P2	96.87(6)	Cl1-Ir1-P1	95.28(6)
Cl1-Ir1-P2	94.94(6)	Cl1-Ir1...Cg(C2,C3)	105.8(2)
Cl1-Ir1...Cg(C5,C6)	109.6(2)	P1-Ir1...Cg(C2,C3)	94.60(2)
P1-Ir1...Cg(C5,C6)	152.79(2)	P2-Ir1...Cg(C2,C3)	155.25(2)
P1-Ir1-C2	101.4(2)	P2-Ir1-C2	161.1(2)

Compuesto	7
Formula	(C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ O ₂ P ₂ Ir) ₂ ·H ₂ O
PM (g/mol)	1242.09
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.35x0.30x0.25
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	9.4384(10)
<i>b</i> , Å	15.1043(16)
<i>c</i> , Å	15.7944(16)
α , (°)	97.837(2)
β , (°)	98.685(2)
γ , (°)	90.858(2)
<i>V</i> , Å ³	2203.6(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.872
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.334
F(000)	12121
Intervalo de 2 θ (°)	1.32-28.45
Reflexiones colectadas/ únicas	22438/10092
<i>R</i> (int)	0.05
Datos/Restricciones/Parámetros	10092/2/532
GOF (todos los datos)	1.11
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.046
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.098

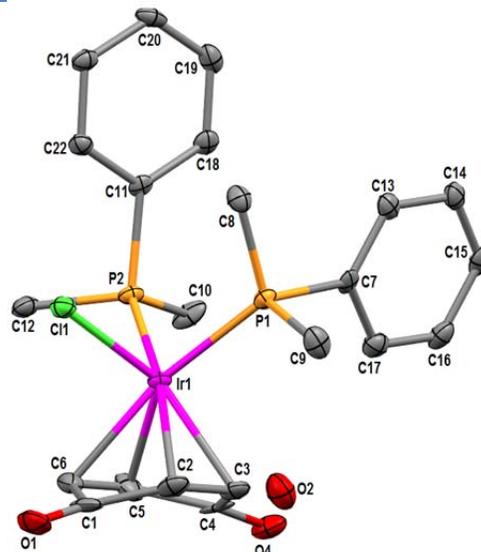
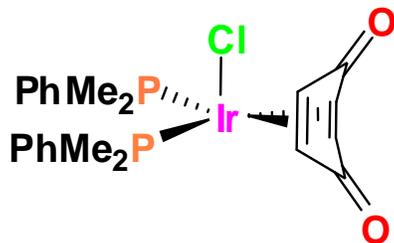


Tabla A15. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 7

Ir1-P1	2.305(3)	Ir1-P2	2.302(2)	C1-O1	1.24(2)
Ir1-C2	2.250(1)	Ir1-C3	2.215(9)	C4-O4	1.24(1)
Ir1-C6	2.240(9)	C2-C3	1.42(1)	Ir1-Cl	2.420(3)
C2-C3	1.420(1)	Ir1-C5	2.223(9)		

Tabla A16. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 7

Cl1-Ir1-P1	89.68(9)	Cl1-Ir1-P2	92.35(9)	P1-Ir1-C5	142.3(3)
C2-Ir1-C3	37.1(4)	C5-Ir1-C6	37.3(4)	P1-Ir1-P2	93.26(9)
C3-Ir1-C5	65.5(3)	P2-Ir1-C2	164.0(3)	C2-Ir1-C6	64.7(4)
P1-Ir1-C6	165.4(3)	P2-Ir1-C3	136.3(3)		

Compuesto	8
Formula	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ P ₂ ClIr
PM (g/mol)	643.14
Color	Incoloro
Tamaño (mm)	0.30x0.25x0.20
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> , Å	7.0697(14)
<i>b</i> , Å	15.194(3)
<i>c</i> , Å	15.257(39)
α , (°)	90
β , (°)	101.71(3)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	1604.6(6)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	2.020
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	8.86
F(000)	7537
Intervalo de 2 θ (°)	1.9-25.0
Reflexiones colectadas/ únicas	7537/2685
<i>R</i> (int)	0.05
Datos/Restricciones/Parámetros	2685/0/163
GOF (todos los datos)	1.12
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.051
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.128

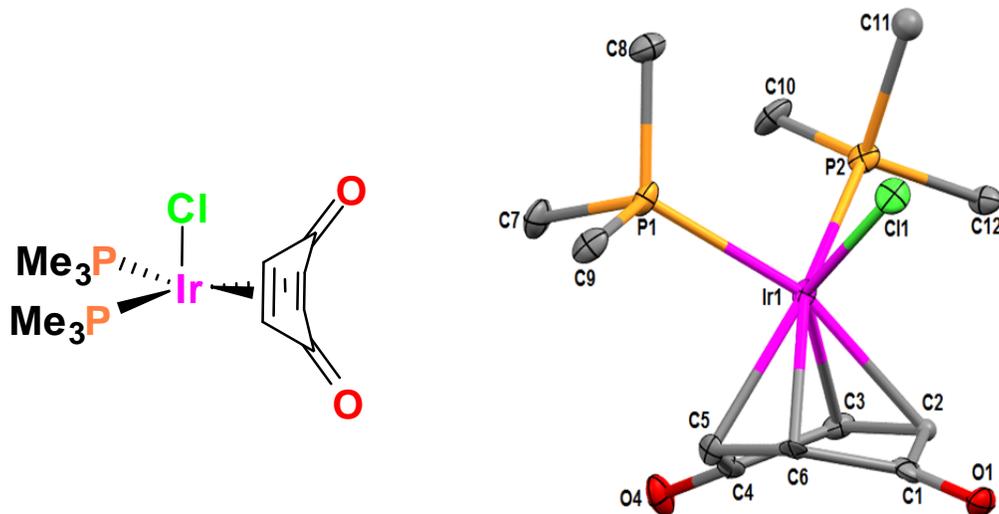


Tabla A17. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 8.

