



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DOCTORADO EN QUÍMICA

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS
ORGANOMETÁLICOS DE IRIDIO Y RODIO CON LIGANTES
TIPO Tp^H y Tp^{Me2} , ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD FRENTE
A ALDEHÍDOS, CETONAS, ALQUENOS Y ALQUINOS.**

Para obtener el grado de

Doctor en Química

PRESENTA

Q. Jesús Emmanuel Cerón Castelán

Directora

Dra. Verónica Salazar Pereda

Codirector

Dr. Daniel Mendoza Espinosa

Comité tutorial

Dra. Laura López Santos

Mineral de la Reforma, Hgo., México, mayo de 2023



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Área Académica de Química
Department of Chemistry

Número de control: ICBI-AAQ/1094/2023
Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar

El Comité Tutorial del trabajo de tesis titulado **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE IRIDIO Y RODIO CON LIGANTES TIPO Tp^H y Tp^{Me_2} , ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD FRENTE A ALDEHÍDOS, CETONAS, ALQUENOS Y ALQUINOS"**, realizado por el sustentante **JESÚS EMMANUEL CERÓN CASTELÁN** con número de cuenta **251054** perteneciente al programa del **DOCTORADO EN QUÍMICA**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo con lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Por lo que el sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 11 de mayo de 2023


Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del ICBI

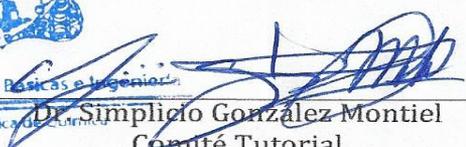
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO


Dra. Verónica Salazar Pereda
Directora de tesis




Dr. Daniel Mendoza Espinosa
Codirector de tesis

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química


Dr. Simplicio González Montiel
Comité Tutorial

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

AGRADECIMIENTOS

De niño aprendí a no rendirme, a buscar oportunidades y luchar por lo que me gusta, al concluir este arduo trabajo doctoral no me sobra más que agradecer a todas las personas y oportunidades que me ha brindado la vida.

A la Universidad (UAEH) y a CONACYT por brindarme los medios y herramientas para mi formación.

A dios por darme salud y fortaleza para buscar mejorar como persona y profesionista, rodearme de personas espectaculares, oportunidades y experiencias increíbles a lo largo de mi vida.

A la Dra. Verónica Salazar la cual siempre me ha dado su apoyo, me ha llenado de oportunidades para poder realizar un mejor trabajo de investigación y por la paciencia que me tiene.

A mis padres que siempre me han dado todo su apoyo, su experiencia, sus consejos, su amor, comprensión y la gran educación que me brindaron han sido fundamentales en la culminación de este trabajo.

A Violeta, el amor de mi vida, que ha estado conmigo en cada paso que doy, me apoya y empuja para ser mejor día con día.

A mi hermano que siempre está ahí para mí, escucharme, darme consejos y apoyarme. A mi hermana nueva que nos apoya y hace que estemos unidos.

Al Dr. Daniel Mendoza por su apoyo y enseñanza a lo largo de mi proceso doctoral.

Al Dr. Simplicio Gonzales que me brinda amistad, apoyo, enseñanza y critica en cada resultado obtenido en este proceso

A la Dra. Laura López que me recibió con los brazos abiertos en Sevilla, su enseñanza en el laboratorio con conocimientos y técnicas nuevas han sido fundamentales para concluir esta tesis.

A los doctores y doctoras que me dieron clase a lo largo de mi proceso educativo, los cuales siempre se esforzaron para que tuviéramos las mejores herramientas para aprender y mejorar.

A mi amiga María Ángeles que me apoyo en mi estancia en Sevilla, gracias por las risas y apoyo.

A toda mi familia que siempre me apoyaron en mis decisiones.

A mi hermano y amigo Diego, sé que ya no estas, pero tu apoyo desde la licenciatura a sido fundamental para terminar este proyecto, te extraño amigo, gracias por todo.

A mi compañero y amigo Miguel Ángel, tu apoyo, bromas, disgustos han sido claves para mí y mi formación, te echo de menos.

A mi compañero y amigo Manuel que sigue brindando su ayuda y apoyo en todo lo que me puede apoyar.

A mis amigos (Gis, Oso, Itzel, chucho, Isaías, Víctor, Cuevas) por la diversión y relajación en este largo proceso.

A mis compañeros y amigos de laboratorio (Isabel, Pablo, Miguel, Erik, Abril, Poncho) con los que comparti momentos increíbles e intercambio de conocimiento.

A mi compañera Mariana con quien tuve la oportunidad de compartir y vivir una experiencia increíble en nuestra estancia de investigación.

A los padres de mi novia por apoyarme y alentarme a ser mejor persona.

“La recompensa de nuestro trabajo no es lo que obtenemos, sino en lo que nos convertimos”

“Tienes que esperar grandes cosas de ti mismo antes de hacerlas”

Michael Jordan

1.- CAPÍTULO 1.....	13
<i>Activación de aldehídos mediante complejos de $Tp^H Ir$.....</i>	<i>13</i>
1.1.- INTRODUCCIÓN.....	14
1.1.1.-METALACICLOS.....	14
1.1.2.- LIGANTES ESCORPIONATOS	15
1.1.3.- DESCARBONILACIÓN DE ALDEHÍDOS	16
1.1.4.-REACCION DE $Tp^H Ir(C_2H_4)_2$ CON DMAD.....	17
1.1.5.-REACCIÓN DE ACTIVACIÓN DE ALDEHÍDOS AROMÁTICOS MEDIANTE COMPLEJOS DE $Tp^{ME_2} Ir$	18
1.1.6.- REACCIÓN DE ACTIVACIÓN DE ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS MEDIANTE COMPLEJOS DE $Tp^{ME_2} Ir$	20
1.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	21
1.2.1.-REACCIÓN DEL COMPLEJO 1 CON ALDEHÍDOS AROMÁTICOS.....	23
1.2.2.-REACCIÓN DEL COMPLEJO 1 CON ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS.....	39
1.2.3.-REACCIÓN DEL COMPLEJO 1 CON ÁCIDO <i>p</i> -FLUORBENZOÍCO.	43
1.3.-CONCLUSIONES.....	48
1.4.- PARTE EXPERIMENTAL.....	50
1.4.1.- CONSIDERACIONES GENERALES.....	50
ANEXOS	60
2.- CAPITULO 2.....	70
<i>Ciclotrimerización de complejos de Rodio.....</i>	<i>70</i>
2.1.- INTRODUCCION.....	72
2.1.1.- CICLOTRIMERIZACIÓN	72
2.1.2- ANTECEDENTES.....	77
2.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	81
2.3.- CONCLUSIONES.....	102
2.4.- PARTE EXPERIMENTAL.....	104

3.- CAPITULO 3.....	124
<i>Catalizadores de rodio e iridio para la reducción de aldehídos y cetonas a alcoholes secundario y primarios</i>	<i>124</i>
3.1.- INTRODUCCIÓN.....	125
3.1.1.- LIGANTES MULTITÓPICOS	125
3.1.2.- REDUCCIÓN DE CETONAS Y ALDEHÍDOS.....	126
3.2.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	127
3.2.1.-SINTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS DE IR Y RH.....	127
3.2.2- PRUEBAS CATALÍTICAS	131
3.3.-CONCLUSIONES.....	139
3.4.-PARTE EXPERIMENTAL.....	140

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

Me	Metilo -CH ₃
Et	Etilo -C ₂ H ₅
THF	Tetrahidrofurano
Et ₂ O	éter dietílico
MeCN	Acetonitrilo
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
Tp ^H	Ligante hidrottris(pirazolil)borato
Tp ^{Me2}	Ligante hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato
[Ir]	Tp ^H Ir
[Ir]*	Tp ^{Me2} Ir
t	Tiempo
DTBAD	Ditercbutilazodicarboxilato
h	Horas
min	Minutos
g	Gramos
mg	Miligramos
mmol	Milimoles
mL	Mililitros
Rdto.	Rendimiento
°C	Grado centígrado
IR	Espectro de infrarrojo

ABREVIATURAS Y SIMBOLOS UTILIZADOS PARA RMN

RMN	Resonancia Magnética Nuclear
δ	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
q	Cuartete
m	Multiplete
C _q	Carbono cuaternario
ⁿ J _{AB}	Constante de acoplamiento de los núcleos A y B separados por n enlaces
pz	Perteneciente a un anillo de pirazolilo
<i>o</i> -	Orto
<i>m</i> -	Meta
<i>p</i> -	Para
COSY	Espectroscopía de correlación ¹ H- ¹ H
NOESY	Espectroscopía de efecto nuclear Overhauser
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear simple
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear múltiple

CONSIDERACIONES GENERALES

La reactividad de compuestos de iridio estabilizados por el ligante aniónico hidrottris(pirazolil)borato (Tp^{H}) actualmente ha sido objeto de estudio por nuestro Grupo de Investigación. Esto debido a que se tiene poca información sobre la reactividad frente a sustratos orgánicos variados. Sin embargo, la de su análogo, el ligante hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato (Tp^{Me_2}), ha sido ampliamente estudiada y ha permitido generar propuestas mecanísticas previamente no conocidas.

La química de los complejos de iridio y rodio con el ligando hidrottris(pirazolil)borato (Tp^{H}) indican una mayor inercia química de los compuestos pertenecientes a este sistema, sin embargo, los estudios preliminares a esta tesis muestran resultados interesantes de formación de metalaciclos y reactividad frente a diversos sustratos orgánicos.

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral forma parte de una de las líneas de investigación que desarrolla nuestro grupo, cuyo objetivo es el estudio de las reacciones de ruptura y formación de enlaces C–H, C–O y C–C entre otros, inducidas por complejos de los metales del grupo 9 (iridio y rodio). Dentro de esta línea, las investigaciones que se han llevado a cabo en esta Tesis se han centrado en la activación de sustratos orgánicos a través de metalaciclos de iridio y rodio partiendo de complejos más simples.

Los resultados experimentales obtenidos y presentados en esta tesis se dividen en tres capítulos, cada uno de ellos dividido a su vez en diferentes apartados principales, Introducción, Resultados y Discusión, Parte Experimental y Bibliografía.

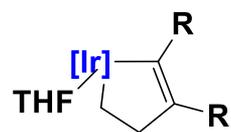
En el primer capítulo se describe la activación de aldehídos aromáticos y alifáticos frente al metalaciclo $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}[\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2](\text{THF})$ ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$).

En el segundo capítulo se presenta la reactividad del compuesto $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ empleando alquinos con diferentes sustituyentes, (dimetilacetilendicarboxilato, acetileno, etileno, *diterc*butilacetilendicarboxilato, metilpropiolato).

En el tercer capítulo evaluamos la actividad catalítica de complejos con metales de transición (Ir y Rh) frente a reacciones de transferencia de hidrogeno (TH) para llevar a cabo la generación de alcoholes primarios y secundarios a partir de la reducción de aldehídos y cetonas, respectivamente.

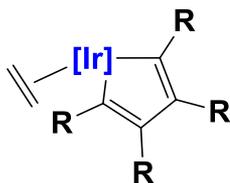
Los nuevos compuestos sintetizados se han estudiado mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C , mono- y bidimensionales y su caracterización se ha completado en la mayoría de los casos mediante análisis elemental o espectroscopía de masas de alta resolución. Estos datos, así como los métodos de síntesis se recogen detalladamente en la Parte Experimental de cada uno de los capítulos. La estructura en estado sólido de muchos de los compuestos sintetizados ha sido elucidada mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal.

COMPUESTOS OBTENIDOS CAPÍTULO 1



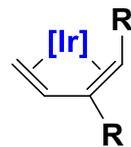
R= CO₂Me

1



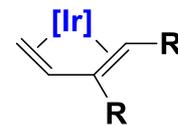
R= CO₂Me

2



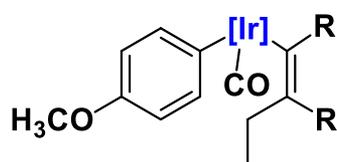
R= CO₂Me

3



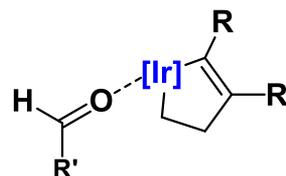
R= CO₂Me

4



R= CO₂Me

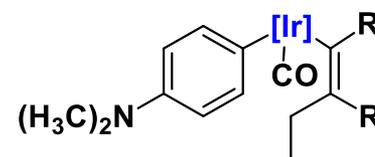
11



R= CO₂Me

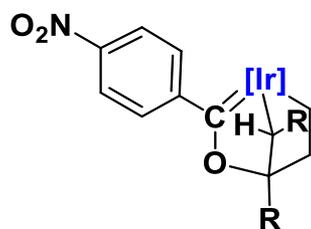
R'= C₆H₄-p-N(CH₃)₂

12



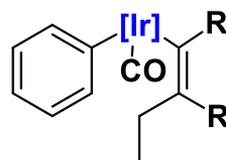
R= CO₂Me

13



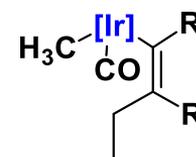
R= CO₂Me

14



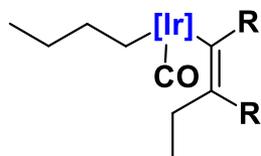
R= CO₂Me

15



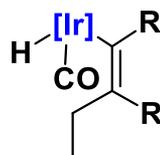
R= CO₂Me

16



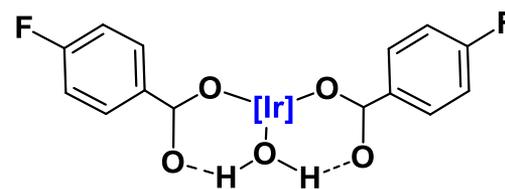
R= CO₂Me

17



R= CO₂Me

18



19



1.- CAPÍTULO 1

Activación de aldehídos mediante complejos de $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}$

1.1.- INTRODUCCIÓN

1.1.1.-METALACICLOS

Los metalaciclos ocupan un lugar muy importante en la química organometálica moderna, debido a su alta estabilidad y a sus diversas aplicaciones tanto en química básica como en química aplicada. [1] En un gran número de reacciones con sustratos orgánicos, se ha demostrado la participación de metalaciclos que incluyen metales de transición en su estructura. [2]

Dentro de los derivados metalacíclicos son particularmente interesantes los metalaciclopentadienos (Figura 1), los cuales se consideran intermedios claves en las síntesis llevadas a cabo por complejos de metales de transición de diversos compuestos orgánicos a partir de alquinos. [3]

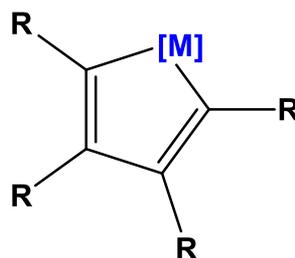


Figura 1. Metalaciclopentadieno.