Ir1-P1	2.323(3)	C2-C3	1.340(1)	Ir1-C3	2.191(9)
Ir1-P2	2.271(3)	C5-C6	1.400(1)	O1-C1	1.200(1)
Ir1-C2	2.194(1)	C1-C6	1.431(1)	Ir1-Cl	2.388(3)
Ir1-C5	2.230(1)	Ir1-C6	2.271(9)	O4-C4	1.210(1)
Ir1-Cg(C2-C3) ^a	2.088(13)	Ir1-Cg(C5-C6) ^b	2.139(12)		

Tabla A18. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 8.

P1-Ir1-P2	95.38(9)	P1-Ir1-C5	132.5(3)	Cl-Ir1-C2	91.7(3)
Cl-Ir1-P1	86.80(9)	P1-Ir1-C6	163.1(2)	Cl-Ir1-C3	122.5(3)
Cl-Ir1-P2	89.55(9)	P2-Ir1-C2	162.3(3)	Cl-Ir1-C5	140.5(3)
P1-Ir1-C2	102.3(3)	P2-Ir1-C3	147.9(2)	Cl-Ir1-C6	104.8(2)
P1-Ir1-C3	86.3(3)	P2-Ir1-C5	90.1(3)	P2-Ir1-C6	97.0(2)
C4-C5-C6	120.4(9)	C2-C1-C6	112.3(9)	C3-C4-C5	82.6(6)
C1-C2-C3	120.0(9)				

(a) Cg(C2-C3) centroide correspondiente al enlace C2-C3.

(b) Cg(C5-C6) centroide correspondiente al enlace C5-C6.

Compuesto	9
Formula	$C_{64}H_{56}O_4P_4Cl_2Ir_2 \cdot 2CH_2Cl_2$
PM (g/mol)	1638.2
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.30x0.20x0.20
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	11.3044(3)
<i>b</i> , Å	12.1176(3)
<i>c</i> , Å	13.5771(3)
α , (°)	115.269(3)
β , (°)	108.538(2)
γ , (°)	91.955(2)
<i>V</i> , Å ³	1562.93(33)
<i>Z</i>	1
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.74
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	11.833
F(000)	803.8
Intervalo de 2θ (°)	1.90-36.8
Reflexiones colectadas/ únicas	30800/6188
<i>R</i> (int)	0.05
Datos/Restricciones/Parámetros	6188/0/370
GOF (todos los datos)	1.09
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.030
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.076

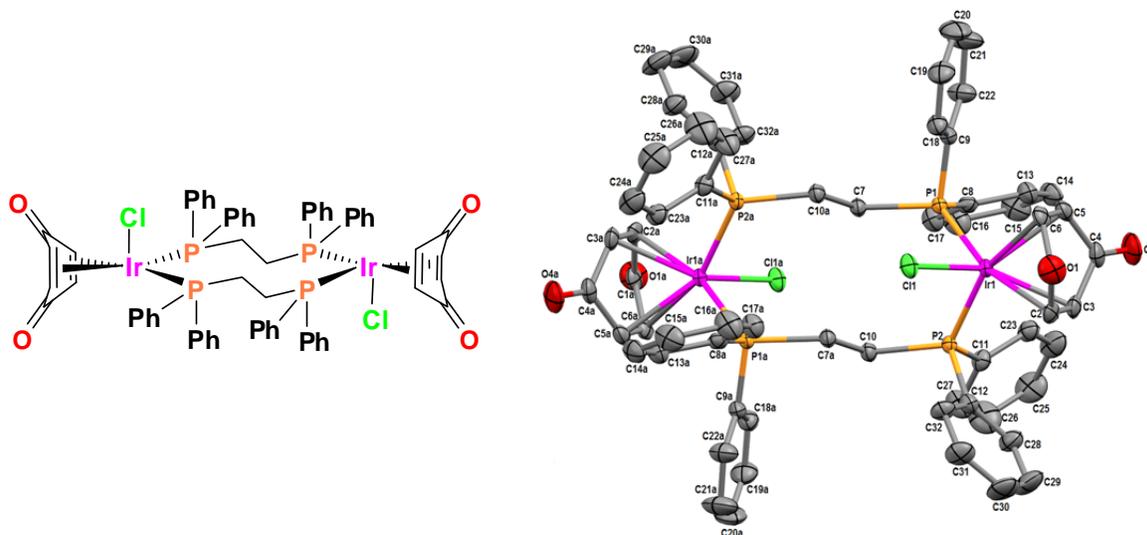


Tabla A19. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 9

Ir1-P1	2.328(9)	C2-C3	1.409(6)	Ir1-C3	2.192(4)
Ir1-P2	2.326(8)	C5-C6	1.396(7)	Ir1-C5	2.253(4)
Ir1-C2	2.209(4)	C1-C6	1.471(6)	Ir1-C6	2.262(4)
Ir1-Cl	2.460(1)	O1-C1	1.217(6)	O4-C4	1.232(6)
Ir1-Cg(C2-C3) ^a	2.085(13)	Ir1-Cg(C5-C6) ^b	2.147(13)		

Tabla A20. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 9

P1-Ir1-P2	95.41(3)	P1-Ir1-C5	87.96(1)	Cl-Ir1-C2	94.19(1)
Cl-Ir1-P1	95.46(3)	P1-Ir1-C6	104.39(1)	Cl-Ir1-C3	131.32(1)
Cl-Ir1-P2	96.07(3)	P2-Ir1-C2	95.62(1)	P2-Ir1-C3	87.37(1)
Cl-Ir1-C5	119.64(1)	P2-Ir1-C6	159.83(1)	P2-Ir1-C5	143.70(1)
Cl-Ir1-C6	85.97(1)	C2-C1-C6	107.6(4)	P1-Ir1-C2	164.48(9)
C3-C4-C5	109.2(4)	P1-Ir1-C3	132.66(1)	C1-C2-C3	120.6(3)
C4-C5-C6	121.0(4)				

(a) Cg(C2-C3) centroide correspondiente al enlace C2-C3.