[1] Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. **1987** *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, Mill Valley, California.

[2] Ruba, E.; Simanko, W.; Mereiter, K.; Schmid, R.; Kirchner, K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 382-384.

[3] O'Connor, J.M.; Closson, A.; Gantzel, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2434-2435.

1.1.2.- LIGANTES ESCORPIONATOS

En 1966 Trofimenko introdujo a la química de los escorpionatos el hidrotris(pirazolil)- borato (Tp^{H}) como un ligante para complejos de metales de transición. [4] La reactividad de los complejos de Ir que contienen en su esfera de coordinación al Tp^{H} ha sido poco estudiada, sin embargo, estos complejos resultan de gran interés ya que se conocen pocos ejemplos en la bibliografía sobre su reactividad frente a sustratos orgánicos.

Gran parte de estos estudios se relacionan con la utilización de alquinos terminales e internos, debido a la facilidad para llevar a cabo activaciones de los enlaces C-C y C-H, [5] de aquí la importancia de llevar a cabo una reactividad análoga a la que presentan los complejos organometálicos de Ir que contienen el ligante hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato (Figura 2) donde se han reportado estudios de activación de enlaces C-H y C-C de aldehídos, ácidos carboxílicos, alquinos, alcoholes, entre otros. [6]

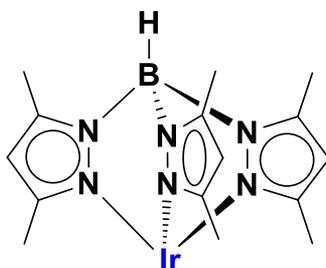


Figura 2. Hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato Ir [IrTp^{Me}].

[4] Trofimenko, S. Boron-Pyrazole Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 1842–1844.

[5] Eva R., W. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 39, 382-384.

[6] Bleeke, J. R. *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 271-277.

1.1.3.- DESCARBONILACIÓN DE ALDEHÍDOS

La descarbonilación de aldehídos [7] es ampliamente utilizada en síntesis orgánica. En 1965 Tsuji y Ohno [8a,b] demostraron que al emplear catalizadores de rodio (complejo de Wilkinson [8a,b]) se logran obtener productos de descarbonilación con altos rendimientos. En 1978 Doughty y Pignolet [9] llevaron a cabo una serie de reacciones de descarbonilación en las cuales emplean catalizadores de rodio en condiciones más suaves de reacción (115-170°C) con rendimiento altos en estos procesos.

Por otro lado, Wang y colaboradores [10] reportaron la obtención de olefinas partiendo de la reacción de adición descarbonilativa de aldehídos alifáticos y aromáticos con alquinos empleando sistemas catalíticos de iridio.

Geilen y colaboradores [11] reportaron la descarbonilación de 5-(hidroximetil)furfural con una conversión mayor de 90%, empleando catalizadores de Ir y presurizando a 50 bar de CO₂.

[7] Huang, Y.-H.; Gladysz, J. A. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 298.

[8] a) Tsuji, J.; Ohno, K. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3969–3971. b) Ohno, K.; Tsuji, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 99–107.

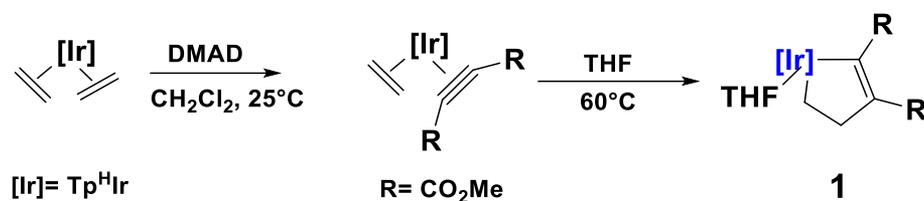
[9] Doughty, D. H.; Pignolet, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100,

[10] Wang, J.; Guo, X.; Li, Ch.-J. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 211–215.

[11] Geilen, F. M. A.; Stein, T. vom; Engendahl, B.; Winterle, S.; Liauw, M. A.; Klankermayer, J.; Leitner, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 6831–6834.

1.1.4.-REACCION DE $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ CON DMAD

O'Connor y colaboradores en 2002 llevaron a cabo la reacción entre $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con 1 eq. de dimetilacetilendicarboxilato ($\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, DMAD) en THF a 60°C durante 1 h, obteniendo inicialmente como intermediario el complejo de $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}[(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3)]$ con posterior transformación al metalaciclo **1** que resulta del acoplamiento oxidativo entre el etileno y el DMAD (esquema 1). [3]



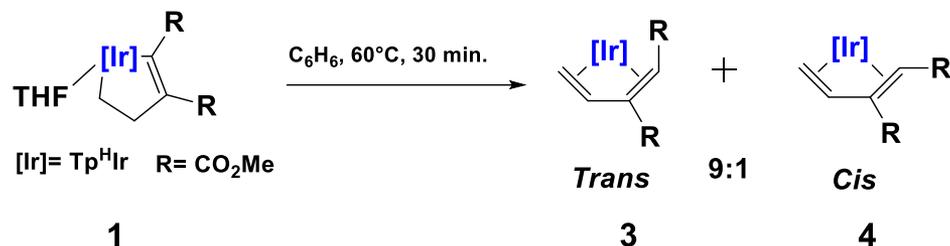
Esquema 1. Reacción del $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con DMAD.

La reacción del metalaciclo **1** con un segundo equivalente de DMAD lleva a la formación del iridaciclopentadieno **2**, estabilizado con un ligante etileno (esquema 2).



Esquema 2. Reacción de iridaciclopenteno con un segundo equivalente de DMAD.

Posteriormente, Paneque y colaboradores reportaron el estudio térmico del complejo **1** en C₆H₆ durante 30 min. a 60 °C (esquema 3) obteniéndose al término de este periodo una mezcla de los dienos organometálicos de Ir (*cis* y *trans*) que se muestran en el esquema 3. [12]



Esquema 3. Transformación térmica del compuesto **1** a 60 °C.

Esta reacción implica la reducción inusual en el estado de oxidación de Ir(III) a Ir(I), posiblemente debido a la elevada estabilidad termodinámica de los productos formados. De hecho, si los isómeros *cis* y *trans* se someten a un posterior calentamiento a 120 °C durante 12 h se recuperan inalterados.

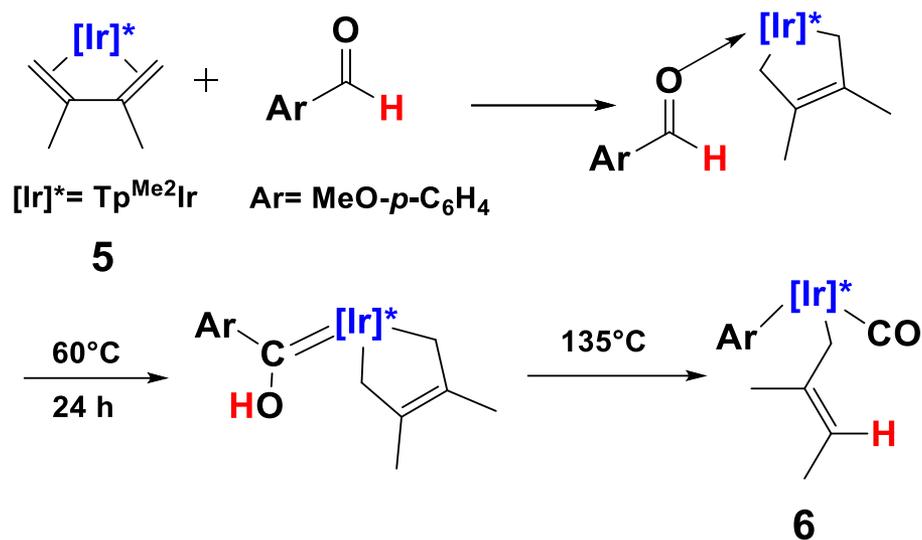
El complejo de Ir (**1**) será el que se usará en gran parte de este capítulo para estudiar su reactividad frente a diferentes aldehídos tanto alifáticos como aromáticos.

1.1.5.-REACCIÓN DE ACTIVACIÓN DE ALDEHÍDOS AROMÁTICOS MEDIANTE COMPLEJOS DE TP^{ME2}IR

En 1999 Paneque y colaboradores llevaron a cabo el estudio de activación de anisaldehído con el complejo [Tp^{Me2}Ir(CH₂=C(Me)C(Me)=CH₂)] (esquema 4), en donde se observa inicialmente la formación de un aducto η^1 -aldehído, el cual evoluciona tras su calentamiento a 60 °C durante 24 h, en un carbeno de tipo Fischer. Si la mezcla de reacción se calienta a 135 °C se observa la formación del compuesto **6** que tiene un ligante arilo y otro carbonilo, como resultado de la descarbonilación del aldehído. [13]

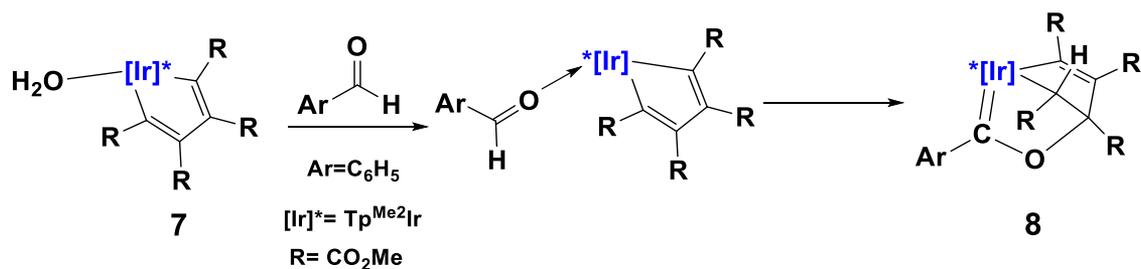
[12] Vivancos A.; Rendon N.; Paneque M.; Poveda M.; Álvarez E. *Organometallics*, **2015**, 34, 5438–5453.

[13] Gutierrz E.; Ángeles M.; Paneque M.; Poveda M.; Salazar V.; Carmona E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(1), 248-249.



Esquema 4. Activación de anisaldehído mediante el complejo **5**.

Posteriormente, Salazar y colaboradores llevaron a cabo el estudio de la activación de diferentes aldehídos aromáticos mediante el complejo de iridaciclo **7** (esquema 5), observándose la generación de un biciclo con un ligante carbeno de Fischer **8**, el cual es generado por la transferencia de un átomo de H del aldehído al carbono α del metalaciclo y posterior formación de un enlace entre el O del aldehído y el carbono β del metalaciclo. [14]

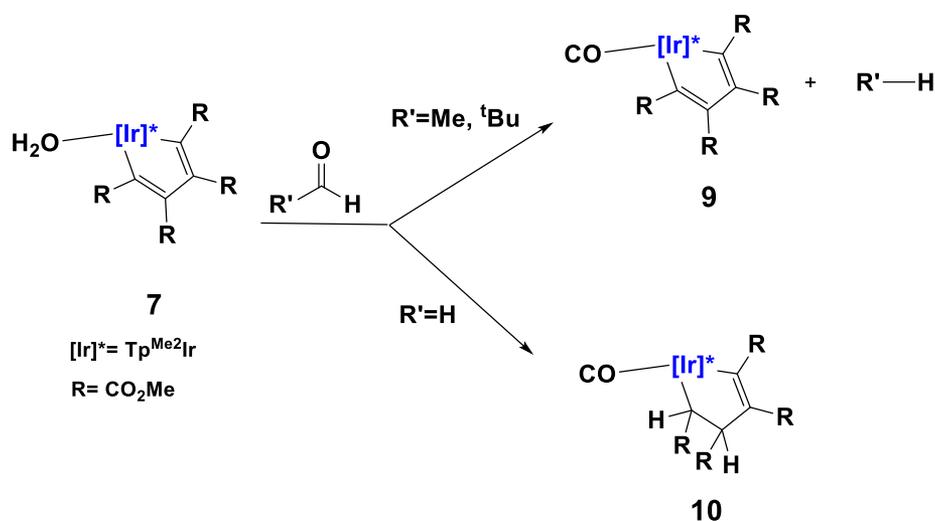


Esquema 5. Activación de aldehídos aromáticos mediante el complejo **7**.

[14] a) Roa E. A.; Salazar V.; López-Serrano J.; Oñate E.; Alvarado J.; Paneque M.; Poveda M. *Organometallics* **2012** 31(8), 3185-3198. b) Salazar, P. V. (1999). *Estudio de la reactividad de complejos de iridio que contienen el ligando Tp^{Me_2} frente a sustratos orgánicos activación de aldehídos y de tiofenos*. Sevilla: Universidad de Sevilla, CSIC.

1.1.6.- REACCIÓN DE ACTIVACIÓN DE ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS MEDIANTE COMPLEJOS DE $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$.

Así mismo Salazar y colaboradores (2012) llevaron a cabo el estudio de la activación de diferentes aldehídos alifáticos que conduce a los productos derivados de la descarbonilación del aldehído, en el caso del formaldehído, éste reacciona con formación de un producto que resulta de la hidrogenación de uno de los dobles enlaces del iridaciclo **7** (esquema 6). [15]



Esquema 6. Activación de aldehídos alifáticos mediante el complejo **7**.

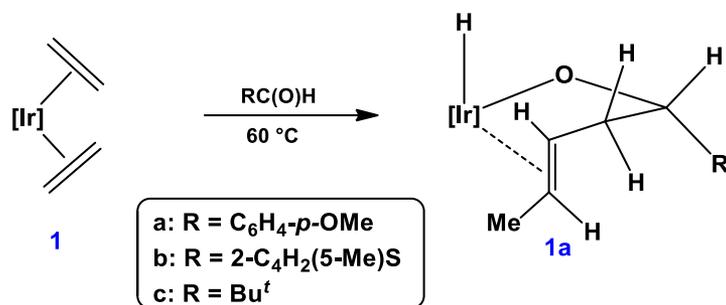
En este capítulo se ha estudiado la reactividad del metalaciclo **1** frente a aldehídos aromáticos y alifáticos. A continuación, se describirán, los resultados obtenidos de manera previa a este trabajo y que están relacionados con este sistema, empleando los ligantes Tp^{H} y en especial el Tp^{Me_2} que ha sido ampliamente estudiado por nuestro grupo de investigación.

[15] Gutierrez-P. E., Monge A., Paneque, M., Poveda M. L. Salazar V., Carmona E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, (248-249)

1.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ACTIVACIÓN DE ALDEHÍDOS AROMÁTICOS MEDIANTE COMPLEJOS DE $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}$.

Como continuación sobre el estudio de activación de complejos de Ir frente a sustratos orgánicos como aldehídos, desde hace más de dos décadas nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo diversos estudios en este campo. Es conocida esta reactividad a partir del complejo de etileno $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ el cual demostró ser capaz de reaccionar con aldehídos aromáticos y con el $\text{Bu}^t\text{C}(\text{O})\text{H}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$, con formación de complejos de tipo hidruro-alcóxidos de Ir(III). La especie reactiva para esta transformación es el complejo vinilo de tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$, resultante de la activación C-H del bis(etileno) de partida. La ciclación del fragmento Ir-vinilo con un ligando aldehído, por formación de un enlace C-C, seguida de una serie compleja de redistribuciones permitió racionalizar la formación de los productos observados.

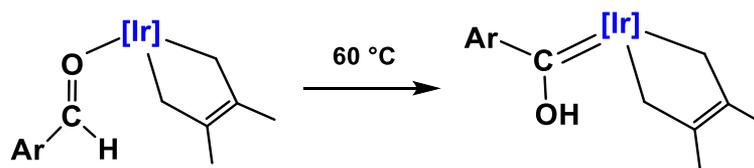


Esquema 7. Reactividad $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con aldehídos aromáticos.

Además, otro tipo de compuestos que abarcaron este estudio fue a partir de complejos de Ir(III), $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\eta^3\text{-syn-C}_4\text{H}_3\text{Me})$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)$, los cuales permitieron inducir la transformación de los aldehídos aromáticos, aunque en este caso se forman especies de naturaleza aril-carbonilo de Ir(III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{Ar})(\text{CO})$.

En estas transformaciones es conocida la activación del enlace C-H de la función aldehído y la formación de etano, buteno y benceno respectivamente. Otras reacciones interesantes son cuando se parte del complejo difenílico $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$, esta transcurre a través de un intermedio aislable, de naturaleza aducto $\eta^1\text{-O}$ del aldehído, donde para estas transformaciones presentaron pocos antecedentes bibliográficos.

Cabe mencionar que el complejo de Ir(I), $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CMeCMe}=\text{CH}_2)$ fue capaz de descarboxilar aldehídos aromáticos, a $135\text{ }^\circ\text{C}$, con formación de carbonilos de Ir(III) de composición $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ar})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CMe}=\text{CMe}_2)(\text{CO})$. El mecanismo para esta transformación resultó ser complejo. La investigación detallada permitió concluir la participación de varios productos intermedios, el primero de los cuales es un aducto $\eta^1\text{-O}$ de aldehído de Ir(III) que al transponerse genera un hidroxicarbeno, el cual no tuvo precedentes bibliográficos. El hidroxicarbeno formado genera a su vez y de manera consecutiva nuevos carbenos cíclicos de tipo Fischer. Cada una de las especies intermedias fueron aisladas hasta concluir con el estudio mecanicista del proceso final de descarboxilación [16].

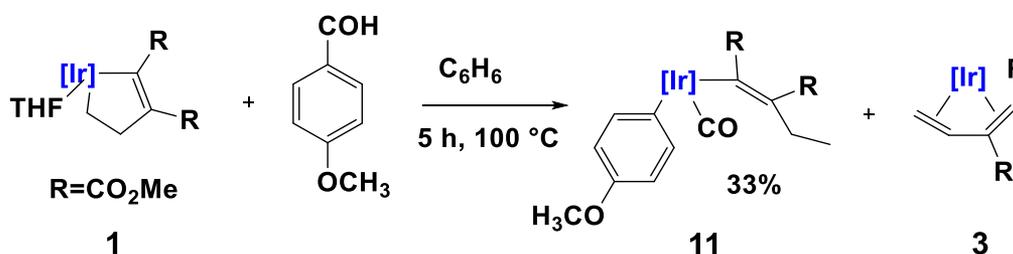


Esquema 8. Formación de hidroxicarbeno.

16] Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Mereiter, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 3120.

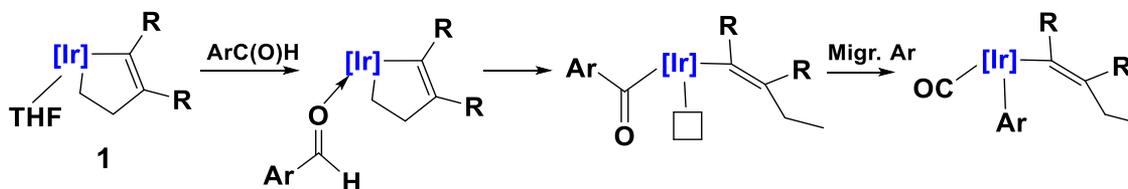
1.2.1.-REACCIÓN DEL COMPLEJO 1 CON ALDEHÍDOS AROMÁTICOS.

Continuando con el estudio de la activación de aldehídos, se ha llevado a cabo la reacción del complejo **1** con diferentes aldehídos. La reacción del metalaciclo **1** con un equivalente de anisaldehído empleando como disolvente benceno (100 °C, 5 h) conduce a la formación de una mezcla cinética, en proporción 3:1 del producto **11** y **3**. El compuesto **11** presenta como ligantes al CO, anisol y una especie alílica, (Esquema 9). El mismo resultado se obtiene al cambiar el número de eq. de aldehído (1 a 5), así como al modificar el tiempo de reacción (12 a 24 h) y la temperatura (100 a 135 °C).



Esquema 9. Activación de anisaldehído.

En base a sistemas relacionados se propone el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 10). A partir del complejo **1** y en presencia de una molécula de aldehído se propone inicialmente la activación $\eta^1\text{-O}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ hacia el centro metálico, posterior formación de un intermediario de tipo acilo con migración del átomo de hidrógeno y apertura de anillo y finalmente se produce la migración del grupo Ar hacia el metal observándose la descarbonilación de la molécula del aldehído (Esquema 10).



Esquema 10. Mecanismo de reacción para la formación de **11**.

Esta reacción indica la ruptura del metalaciclo por la activación de una molécula de anisaldehído. De hecho, el compuesto **11** es estable térmicamente y se recupera inalterado tras su calentamiento en benceno durante 12 h a 120 °C.

El complejo **11** se ha aislado en estado puro mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 4:1 respectivamente. El compuesto **11** se ha caracterizado inequívocamente mediante espectroscopia de RMN de 1 y 2 dimensiones.

En la tabla 1 se reportan las señales características que se observan en el espectro de RMN de ^1H .

<i>CH</i> (pz)	<i>CO₂Me</i>	<i>Ar-H</i>	<i>CH</i> (pz)	<i>OCH₃</i>	<i>CH₂</i>	<i>CH₃</i>
7.85, 7.77, 7.76, 7.68, 7.53, 7.02. (6H) d	3.63, 3.53 (6H) s	6.76, 6.52 (4H) 2	6.31, 6.11, (2:1) (3H) t	3.71 (1H) s	-0.09 (1H) m 1.30(1H) m	0.28 (3H) t

Tabla 1. Señales de RMN de ^1H del compuesto **11**.

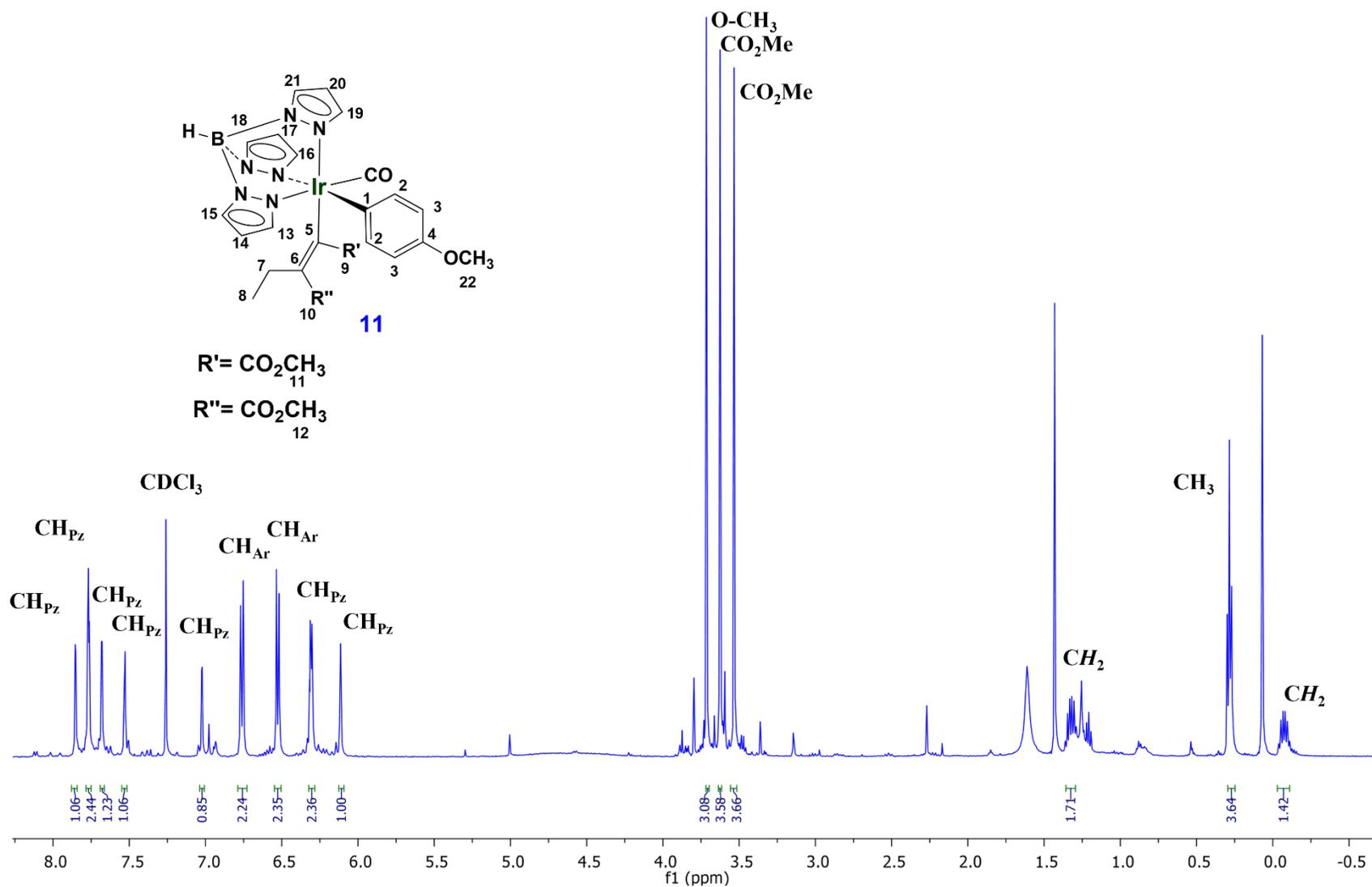


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **11** (CDCl_3 , 25 °C, 300 MHz).