(b) Cg(C5-C6) centroide correspondiente al enlace C5-C6.

Compuesto	C
Formula	C ₂₃ H ₂₆ N ₆ O ₃ ClIr
PM (g/mol)	662.15
Color	Naranja
Tamaño (mm)	0.30x0.25x0.20
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Cc</i>
<i>a</i> , Å	11.3955(1)
<i>b</i> , Å	13.3286(2)
<i>c</i> , Å	16.5506(3)
α , (°)	90
β , (°)	97.567(2)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2491.91(7)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.76
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.502
F(000)	1295.6
Intervalo de 2 θ (°)	2.4-26.2
Reflexiones colectadas/ únicas	11960/2481
<i>R</i> (int)	0.04
Datos/Restricciones/Parámetros	2481/2/311
GOF (todos los datos)	0.87
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.025
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.062

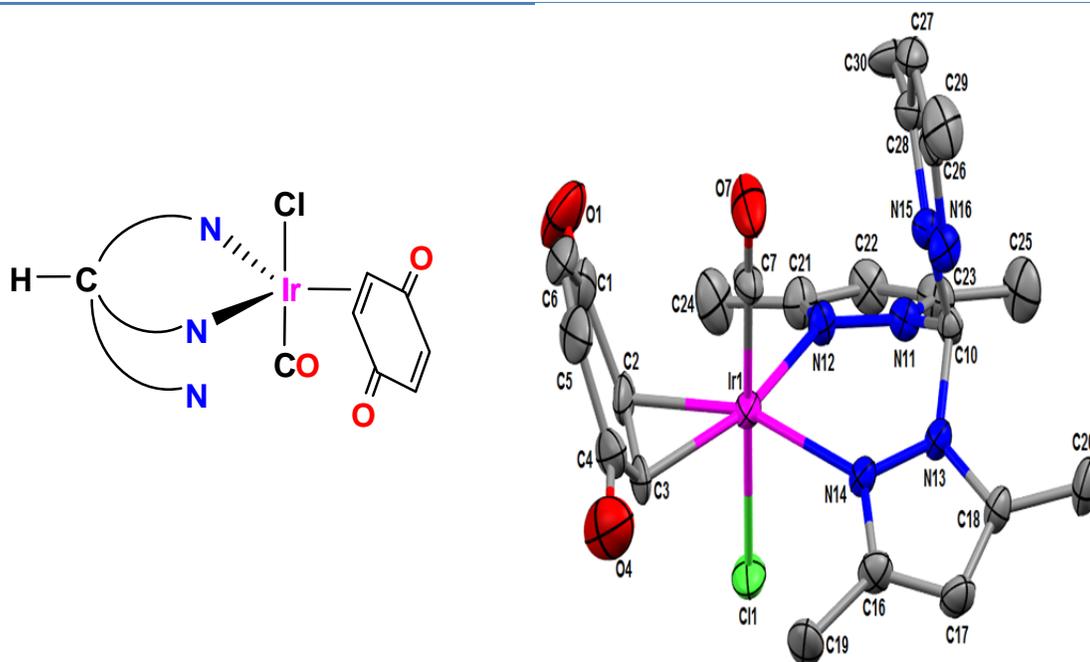


Tabla A21. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto C

Ir1-N12	2.193(7)	Ir1-N14	2.163(8)	Ir1-C2	2.073(11)
Ir1-C3	2.062(8)	Ir1-Cl1	2.380(3)	Ir1-C7	1.855(8)
C7-O7	1.110(11)	C1-C2	1.485(17)	C2-C3	1.299(16)
C3-C4	1.474(15)	C4-C5	1.491(14)	C5-C6	1.431(14)
C1-C6	1.454(15)	O1-C1	1.234(17)	O4-C4	1.224(14)

Tabla A22. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto C

Cl1-Ir1-N12	84.93(18)	Cl1-Ir1-N14	85.89(19)	Cl1-Ir1-C2	87.3(3)
Cl1-Ir1-C7	178.3(3)	N12-Ir1-N14	84.3(3)	N12-Ir1-C2	113.9(3)
N14-Ir1-C2	159.8(4)	C2-Ir1-C3	40.4(4)	C2-Ir1-C7	93.7(4)
N12-Ir1-C3	153.1(3)	N14-Ir1-C3	120.0(3)	N12-Ir1-C7	96.0(3)
N14-Ir1-C7	92.7(3)	C1-C6-C5	122.8(10)	C2-C3-C4	119.8(8)

Compuesto	10-[Ir(CO) ₂ Cl ₂]
Formula	[C ₂₃ H ₂₆ N ₆ O ₃ Ir][Ir(CO) ₂ Cl ₂]
PM (g/mol)	945.9
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.30x0.30x0.25
Temperatura (K)	293
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	10.2860(15)
<i>b</i> , Å	20.7670(13)
<i>c</i> , Å	14.0260(12)
α , (°)	90
β , (°)	99.267(10)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2956.98(5)
<i>Z</i>	0.30x0.30x0.25
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	2.12
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	9.217
F(000)	1783.4
Intervalo de 2 θ (°)	2.9-25.0
Reflexiones colectadas/ únicas	29200/5201
<i>R</i> (int)	0.03
Datos/Restricciones/Parámetros	5201/0/362
GOF (todos los datos)	1.065
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.022
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.044