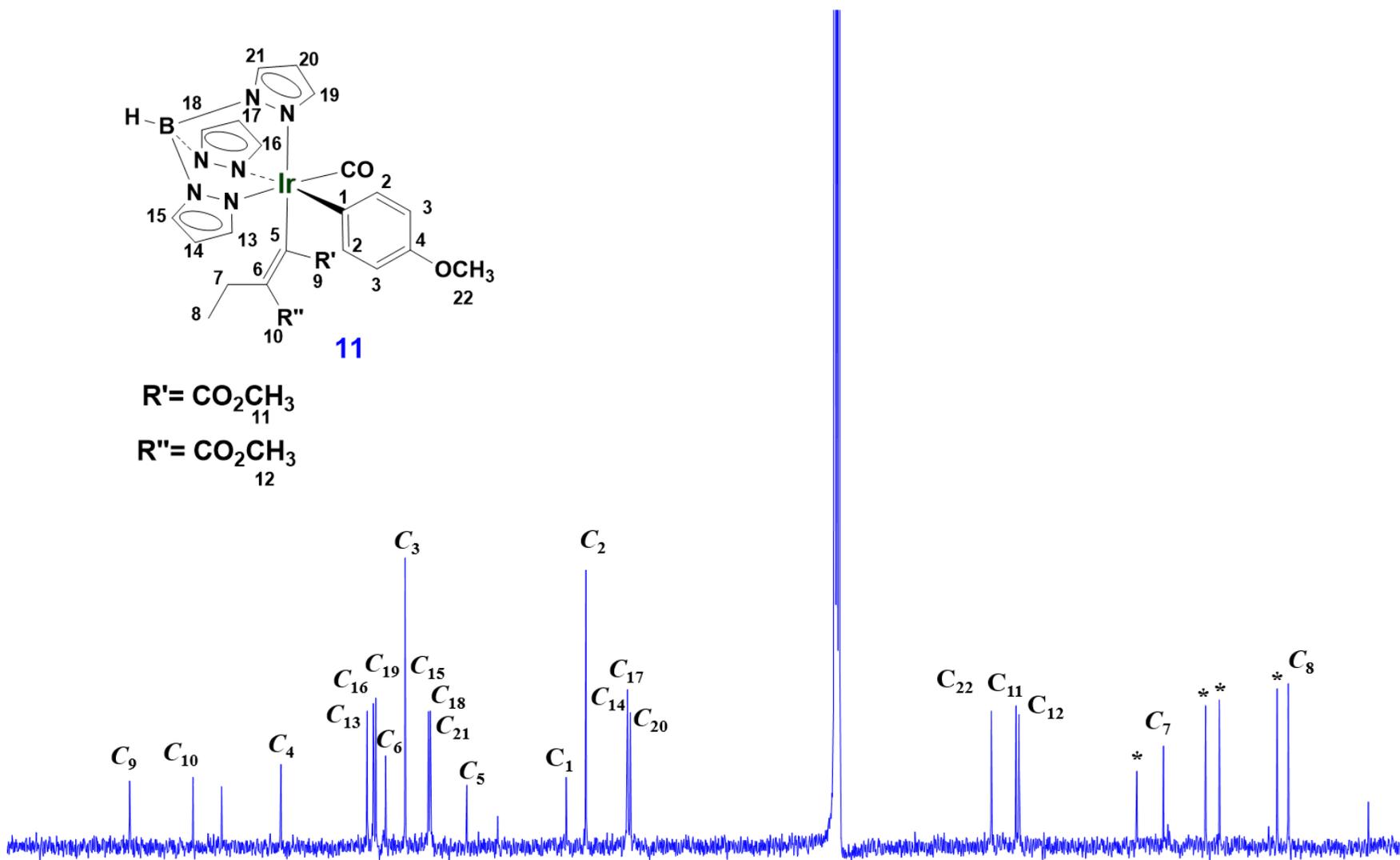


Figura 4. Espectro de RMN de ¹³C{¹H} del compuesto 14 (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz).

La estructura del compuesto **11**, se confirmó mediante difracción de rayos X de monocristal, la figura 5 muestra la representación ORTEP de la misma. En él se puede observar una estructura octaédrica distorsionada definida por los ángulos de enlace entre N1-Ir1-N5 de 85.32°, N5-Ir1-N3 de 86.08° y N3-Ir1-N1 de 85.49°.

La distancia de Ir-C25 correspondiente al ligante CO presenta un valor de 1.845 Å, la distancia de Ir-C18 correspondiente al ligante arilo presenta un valor de 2.074 Å, la distancia de Ir-C10 correspondiente al grupo alilo presenta un valor de 2.070 Å. En la tabla A1 (anexo) se muestra una selección de ángulos y distancias de enlace para este compuesto.

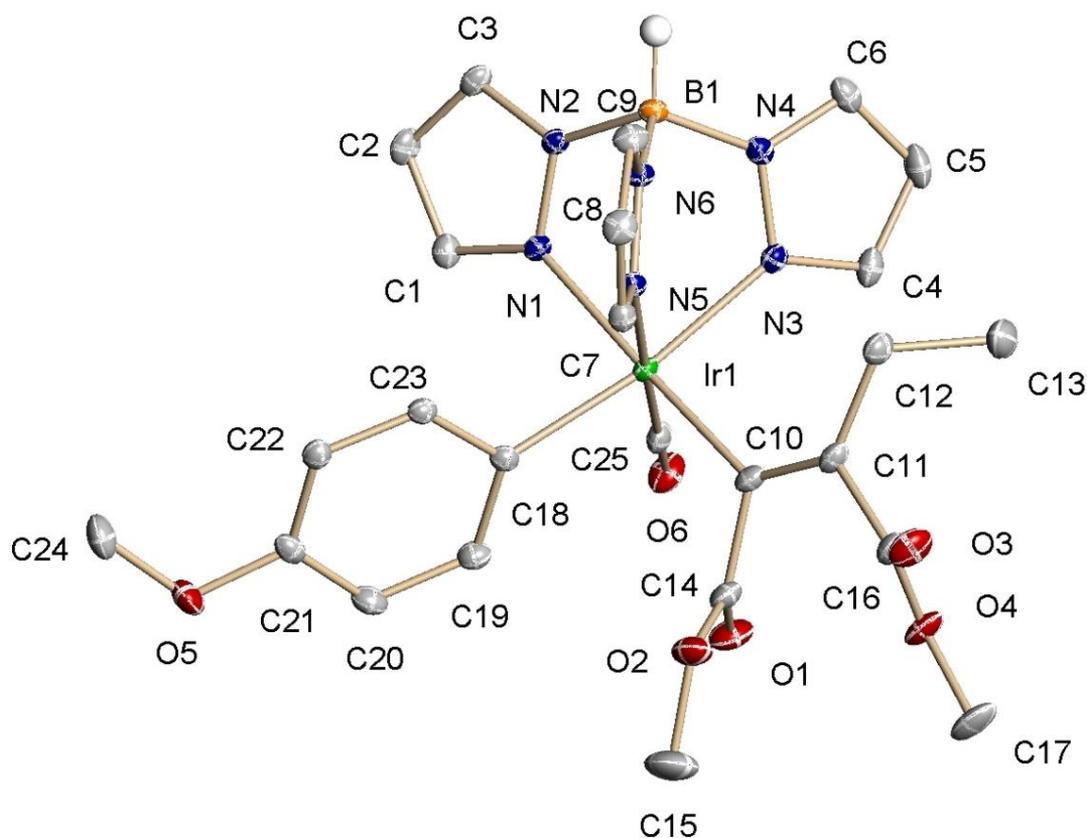


Figura 5. Representación ORTEP del compuesto **11**.

La caracterización completa de **11** se llevó a cabo mediante el análisis elemental y espectroscopía de IR (figura 5) en el que se observa la tensión de vibración a 2045 cm^{-1} correspondiente al ligante CO.

Cabe destacar que la posición y el tipo de sustituyente al ser un activante fuerte el grupo -OCH₃ se ha observado que al donar densidad electrónica al anillo aromático debilita el enlace C-H y propicia una activación con el metalociclo de iridio generando el producto **11**, siendo el primer paso de reacción la formación de un aducto η^1 -O al átomo de Ir seguido por una adición oxidativa y la posible migración del átomo de H al carbono más cercano.

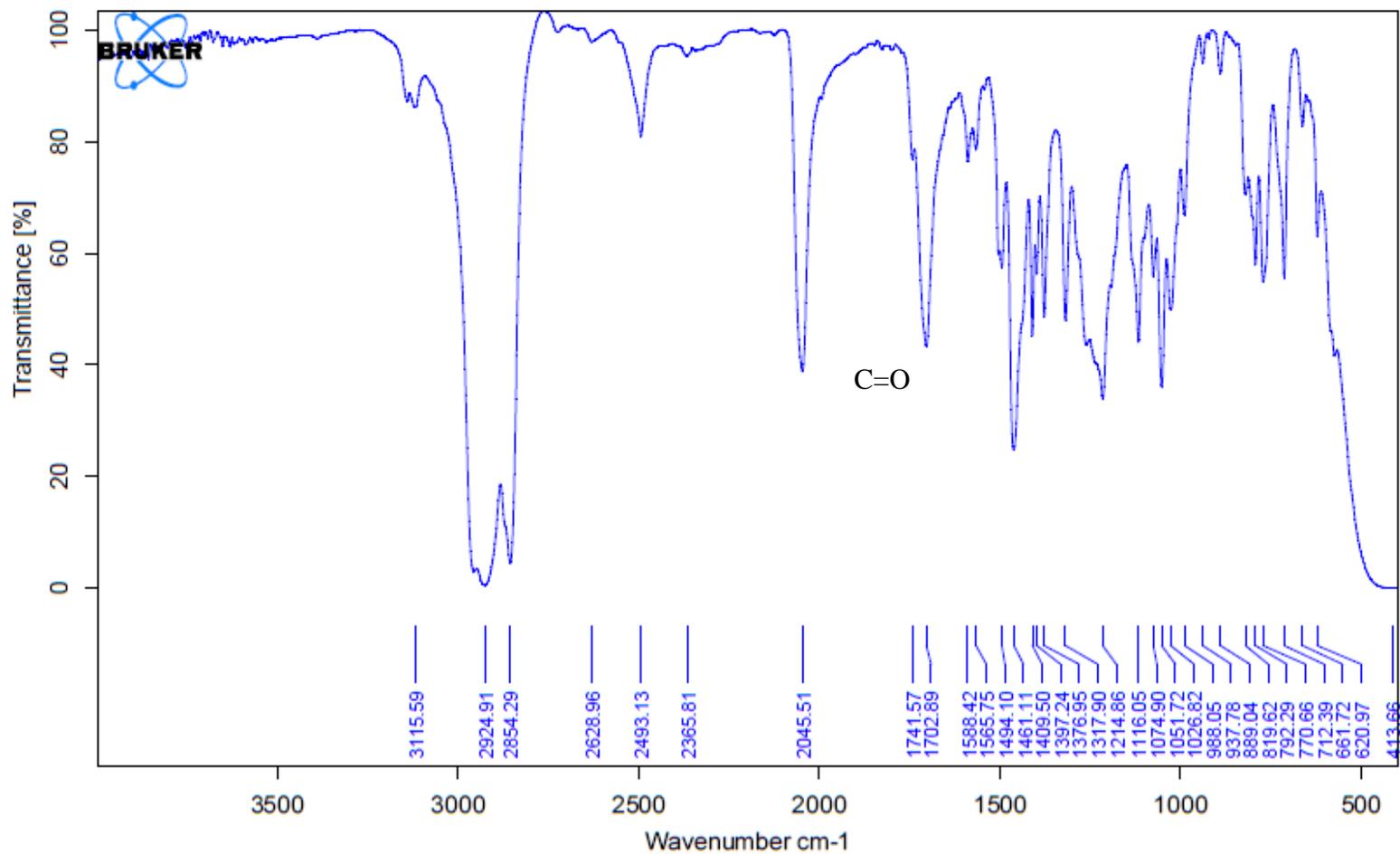
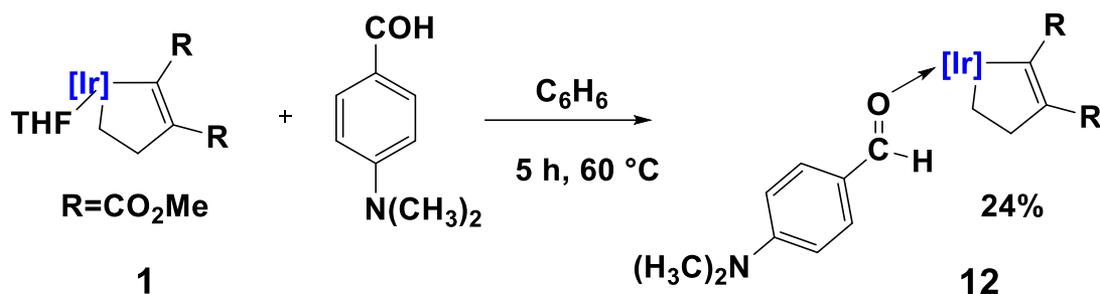


Figura 6. Espectro del compuesto 11 (nujol).

Con el objetivo de comparar la influencia del sustituyente del anillo aromático del aldehído, ya que el ser electroatractor o electrodonador puede modificar el resultado, se llevó a cabo la reacción del metalacilo **1** con 1.5 eq. de *p*-dimetilaminobenzaldehído en benceno (60 °C, 5 h) y el resultado muestra la formación de una mezcla del aducto **12** y material de partida en proporción 3:1. (esquema 11)



Esquema 11. Activación de *p*-dimetilaminobenzaldehído a 5 h a 60°C.

Esta reacción indica que al modificar el sustituyente del anillo aromático por un activante más fuerte, se obtiene al mismo tiempo de reacción la especie **12**, siendo este compuesto un intermediario del producto de descarbonilación final.

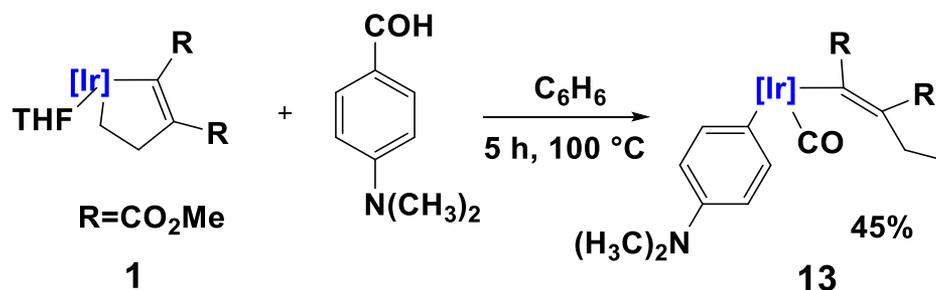
La especie **12** se ha aislado en estado puro mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 5:1 respectivamente. El compuesto **12** se ha caracterizado inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 2 se muestran las señales más características de su espectro de RMN de ¹H.

COH	CH (pz)	CO ₂ Me	Ar-H	CH (pz)	N(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂
9.82	7.70, 7.68,	3.70, 3.41	7.73,	6.27,	3.10	2.65, 1.02
(1H) s	7.63, 7.60,	(6H) s	6.62	6.18, 6.07	(6H) s	(4H) d
	7.57, 7.36.		(4H) 2	(3H) t		
	(6H) d					

Tabla 2. Señales de RMN de ¹H del compuesto **12**.

El sustituyente $N(CH_3)_2$ en el anillo aromático posee un par de electrones libres lo que origina que sea un activador fuerte, los electrones no enlazados generan estabilidad por resonancia al compuesto originando que la energía de activación sea menor, por lo que fue posible aislar el intermediario de reacción **12**.

Sin embargo, si la reacción se calienta a mayor temperatura ($100\text{ }^\circ\text{C}$) por 5 h se observa por RMN de ^1H la formación del complejo **13** como el derivado que resulta del proceso de descarbonilación del aldehído, con una estructura análoga al compuesto **11** (Esquema 12).



Esquema 12. Activación de *p*-dimetilaminobenzaldehído a 100°C .

El complejo **13** se ha aislado en estado puro mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 4:1 respectivamente, se caracterizó inequívocamente por espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 3 se muestran las señales más características de su espectro de RMN de ^1H . El espectro de IR del compuesto muestra la banda de vibración correspondiente al ligante C-O a 2044 cm^{-1} ; y a partir del análisis elemental se corrobora la pureza del compuesto.

El compuesto **13** presenta una señal en el espectro de RMN de ^{13}C a δ a 165.0 ppm correspondiente al ligante CO.

CH (pz)	CO_2Me	Ar-H	CH (pz)	$N(CH_3)_2$	CH_2	CH_3
7.85, 7.76, 7.68, 7.52, 7.04. 1:2:1:1:1:1 (6H) d	3.62, 3.55 (6H) s	6.74, 6.55 (4H) d	6.30, 6.11 2:1 (3H) t	2.86 (6H) s	-0.07 (1H) m 1.32(1H) m	0.28 (3H) t

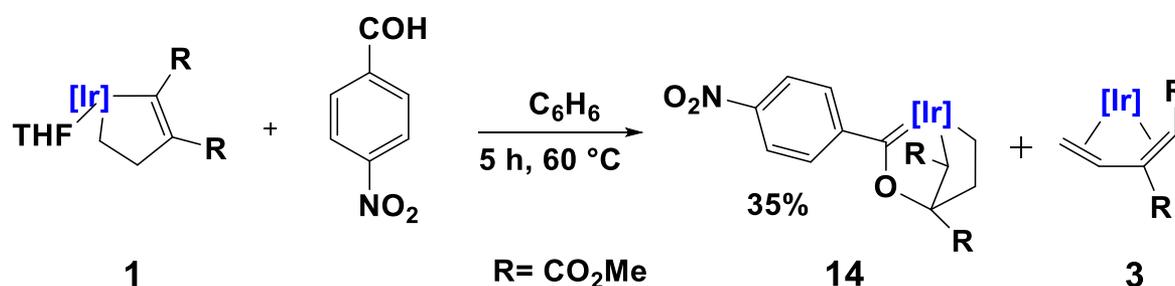
Tabla 3. Señales de RMN de ^1H del compuesto **13**.

Por otro lado, se observa que el sustituyente donador de electrones (activante fuerte) en la posición *para* del anillo aromático influye directamente en la estabilidad y generación de las especies de descarbonilación **11** y **13**.

Dado que el sustituyente del anillo aromático juega un papel importante para la reactividad de estos compuestos, se decidió estudiar la activación de *p*-nitrobenzaldehído, que al contener un sustituyente desactivante, podría originar por efecto inductivo que la reactividad sea más lenta.

Cuando se hace reaccionar al metalaciclo **1** con 1.5 eq. de *p*-nitrobenzaldehído en benceno (60 °C, 5 h) se observa la formación de una mezcla cinética, en proporción 3:1 del producto **14** más el isómero *trans* (**3**). En este caso pudimos deducir y con base en el estudio espectroscópico que el compuesto **14** se genera como una especie bicíclica (Esquema 13).

Independiente de las condiciones de reacción como concentración (1 a 5 equivalentes), temperatura (60 a 120°C) y tiempo (4 a 24 h) se obtiene el mismo resultado en todos los casos.



Esquema 13. Mezcla de reacción obtenida debida a la Activación de *p*-nitrobenzaldehído a 5 h a 60 °C.

En esta reacción podemos definir la formación de un compuesto bicíclico por la activación de una molécula de *p*-nitrobenzaldehído, previa sustitución del ligante THF del complejo **1**. El ligante *p*-nitrobenzaldehído se transforma en un ligante carbeno de tipo Fischer, con el oxígeno unido selectivamente al carbono olefínico en β del metalaciclo original, y el hidrogeno aldehídico, se ha transferido al otro carbono olefínico que está en α con respecto al metal.

El complejo **14** se ha aislado en estado puro mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 3:2 respectivamente. El compuesto **14** se ha

caracterizado inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 4 se muestran las señales características por RMN de ^1H de **14**.

<i>CH</i> (pz)	CO_2Me	Ar- <i>H</i>	<i>CH</i> (pz)	Ir- CH_2	Ir- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$
8.17, 7.81, 6.93, 6.75 1:3:1:1 (6H) d	3.91, 3.32 (6H) s	7.62, 7.91 (4H) d	6.35, 6.12 6.05 (3H) t	1.42 (2H) m	0.91 (2H) m

Tabla 4. Señales de RMN de ^1H del compuesto **14**.

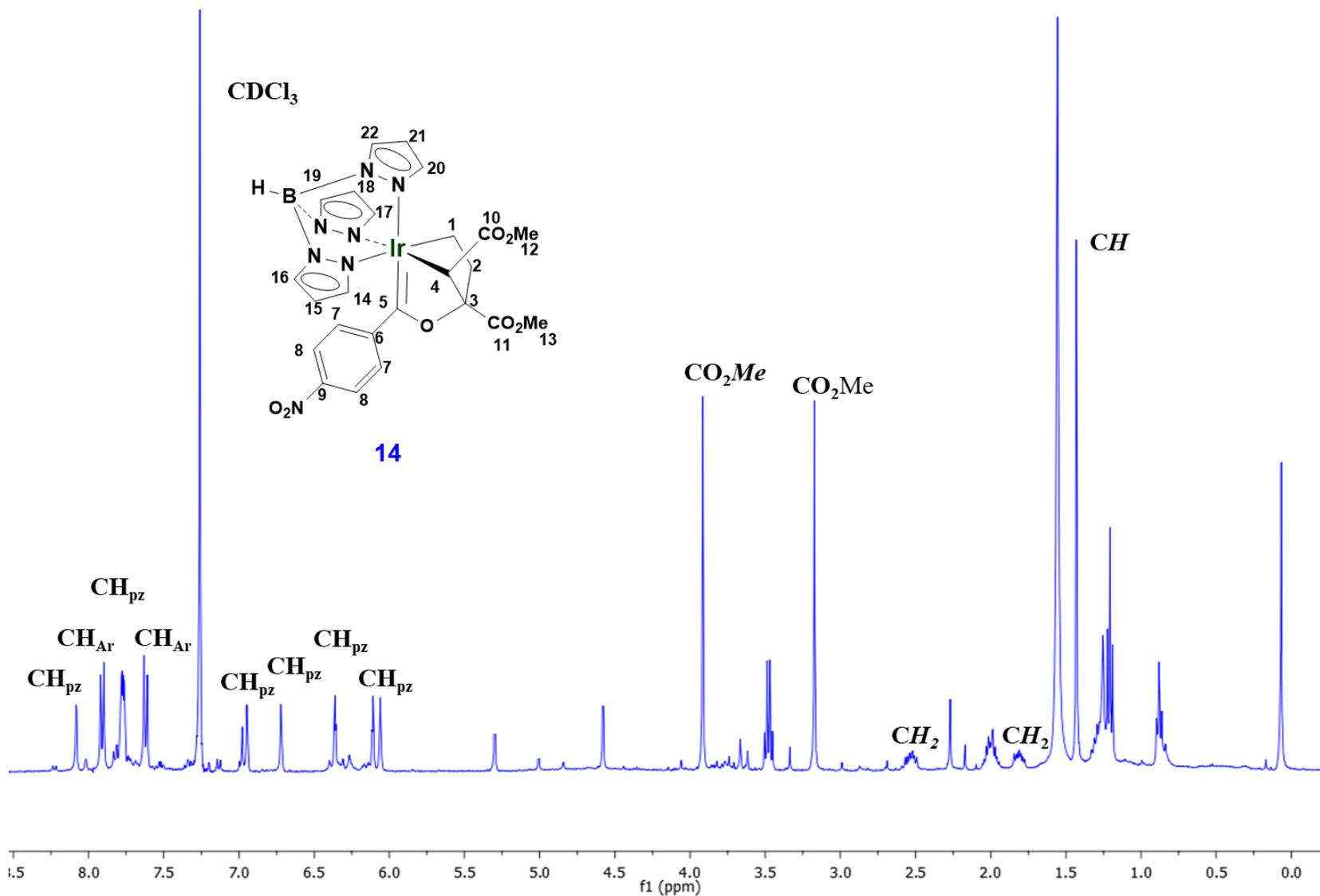


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **14** (CDCl_3 , 25 °C, 300 MHz).

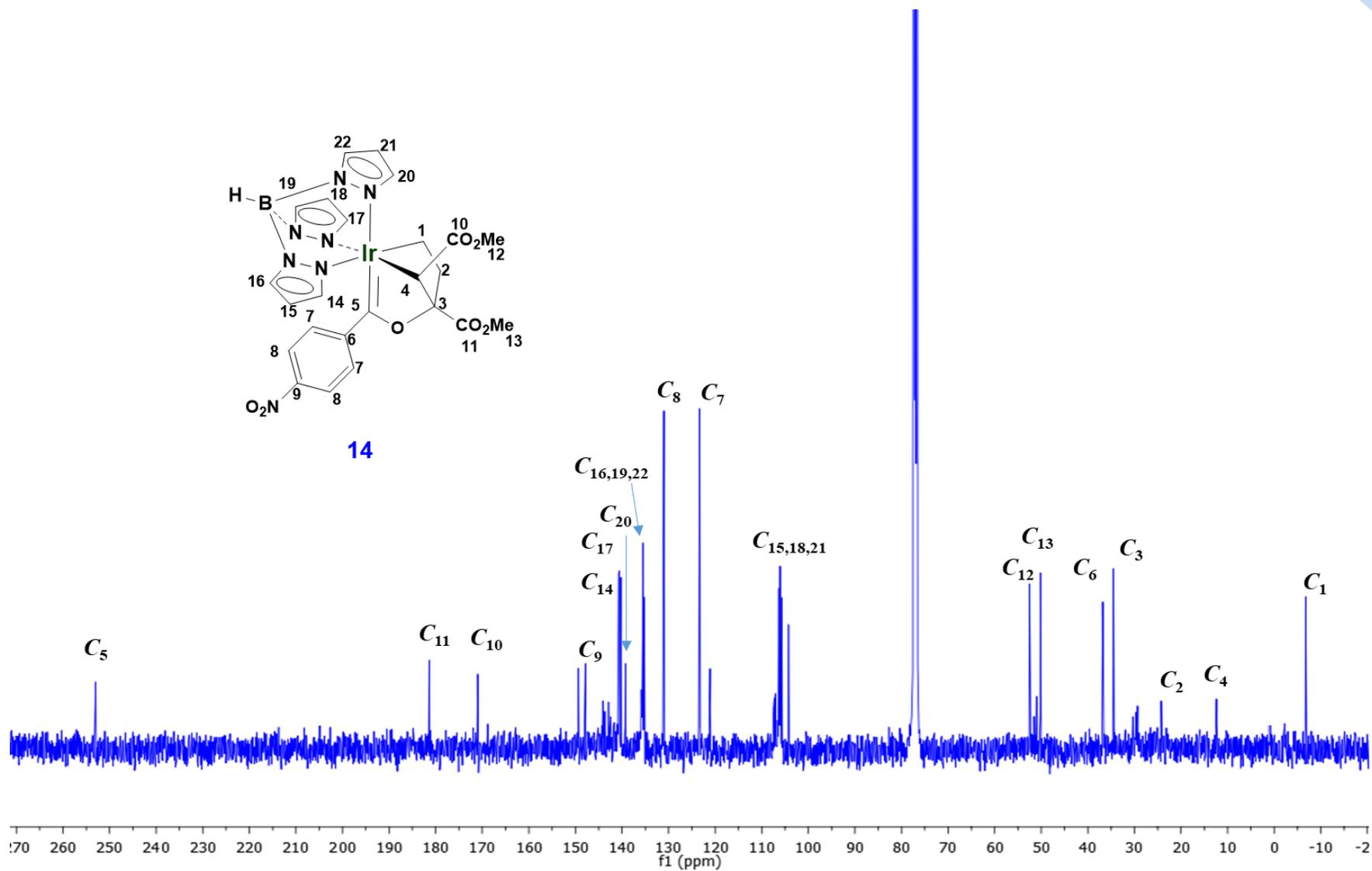


Figura 8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **14** (CDCl_3 , 25 °C, 75 MHz).