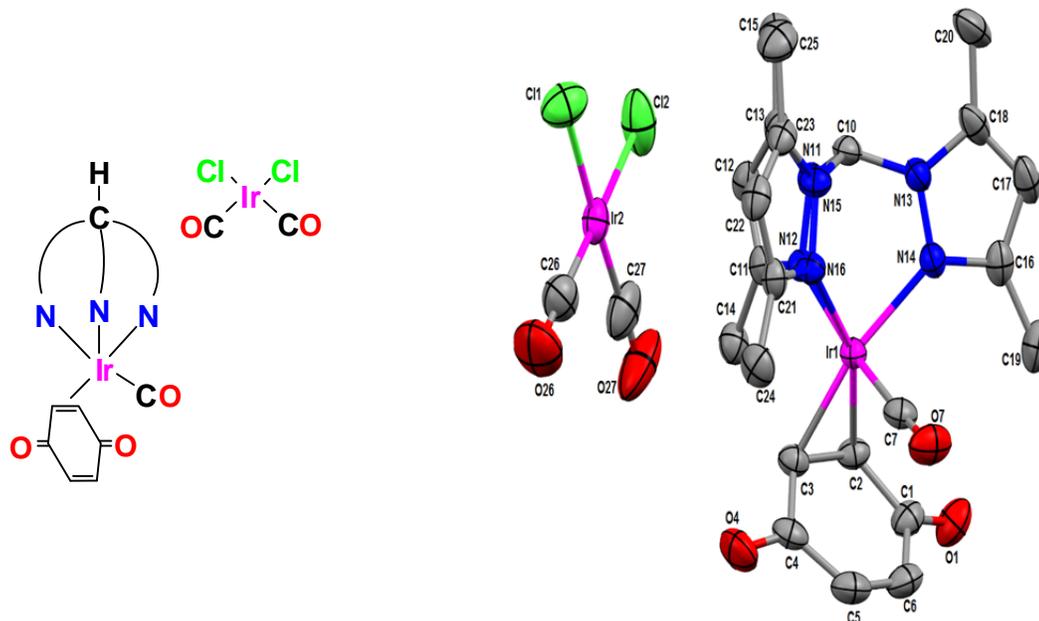


Tabla A23. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 10-[Ir(CO)₂Cl₂]

Ir1-N12	2.184(4)	Ir1-N14	2.142(3)	Ir2-C26	1.819(6)
O4-C4	1.229(6)	O1-C1	1.224(6)	Ir1-C3	2.121(4)
C1-C6	1.475(7)	C5-C6	1.331(7)	Ir1-N16	2.147(3)
C4-C5	1.472(8)	C3-C4	1.485(6)	Ir1-C7	1.843(5)
C2-C3	1.470(6)	C1-C2	1.476(6)	Ir1-C2	2.114(4)
C7-O7	1.141(7)	Ir2-Cl1	1.224(6)	Ir2-Cl2	2.353(2)

Tabla A24. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 10-[Ir(CO)₂Cl₂]

N12-Ir1-N14	82.75(14)	N12-Ir1-N16	82.35(13)	N14-Ir1-N16	85.69(13)
N12-Ir1-C2	92.32(14)	N14-Ir1-C2	116.28(14)	C4-C5-C6	122.7(5)
N12-Ir1-C3	93.87(15)	N14-Ir1-C3	156.73(15)	Cl1-Ir2-C26	91.7(2)
C2-C1-C6	117.1(4)	C1-C2-C3	120.2(4)	Cl2-Ir2-C26	178.4(2)

Compuesto	14
Formula	$C_{34}H_{42}N_8O_4ClIr \cdot 3CHCl_3$
PM (g/mol)	1212.57
Color	Incoloro
Tamaño (mm)	0.30x0.25x0.20
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P1</i>
<i>a</i> , Å	13.8969(10)
<i>b</i> , Å	14.0796(10)
<i>c</i> , Å	15.1642(11)
α , (°)	76.555(1)
β , (°)	63.132(1)
γ , (°)	66.568(1)
<i>V</i> , Å ³	2423.5(3)
<i>Z</i>	2
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.662
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.352
F(000)	1204
Intervalo de 2θ (°)	1.51-25.00
Reflexiones colectadas/ únicas	23688/8517
<i>R</i> (int)	0.06
Datos/Restricciones/Parámetros	8517/0/541
GOF (todos los datos)	1.109
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.082
wR_2 (todos los datos)	0.17