La estructura del compuesto **14** además de por las técnicas habituales, se ha confirmado mediante difracción de rayos X de monocristal. En la figura 9 se muestra la representación ORTEP de **14**. El compuesto **14** adopta una geometría octaédrica distorsionada definida por los ángulos de N5-Ir-N1 de 86.15°, N5-Ir-N3 de 83.69°. Por otro lado, se observa que la distancia de Ir-C18 tiene un valor de 1.904 Å, lo que indica la formación de un compuesto de tipo carbeno la distancia de Ir-C11 y Ir-C17 correspondiente al enlace sencillo presentan una distancia de enlace de 2.097 y 2.103 Å respectivamente, observando la formación de una especie bicíclica. En la tabla A2 (Anexo) se puede encontrar una selección de ángulos y distancias de enlace para este compuesto.

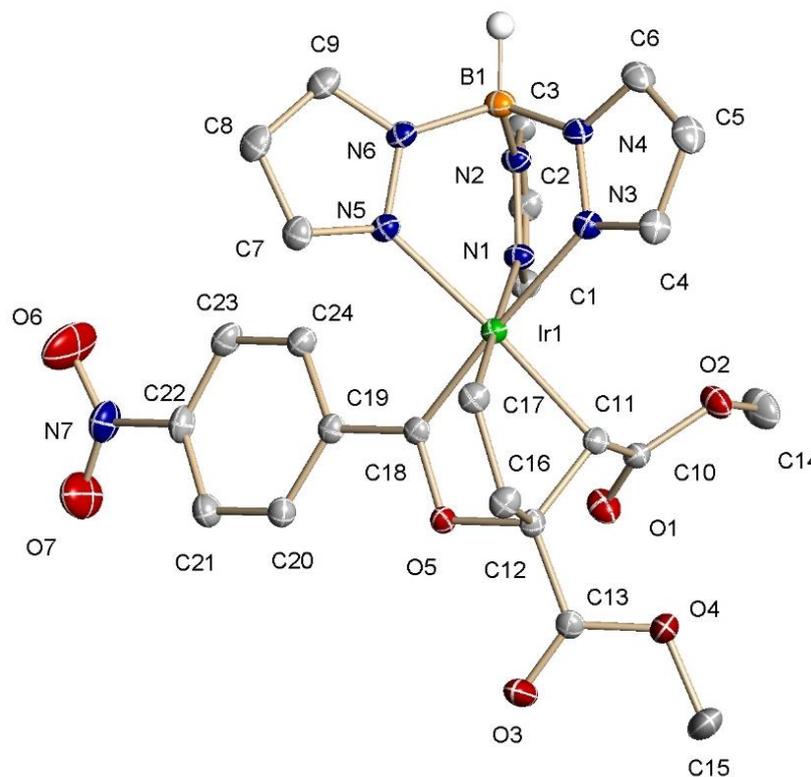
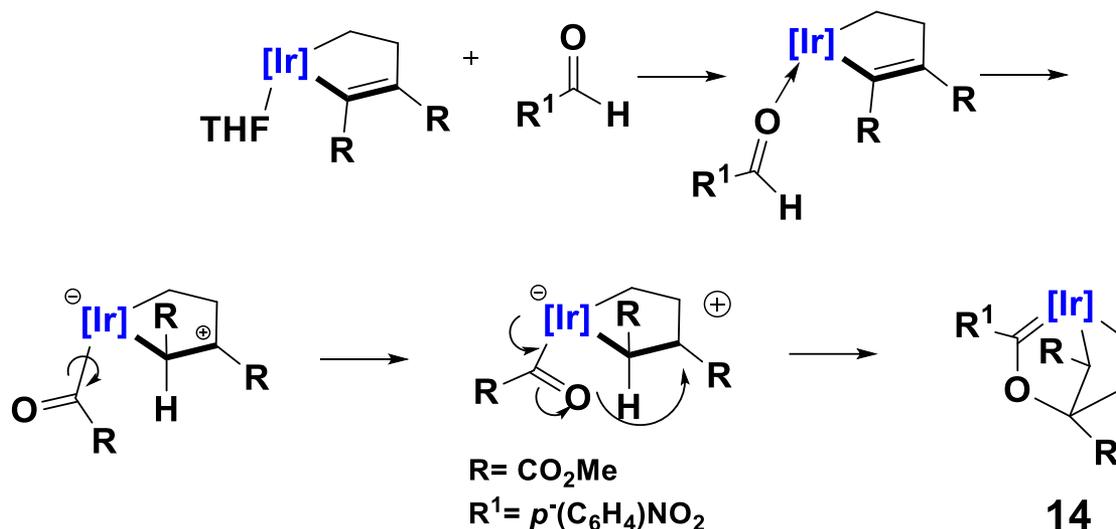


Figura 9. Representación ORTEP del compuesto **14**.

La presencia del grupo -NO₂ al ser un sustituyente electroattractor fuerte hacia el anillo aromático, produce un cambio de reactividad formándose la especie bicíclica **14** en lugar del producto de la descarboxilación observado anteriormente (compuestos **11** y **13**).

Con base en lo anterior se propone el posible mecanismo de formación para el complejo **14**; este mecanismo se apoya en los cálculos DFT realizados previamente en el grupo para sistemas relacionados. [15] Inicialmente se propone la sustitución del ligante THF por la molécula de aldehído tipo η^1 .

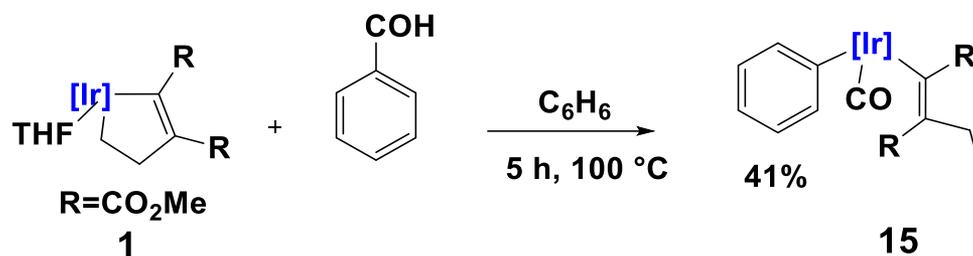
A continuación, se produce la activación en α del enlace C-H del aldehído con la subsecuente formación de un intermediario de tipo acilo. La última etapa del mecanismo consistiría en el acoplamiento entre el átomo de oxígeno del grupo acilo y el carbono de la posición β del metalaciclo. Para esta última etapa es necesario la posible rotación del ligante acilo alrededor del enlace Ir-C para que el átomo de O se oriente hacia el metalaciclo.



Esquema 14. Mecanismo de reacción para la formación de 14.

Como se puede observar la modificación del sustituyente en el anillo aromático influye directamente en la obtención de los productos de descarboxilación o la formación de especies bicyclícas por lo que se lleva a cabo el estudio de reactividad del aldehído aromático sin sustituyentes en el anillo.

La reacción del metalaciclo **1** con 1.5 eq. de benzaldehído en benceno (100 °C, 5 h) conduce a la formación de una mezcla cinética, en proporción 5:1 del producto de **15** y compuestos que no se han podido aislar. Con base en el análisis espectroscópico se dedujo la ruptura del metalaciclo y la formación de un complejo con un grupo –CO coordinado (Esquema 15). El mismo resultado se obtiene al cambiar el número de equivalentes (1-5 eq.) de benzaldehído, modificar el tiempo de reacción (4 a 24 h) y la temperatura (100 a 120°C).



Esquema 15. Activación de benzaldehído a 4 h.

Esta reacción indica la ruptura del metalacido por activación de una molécula de benzaldehído, siendo el compuesto **15** estable térmicamente, Tras su calentamiento en benceno durante 12 h a 120 °C se recupera inalterado.

Como se puede observar, en presencia de benzaldehído al no poseer sustituyentes que modifiquen la densidad electrónica del anillo aromático este reacciona con el metalacido de iridio para generar el producto de descarbonilación, análogo al producto **11** y **13**.

El compuesto **15** se aísla mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 1:1 respectivamente. El compuesto **15** se caracterizó inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 5 se muestran las señales características por RMN de ^1H .

<i>CH</i> (pz)	<i>CO₂Me</i>	<i>Ar-H</i>	<i>CH</i> (pz)	<i>CH₂</i>	<i>CH₃</i>
7.85, 7.77, 7.67, 7.54, 7.01. 1:2:1:1:1 (6H) d	3.62, 3.52 (6H) s	6.91 (5H) m	6.32, 6.14 2:1 (3H) t	-0.07 (1H) m 1.32(1H) m	0.28 (3H) t

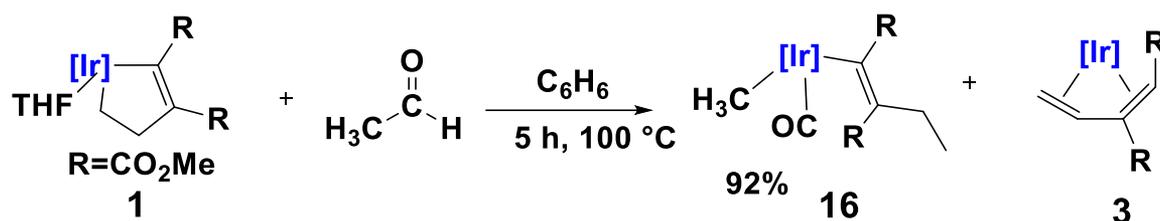
Tabla 5. Señales de RMN de ^1H del compuesto **15**.

Las características que otorgan los aldehídos aromáticos para la reactividad frente a metalacidos fue evaluada con base al sustituyente del anillo aromático (electrodonador y/o electroattractor) o sin sustituyentes, obteniendo los productos de descarbonilación correspondientes o en caso del benzaldehido una especie bicíclica.

Para completar el estudio de reactividad y así poder comparar la reactividad de los aldehídos aromáticos se ha llevado a cabo el estudio de reactividad con aldehídos alifáticos.

1.2.2.-REACCIÓN DEL COMPLEJO 1 CON ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS.

La reacción del metalaciclo **1** con 1.5 equivalentes de acetaldehído en benceno (100 °C, 5 h) conduce a la formación de una mezcla cinética, en proporción 5:1 de los productos **3** y **16**. Estos productos se obtienen de la ruptura del metalaciclo y la formación de un complejo con un grupo –CO coordinado (Esquema 16). El mismo resultado se obtiene al cambiar las condiciones de reacción, el número de equivalentes (1-5) de acetaldehído y la modificación del tiempo de reacción (5 a 24 horas) y la temperatura (100- 120°C).



Esquema 16. Activación de acetaldehído.

El complejo **16** análogo a las especies **11** y **13** se aísla mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 5:1 respectivamente. Este complejo se caracterizó inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 6 se muestran las señales representativas por RMN de ¹H.

CH (pz)	CO ₂ Me	CH (pz)	Ir-CH ₃	CH ₂	CH ₃
7.76, 7.72, 7.69, 7.67, 7.60, 7.58. (6H) d	3.76, 3.66 (6H) s	6.31 (9H) m	0.81 (3H) s	1.33 (2H) m	0.31 (3H) t

Tabla 6. Señales de RMN de ¹H del compuesto **16**.

El estudio por difracción de rayos X de monocristal de **16** (figura 10), muestra que el compuesto opta una geometría octaédrica distorsionada definida por los ángulos de enlace entre N5-Ir-N1 de 84.54° y N5-Ir-N3 de 87.76°. Por otro lado, la distancia del enlace Ir-C19 presenta un valor de 1.868 Å, correspondiente al enlace de Ir-C10 presenta un valor de 2.064 Å y la distancia del enlace de Ir-C18 es de 2.100 Å, cuyo valor se encuentra dentro del intervalo esperado para un enlace C-Ir. En la tabla A4 (anexo) se puede encontrar una selección de ángulos y distancias de enlace para este compuesto.

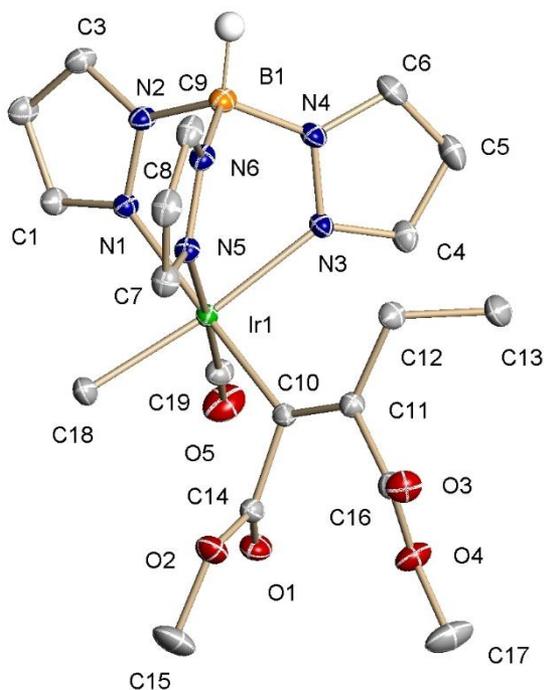
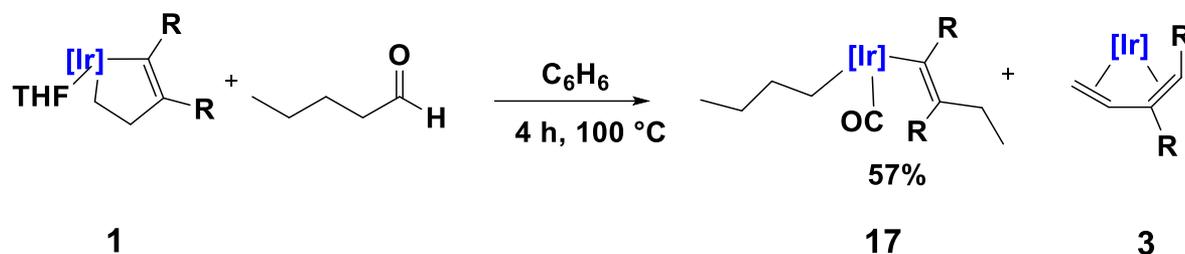


Figura 10. Representación ORTEP del compuesto **16**.