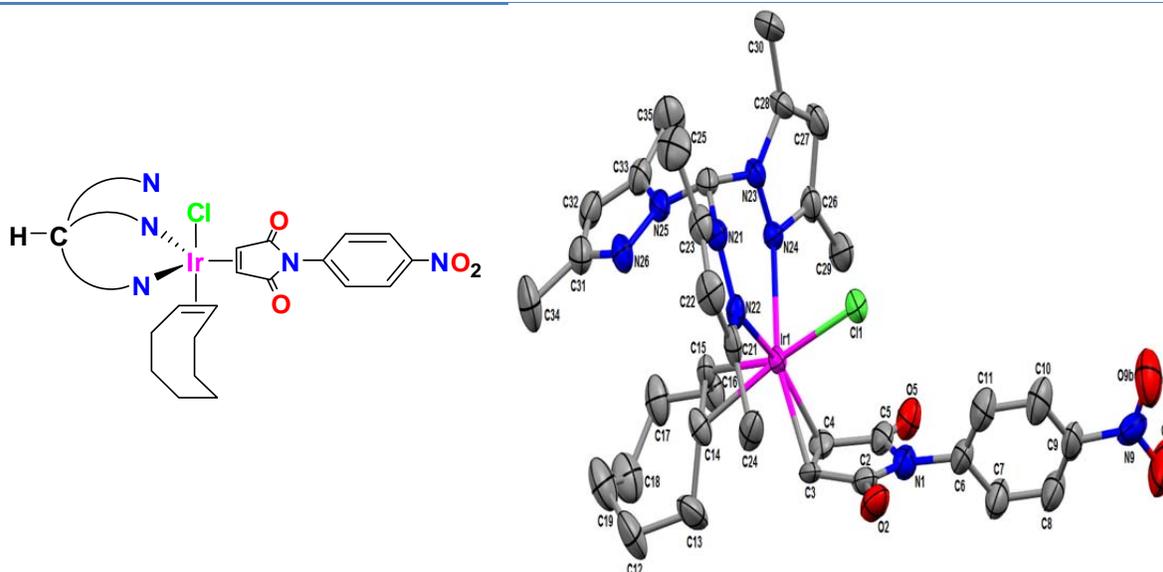


Tabla A25. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 14

Ir1-Cl1	2.394(3)	Ir1-N22	2.170(7)	Ir1-N24	2.228(9)
Ir1-C3	2.068(11)	Ir1-C4	2.093(10)	Ir1-C14	2.211(10)
Ir1-C15	2.194(11)	C3-C4	1.453(17)	C14-C15	1.406(18)
C2-O2	1.195(18)	C5-O5	1.214(15)	C4-C5	1.489(15)

Tabla A26. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 14

Cl1-Ir1-N22	82.8(2)	Cl1-Ir1-N24	80.5(2)	Cl1-Ir1-C3	88.8(3)
Cl1-Ir1-C4	94.4(3)	Cl1-Ir1-C14	160.2(4)	Cl1-Ir1-C15	160.7(3)
N22-Ir1-N24	84.6(3)	C3-Ir1-C4	40.9(5)	C14-Ir1-C15	37.2(5)

Compuesto	15
Formula	$C_{28}H_{38}N_6O_3ClIr \cdot CH_2Cl_2$
PM (g/mol)	819.23
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.40x0.40x0.30
Temperatura (K)	193
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a , Å	10.253(7)
b , Å	20.811(13)
c , Å	16.673(9)
α , (°)	90
β , (°)	112.00(3)
γ , (°)	90
V , Å ³	3299(4)
Z	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.646
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.330
F(000)	1624
Intervalo de 2θ (°)	1.64-24.00
Reflexiones colectadas/ únicas	21728/5177
$R(\text{int})$	0.14
Datos/Restricciones/Parámetros	5177/0/385
GOF (todos los datos)	1.015
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.14
wR_2 (todos los datos)	0.16

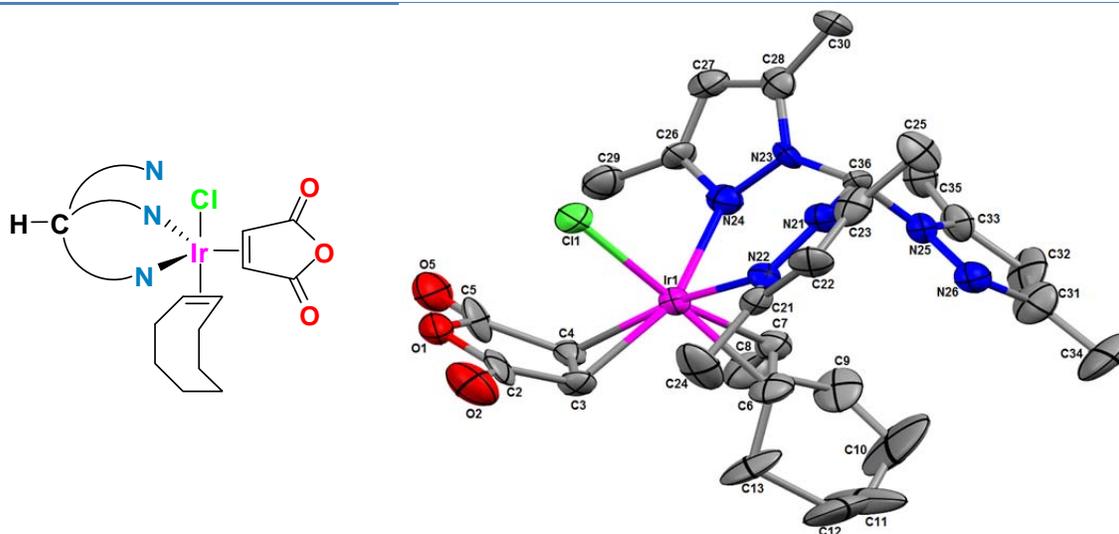


Tabla A26. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 15

Ir1-Cl1	2.384(5)	Ir1-N22	2.145(12)	Ir1-N24	2.197(14)
Ir1-C3	2.104(17)	Ir1-C4	2.060(17)	Ir1-C6	2.162(17)
Ir1-C7	2.188(16)	C3-C4	1.49(2)	C6-C7	1.37(3)
C5-O1	1.38(2)	C2-O1	1.42(3)	C2-C3	1.35(2)

Tabla A28. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 15

Cl1-Ir1-N22	82.9(3)	Cl1-Ir1-N24	80.4(3)	Cl1-Ir1-C3	88.6(4)
Cl1-Ir1-C4	94.4(5)	Cl1-Ir1-C6	161.3(5)	Cl1-Ir1-C7	160.5(5)
N22-Ir1-N24	85.6(5)	C3-Ir1-C4	42.0(6)	C6-Ir1-C7	36.7(7)
C3-Ir1-C6	85.6(7)	C3-Ir1-C7	106.4(6)	C2-C3-C4	109.7(15)

Compuesto	18
Formula	$C_{32}H_{38}N_8O_4ClIr \cdot CH_2Cl_2$
PM (g/mol)	912.29
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.32x0.26x0.20
Temperatura (K)	100
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	13.4470(11)
<i>b</i> , Å	18.285(9)
<i>c</i> , Å	28.7770(10)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	7339(4)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.651
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	3.905
F(000)	3640
Intervalo de 2θ (°)	1.97-23.00
Reflexiones colectadas/ únicas	20485/3606
<i>R</i> (int)	0.12
Datos/Restricciones/Parámetros	5040/6/435
GOF (todos los datos)	1.11
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.090
wR_2 (todos los datos)	0.28

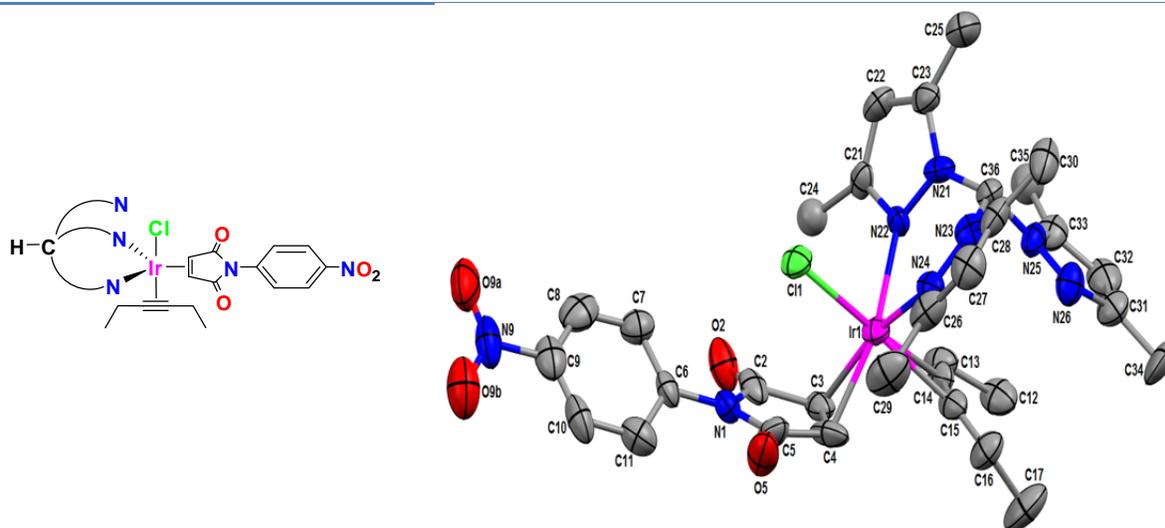


Tabla A29. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 18

Ir1-Cl1	2.380(4)	Ir1-N22	2.191(11)	Ir1-N24	2.192(13)
Ir1-C3	2.086(19)	Ir1-C4	2.100(2)	Ir1-C14	2.189(15)
Ir1-C15	2.158(4)	C3-C4	1.42(3)	C14-C15	1.23(3)
C2-N1	1.44(2)	C2-C3	1.51(3)	C15-C16	1.45(3)

Tabla A30. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 18

Cl1-Ir1-N22	83.8(3)	Cl1-Ir1-N24	83.4(4)	Cl1-Ir1-C3	96.5(5)
Cl1-Ir1-C4	91.5(6)	Cl1-Ir1-C14	165.1(5)	Cl1-Ir1-C15	162.1(5)
N22-Ir1-N24	82.5(5)	C3-Ir1-C4	39.7(7)	C14-Ir1-C15	32.8(7)
C3-Ir1-C14	79.9(6)	C3-Ir1-C15	90.5(7)	C2-C3-C4	106.3(17)

Compuesto	22aBr
Formula	C ₁₉ H ₂₅ N ₅ Ag ₂ Br ₂
PM (g/mol)	699.00
Color	Incoloro
Tamaño (mm)	0.28x0.26x0.22
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , Å	12.3235(3)
<i>b</i> , Å	11.7660(3)
<i>c</i> , Å	16.6823(4)
α , (°)	90
β , (°)	90
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	2418.9(10)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} , (g cm ⁻³)	1.919
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.936
F(000)	1352
Intervalo de 2 θ (°)	2.39-30.50
Reflexiones colectadas/ únicas	20167/3704
<i>R</i> (int)	0.026
Datos/Restricciones/Parámetros	3704/0/130
GOF (todos los datos)	1.03
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.036
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.085

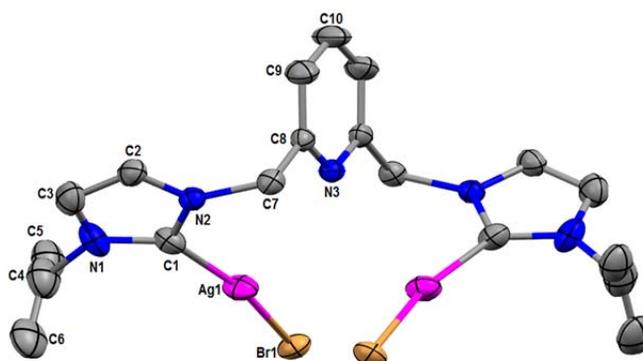
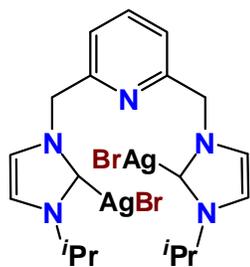