En el espectro de IR se observa la vibración del enlace C-O a 2052 cm^{-1} , aunado al análisis elemental muestra una alta pureza del compuesto **16**.

Se puede observar que, al emplear aldehídos alifáticos, el impedimento estérico es mucho menor y se obtiene un producto de descarboxilación, en el cual las señales de RMN de ^1H son análogas a la de los compuestos **11**, **13** y **15**, donde la cadena alifática no genera modificación alguna sobre el resultado.

Al emplear un aldehído alifático con una cadena más larga como el pentanal bajo las mismas condiciones de reacción (100 °C, 4 h) se observa la formación de una mezcla cinética, en proporción 2:1 del producto **17** más el compuesto **3**; generándose la ruptura del metalaciclo y la formación de un complejo con un grupo –CO coordinado (Esquema 15).



Esquema 17. Activación de pentanal.

El compuesto **17** se ha aislado en estado puro mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 5:1 respectivamente. Podemos observar en el espectro de IR, 1 banda a 2046 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C-O, así mismo análisis elemental del complejo **17** muestra una elevada pureza.

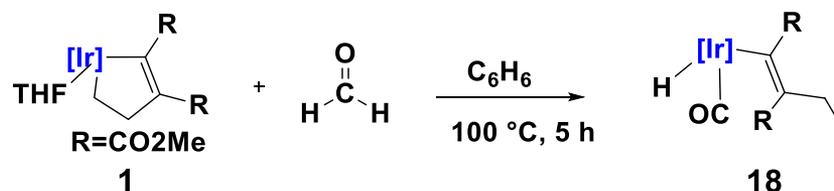
Por otro lado, el compuesto **17** se ha caracterizado inequívocamente mediante espectroscopia de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 7 se incluyen los desplazamientos químicos por RMN de ^1H del complejo **17**.

CH (pz)	CO ₂ Me	CH (pz)	Ir-CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	Ir-CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	Ir-CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	Ir-CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃	CH ₂	CH ₃
7.71, 7.53 5:1 (6H) m:d	3.81, 3.63 (6H) s	6.27, 6.24 1:2 (3H) t	0.92 (3H) t	1.31 (2H) m	1.71 (2H) m	1.94 (2H) t	1.26 (2H) m	0.26 (3H) t

Tabla 7. Señales de RMN de ^1H del compuesto **17**.

Con base en los resultados obtenidos, podemos deducir que la incorporación de la cadena alifática en el aldehído no influye el efecto estérico hacia el centro metálico por tanto se lleva a cabo sin problema el proceso de descarbonilación, sin embargo, el rendimiento experimental disminuye hasta un 57% debido a la generación de la especie **3**.

Observando que al reducir el efecto estérico en la reacción obtenemos mejor rendimiento en la reacción, por ende, llevamos a cabo la reacción del metalacilo (**1**) con 1.5 equivalentes de formaldehído en benceno bajo las mismas condiciones de reacción (100 °C, 5 h) la reacción conduce a la formación cuantitativa del compuesto **18**. Se observa la ruptura del metalacilo y la formación de un complejo con un grupo –CO coordinado (Esquema 16).



Esquema 16. Activación de formaldehído.

El complejo **18** se ha aislado mediante cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 5:1 respectivamente. El compuesto **18** se caracterizó inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 8 se reportan las señales características a partir del estudio por RMN de ¹H.

<i>CH</i> (pz)	<i>CO₂Me</i>	<i>CH</i> (pz)	<i>Ir-H</i>	<i>CH₂</i>	<i>CH₃</i>
7.78, 7.72, 7.65, 7.57, 7.54, 7.32. (6H) d	3.76, 3.60 (6H) s	6.42 (9H) m	-17.34 (1H) s	1.32 (2H) m	0.31 (3H) t

Tabla 8. Señales de RMN de ¹H del compuesto **18**.

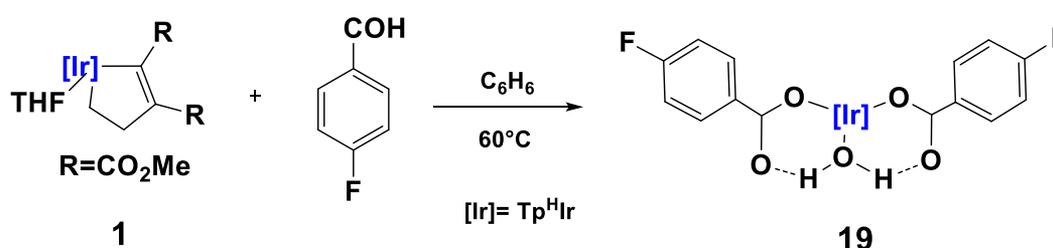
La incorporación del aldehído más simple como formaldehído, al no generar impedimento estérico ni efectos inductivos, se obtiene el producto de descarbonilación de manera cuantitativa.

En espectro de IR, se observa la vibración del enlace C-O a 2050 cm^{-1} y el análisis elemental confirma su elevada pureza.

1.2.3.-REACCIÓN DEL COMPLEJO 1 CON ÁCIDO *P*-FLUORBENZOÍCO.

Al llevar a cabo la reactividad con ácidos carboxílicos aromáticos con sustituyentes electronegativos en el anillo aromático como fluoruro se puede observar la obtención del compuesto **19**, en donde dos moléculas de ácido se coordinan y se estabilizan por puentes hidrógeno.

La reacción del metalacido (**1**) con 1.5 equivalentes de ácido *p*-fluorobenzoico en benceno ($60\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h) conduce a la formación de una mezcla cinética, en proporción 4:1 del producto **19** y compuestos que no han podido ser aislados. Se observa la formación de una especie bicíclica con la coordinación de una molécula de agua (Esquema 17). El mismo resultado se obtiene al cambiar el número de equivalentes de aldehído, modificar el tiempo de reacción y la temperatura.



Esquema 18. Síntesis del compuesto **19**.

En esta reacción se puede observar la formación del *acuocomplejo* **19** la cual presenta dos ligandos benzoato monodentados y un ligando acuo, el cual forma una especie bicíclica a través de puentes de hidrógeno que interaccionan con los átomos de oxígeno del ácido.

El compuesto **19** se aísla por cromatografía en columna de gel sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-pentano en proporción 5:1 respectivamente.

Se propone que la formación del compuesto **19** podría ocurrir a través de un intermedio con un ligando alquenilo, que resulta de la coordinación de una molécula del ácido *p*-fluorobenzoico con inserción del átomo del H del

ácido en el enlace Ir-CH₂ produciéndose la apertura del anillo y la coordinación de una molécula de agua. A continuación, reaccionaría con una segunda molécula del ácido originando la salida del ligando olefina y la formación del compuesto final **19**.

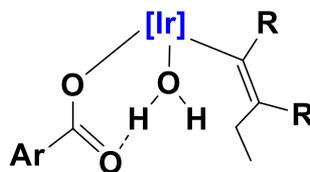


Figura 11. Intermediario para la formación de **19**.

El compuesto **19** se ha caracterizado inequívocamente mediante espectroscopia de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 9 se muestran las señales características del espectro de RMN de ¹H.

<i>CH</i> (pz)	<i>C³H</i>	<i>C⁴H</i>	<i>CH</i> (pz)	<i>C¹H</i>	<i>H</i>
8.03, 7.86, 7.83, 6.71 1:2:1:2 (6H) d	8.03 (4H) t	7.01 (4H) t	6.52, 6.28 1:2 (3H) t	2.17 (2H) s	2.17 (2H) s

Tabla 9. Señales de RMN de ¹H del compuesto **19**.

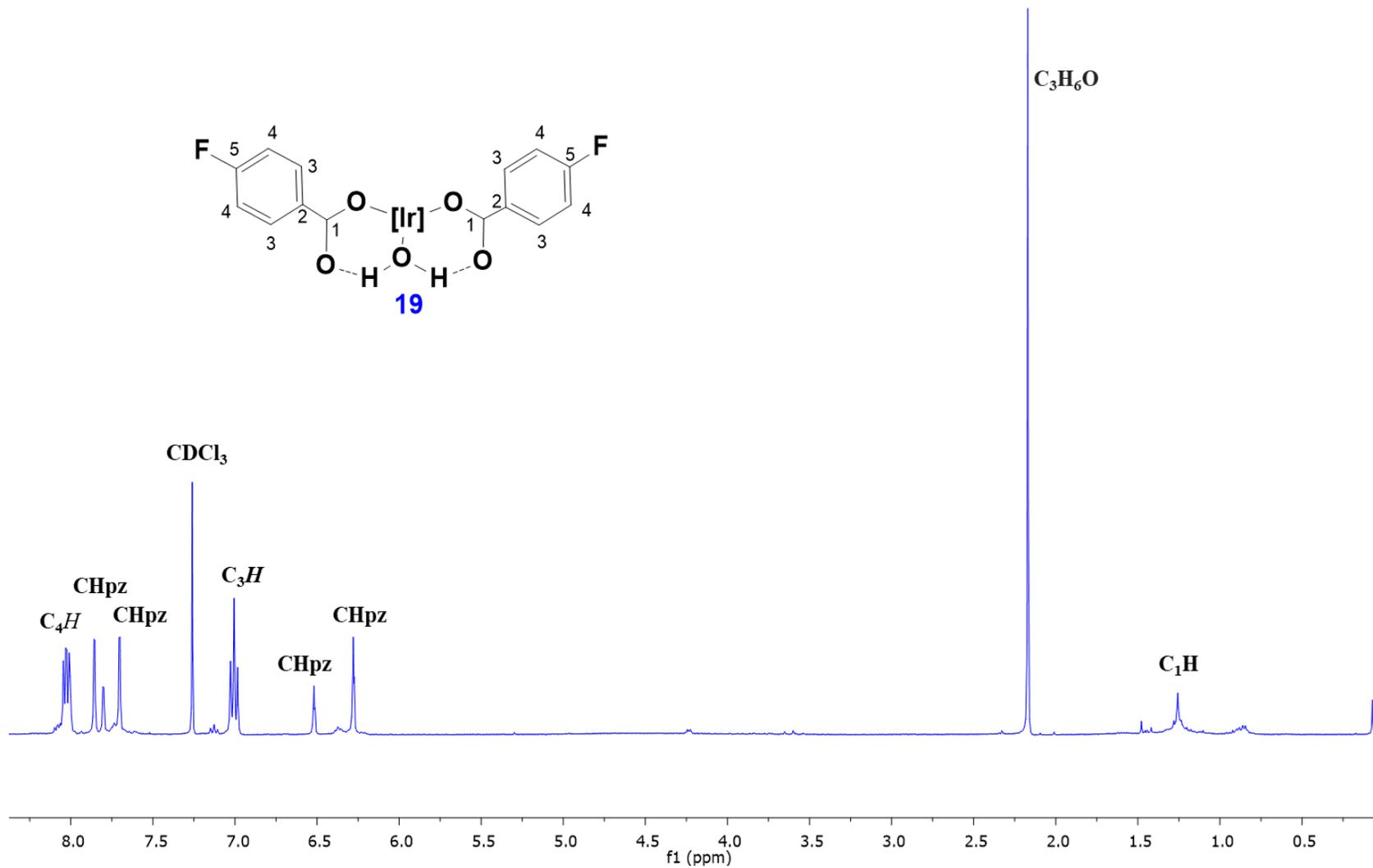


Figura 12. Espectro de RMN de ¹H del compuesto **19** (CDCl₃, 25 °C, 300 MHz).

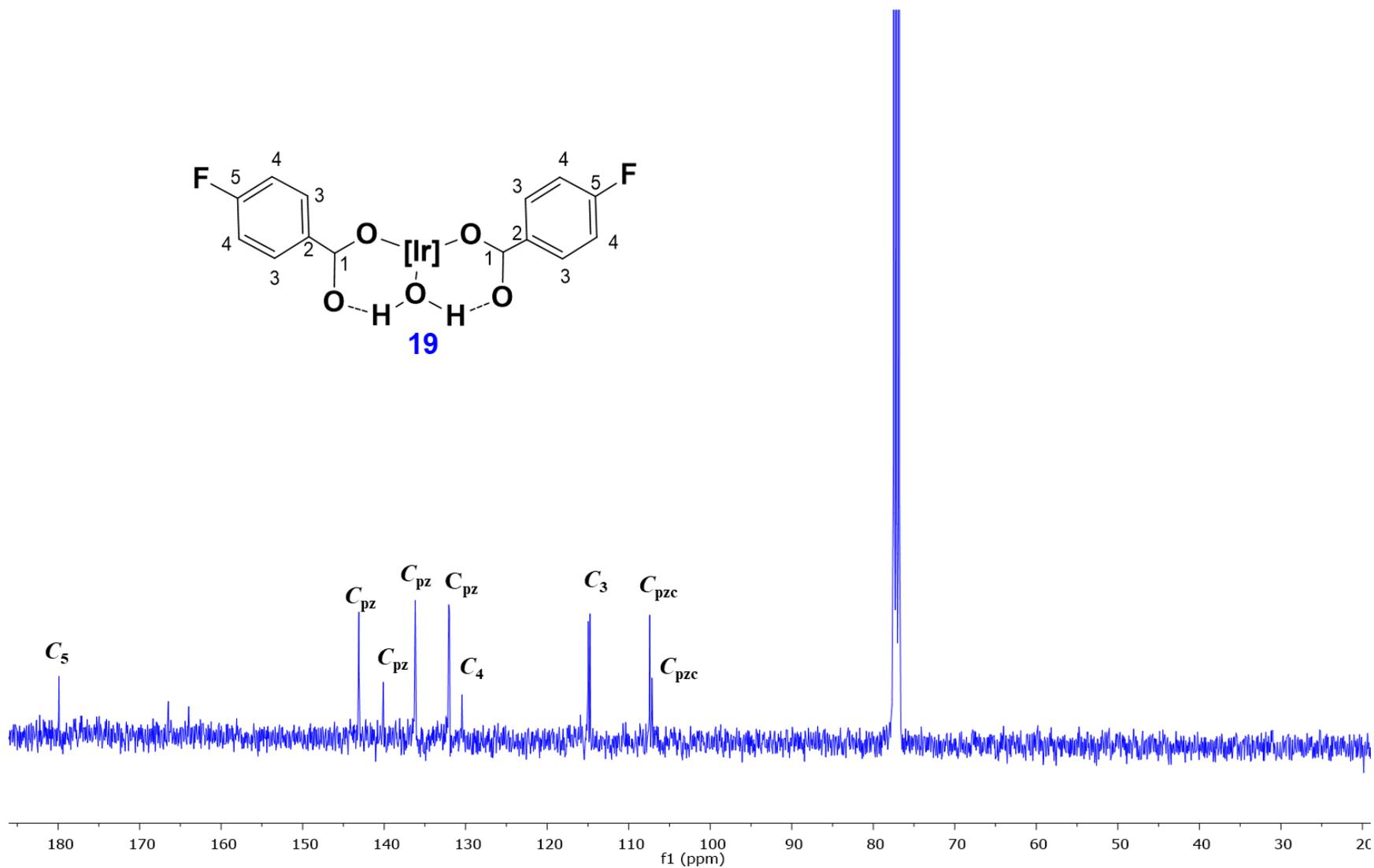


Figura 13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **19** (CDCl_3 , 25 °C, 100 MHz).