Tabla A31. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 22aBr

C1-Ag1	2.084(4)	Ag1-Br1	2.447(5)	N1-C1	1.351(5)
Ag1-Ag1a	3.319(7)	N1-C3	1.378(6)	C2-C3	1.340(6)
N2-C1	1.348(5)	N2-C7	1.464(5)	C7-C8	1.510(5)

Tabla A32. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 22aBr

C1-Ag1-Br1	165.68(11)	C1-Ag1-Ag1a	118.68(11)	N2-C1-Ag1	125.2(3)
N1-C1-Ag1	111.5(4)	C2-N2-C7	125.1(3)	C3-N1-C4	124.6(5)

Compuesto	22dCl
Formula	C ₂₉ H ₂₉ N ₅ Ag ₂ Cl ₂ ·2CHCl ₃
PM (g/mol)	972.95
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.46x0.38x0.33
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P21/n</i>
<i>a</i> , Å	11.6797(2)
<i>b</i> , Å	25.5379(5)
<i>c</i> , Å	12.5146(2)
α , (°)	90
β , (°)	90.43
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	3732.7(11)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.731
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.625
F(000)	1928
Intervalo de 2 θ (°)	1.59-25.25
Reflexiones colectadas/ únicas	34632/6435
<i>R</i> (int)	0.0213
Datos/Restricciones/Parámetros	6435/0/419
GOF (todos los datos)	1.037
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.043
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.108

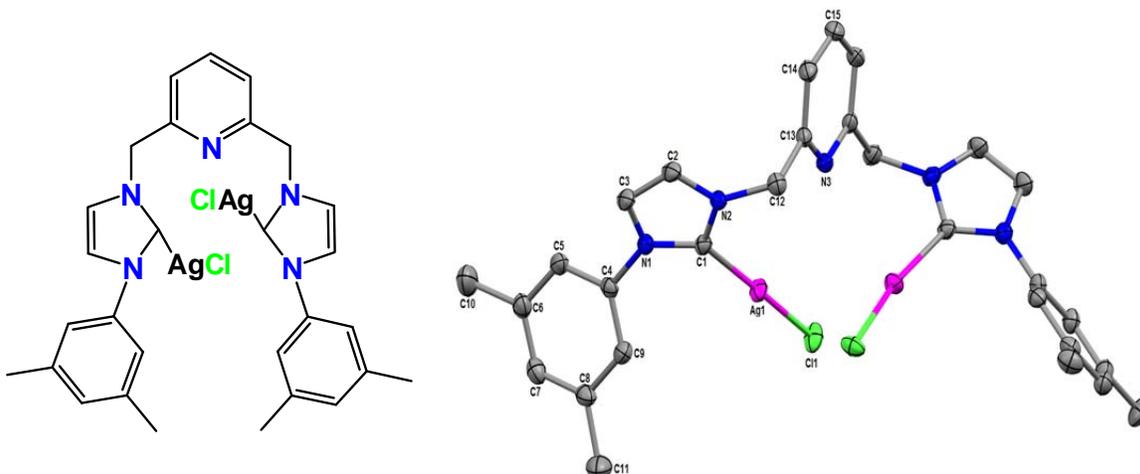


Tabla A33. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 22dCl

Ag1-C1	2.080(4)	Ag1-Cl1	2.355(11)	Ag1-Ag1a	3.243(5)
N1-C1	1.360(6)	C1-N2	1.352(6)	N2-C12	1.476(6)
C12-C13	1.503(6)	N1-C4	1.438(6)	C2-C3	1.347(7)

Tabla A34. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 22dCl

C1-Ag1-Cl1	166.75(13)	C1-Ag1-Ag1a	121.29(13)	Cl1-Ir1-C3	96.5(5)
C1-N2-C12	122.7(4)	N2-C12-C13	112.7(4)	N1-C1-Ag1	129.8(3)

Compuesto	23a-Cl
Formula	C ₃₈ H ₄₁ N ₅ OBF ₄ Ru
PM (g/mol)	802.61
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.14x0.12x0.11
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P21/n</i>
<i>a</i> , Å	27.171(4)
<i>b</i> , Å	10.179(13)
<i>c</i> , Å	30.812(18)
α , (°)	90
β , (°)	113.210(4)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	7832.2(18)
<i>Z</i>	8
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.361
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.496
F(000)	3296
Intervalo de 2 θ (°)	1.44-25.25
Reflexiones colectadas/ únicas	58525/14122
<i>R</i> (int)	0.057
Datos/Restricciones/Parámetros	14122/0/927
GOF (todos los datos)	1.085
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.077
w <i>R</i> ₂ (todos los datos)	0.192

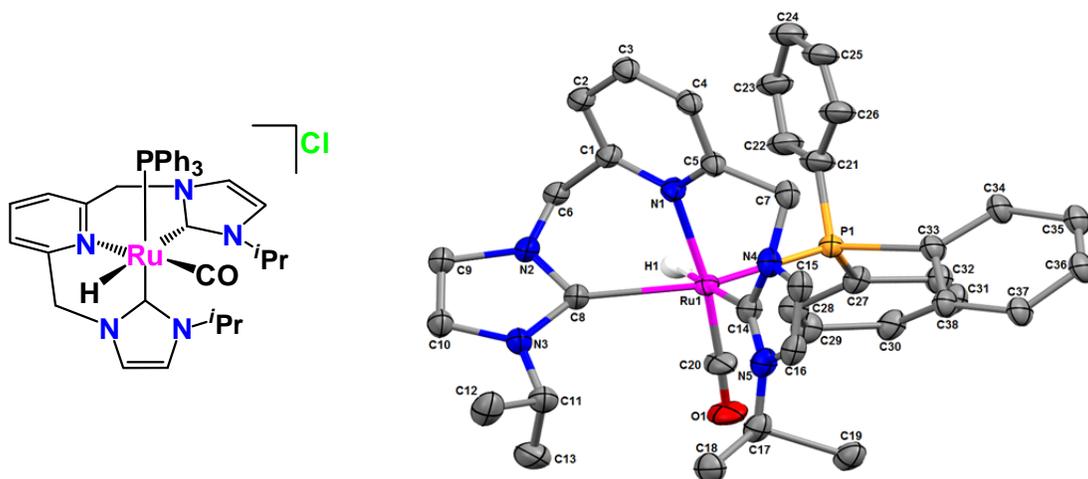


Tabla A35. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 23a-Cl

Ru1-H1	1.854(2)	Ru1-C8	2.084(19)	Ru1-C14	2.117(19)
Ru1-C20	1.79(2)	Ru1-N1	2.233(16)	Ru1-P1	2.360(5)
C20-O1	1.21(2)	N4-C7	1.49(2)	N2-C6	1.38(2)
C9-C10	1.46(3)	C15-C16	1.34(3)	C1-C6	1.62(3)

Tabla A36. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 23a-Cl

H1-Ru1-C14	176.0(5)	H1-Ru1-P1	74.8(1)	H1-Ru1-C8	82.2(6)
H1-Ru1-C20	82.2(6)	P1-Ru1-C8	155.2(6)	C8-Ru1-C14	101.3(8)
C8-Ru1-C20	92.7(9)	C14-Ru1-C20	94.7(9)	P1-Ru1-C14	102.1(5)
P1-Ru1-C20	93.4(7)	N1-Ru1-C20	173.3(8)	C8-Ru1-N1	80.0(7)

Compuesto	24e
Formula	$C_{32}H_{34}N_5OClRu \cdot CH_2Cl_2$
PM (g/mol)	726.09
Color	Amarillo
Tamaño (mm)	0.20x0.12x0.12
Temperatura (K)	173
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
a , Å	14.622(4)
b , Å	19.341(5)
c , Å	12.685(4)
α , (°)	90
β , (°)	110.335(2)
γ , (°)	90
V , Å ³	3364.32(17)
Z	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.434
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.738
F(000)	1488
Intervalo de 2θ (°)	1.82-25.25
Reflexiones colectadas/ únicas	14682/4520
$R(\text{int})$	0.028
Datos/Restricciones/Parámetros	4520/87/424
GOF (todos los datos)	1.099
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.043
wR_2 (todos los datos)	0.117

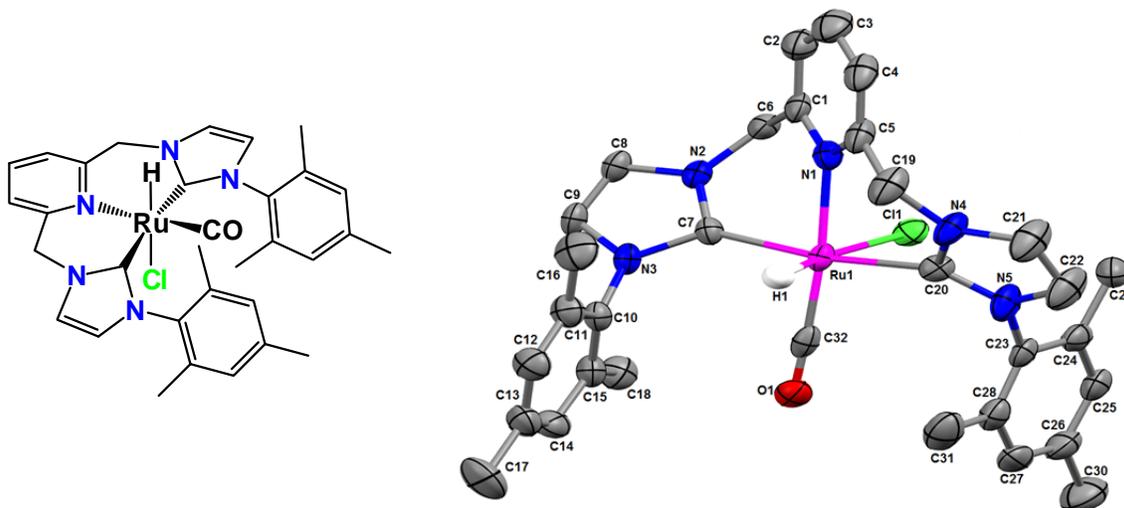


Tabla A35. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 24e

Ru1-H1	1.70(2)	Ru1-C7	2.044(7)	Ru1-C20	2.127(6)
Ru1-C32	1.841(10)	Ru1-N1	2.209(8)	Ru1-Cl1	2.565(2)
C32-O1	1.129(10)	C9-C8	1.323(10)	C21-C22	1.342(13)

Tabla A36. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 24e

C7-Ru1-C20	170.0(3)	C7-Ru1-N1	83.6(2)	C7-Ru1-C32	92.6(3)
C7-Ru1-Cl1	93.48(18)	C20-Ru1-N1	86.5(2)	C20-Ru1-Cl1	88.31(19)
C32-Ru1-N1	175.0(4)	C32-Ru1-Cl1	94.8(2)	N1-Ru1-Cl1	88.68(18)
H1-Ru1-Cl1	170(2)	H1-Ru1-C20	82(2)	H1-Ru1-N1	92(2)
H1-Ru1-C7	96(3)	H1-Ru1-C32	85(2)	C1-C6-N2	111.7(5)