En la figura 14 se muestra la representación ORTEP de la estructura de **19**. La distancia del enlace Ir-O3 presenta un valor de 2.043 Å, la distancia de enlace de Ir-O1 de 2.049 Å, la distancia del enlace de Ir-O5 de la molécula de agua presenta una distancia de enlace de 2.086 Å. En la tabla A2 (Anexo) se puede encontrar una selección de ángulos y distancias de enlace para este compuesto.

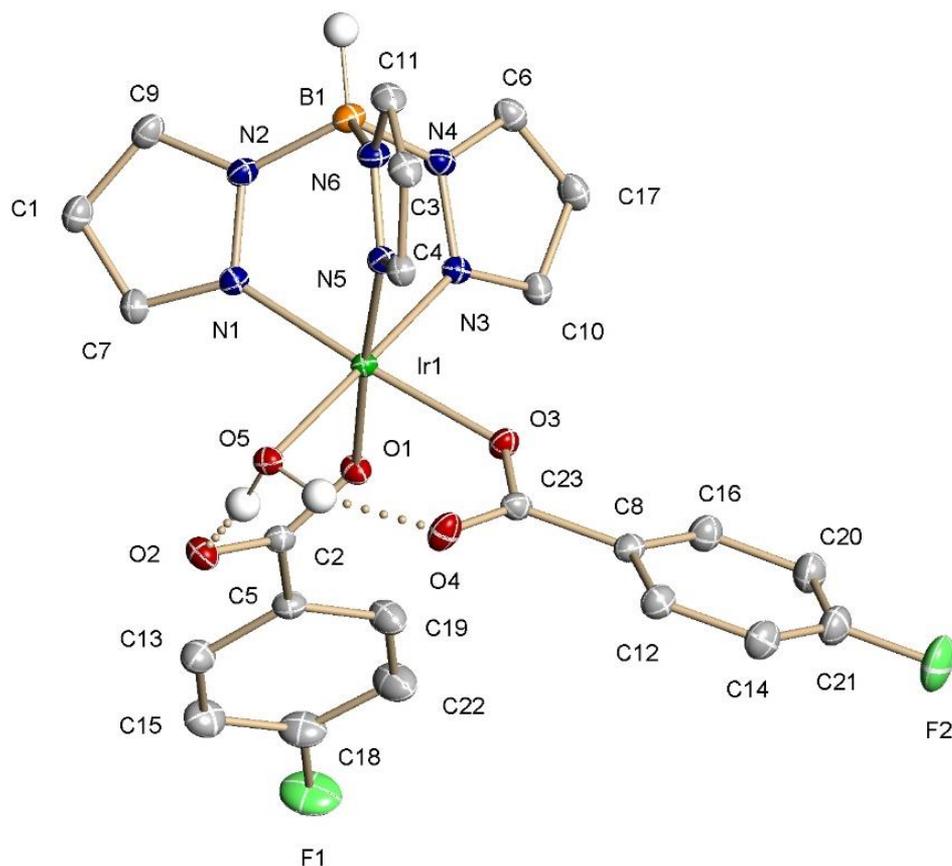


Figura 14. Representación ORTEP del compuesto **19**.

La presencia de agua en el medio de reacción conlleva a que el ácido carboxílico forme una especie hidrato, esta especie interactúa con el metalociclo para sustituir al grupo alilo, se genera una vacante de coordinación que ocupa el agua y el complejo se estabiliza formando una especie bicíclica por puentes de hidrógeno.

1.3.-CONCLUSIONES

-La activación de aldehídos aromáticos con respecto a aldehídos alifáticos presentan una reactividad diferente, ya que en el primer caso el efecto de sustitución hacía el anillo aromático como (electroattractores/electrodonadores) modifican el comportamiento y por ende la generación de las posibles especies intermedias para el proceso de descarbonilación.

La reactividad en estas especies se asocia principalmente a la naturaleza y posición del sustituyente en el anillo aromático, siendo así, cuando un sustituyente aporta densidad electrónica, deslocaliza la densidad del anillo y genera una energía de activación menor.

-En el caso del anisaldehído, el sustituyente en la posición *p*- del anillo aromático (-OCH₃), el átomo de oxígeno aporta densidad electrónica a través de un enlace π , lo cual genera la activación de la posición *para* en el anillo aromático, generando la especie **11**, en la cual se observa la activación del enlace C-C, generando como ligante al CO.

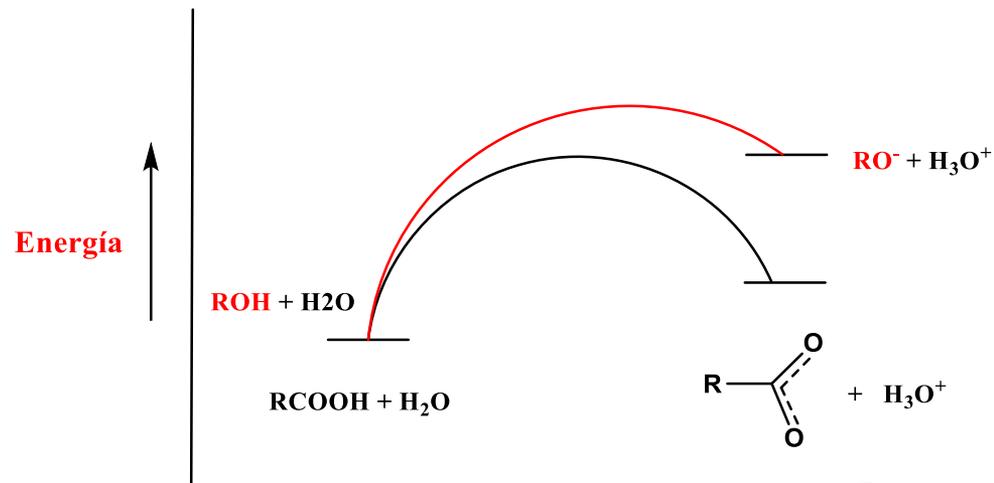
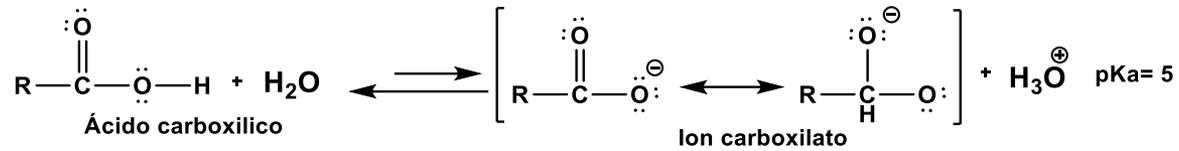
-Por otro lado, para el grupo NO₂, al ser un grupo que atrae la densidad electrónica, este desactiva la posición *para* del anillo aromático, generando la especie **14**, en la cual observamos la activación del enlace C-H para la generación de una especie bicíclica.

-Respecto a los aldehídos alifáticos estos transcurren directamente hacia la descarbonilación sobre el compuesto de Ir(I). Cabe mencionar que el mecanismo de esta transformación es complejo. Su investigación detallada permite concluir la participación de varios productos intermedios, el primero de los cuales es un aducto η^1 -O de aldehído al complejo de Ir(III).

-En el caso de aldehídos alifáticos, los efectos estéricos que propicia la cadena del aldehído generan la obtención de las especies descarboxiladas con diferentes rendimientos, observando que, para el caso del formaldehído, la reacción es cuantitativa; sin embargo, se ha observado que al incrementar la cadena carbonada en el aldehído el rendimiento se ve disminuido.

-En la reacción del metalacido (**1**) con el ácido *p*-fluorobenzoico conlleva a la generación de una especie de Ir(III), en donde se observa la inserción de los grupos carboxilato proveniente del ácido carboxílico a una molécula acuo que estabiliza la coordinación del complejo organometálico. Por otro lado, la segunda molécula

de ácido se enlaza al Ir, la especie se estabiliza por interacciones de puentes de hidrogeno entre la especie acu y las dos moléculas del grupo carboxilato.



1.4.- PARTE EXPERIMENTAL

1.4.1.- CONSIDERACIONES GENERALES

Todos los experimentos, excepto en los que se especifica lo contrario, se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando las técnicas convencionales de Schlenk. Los compuestos utilizados como materiales de partida se sintetizaron mediante los métodos descritos en la bibliografía:

$\text{TpIr}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**1**) [17]

$\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}[\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2](\text{THF})$ (**8-THF**, $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$). [3]

Los análisis elementales de los nuevos compuestos descritos en este trabajo se han llevado a cabo en el Servicio de Microanálisis del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de Sevilla. Los espectros de masas de alta resolución se obtuvieron en un equipo JEOL JMS-SX 102A y se realizaron en el Servicio de Análisis de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 577 y 684.

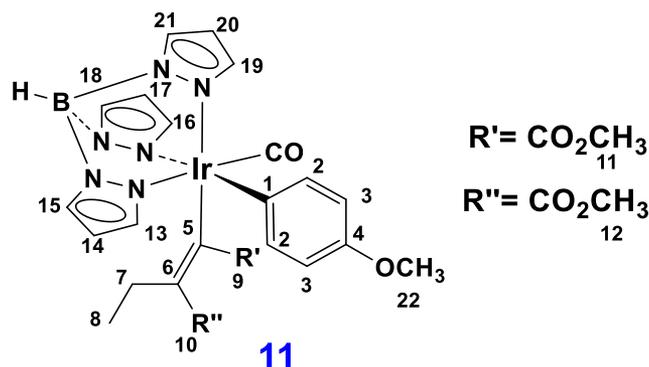
Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se han registrado en espectrómetros Bruker, modelos DPX-300, DPX-400, AvanceIII-400/R y DRX-500.

Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C están referenciados con respecto al tetrametilsilano, empleando como referencia interna la señal residual del disolvente empleado en cada caso. Las asignaciones de los mismos se han realizado en base al análisis de experimentos mono y bidimensionales (^1H , ^{13}C , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, COSY, NOESY, HSQC y HMBC). En los espectros de RMN de ^1H las señales correspondientes al ligando Tp^{H} presentan constantes de acoplamiento $^3J_{\text{HH}}$, no siempre observables experimentalmente, con un valor de aproximadamente 1.5 Hz.

Los estudios de difracción de rayos X se han realizado en un equipo Bruker-Smart 5000 CCD y en un equipo Bruker Smart APEX.

[17] Tanke, R. S.; Crabtree, R. H. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3444.

Síntesis del compuesto 11.



Se disuelven 0.03 g (0.06 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (11.78 μ L, 0.09 mmol) de anisaldehído. La disolución se agita durante 5 h a 100 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **11**. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (7:2 \rightarrow 2:5; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **11**. El compuesto **11** cristaliza por difusión en pentano: CH_2Cl_2 a T. amb. Se obtienen 11 mg del compuesto **11**. Rdto. 33 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo. RF = 0.65

Peso molecular: 710.4606 g/mol

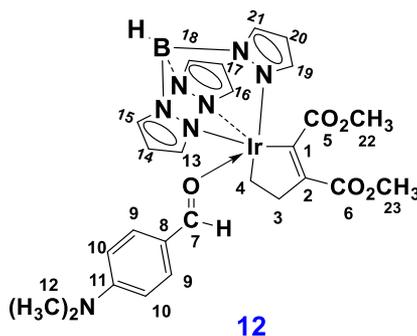
IR (Nujol): ν (C-O) 2045.51 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C), δ (ppm): 7.85, 7.77, 7.76, 7.68, 7.53, 7.02 (d, 1:1:1:1:1:1, 6 CH_{pz}), 6.76 (d, 2H, C^2H $^3J_{\text{H-H}} = 8.74$), 6.52 (d, 2H, C^3H , $^3J_{\text{H-H}} = 8.74$), 6.31, 6.11 (t, 2:1, 3H, CH_{pzC}), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.63, 3.53 (s, 3H cada uno, 2 CO_2Me), 1.30, -0.09 (m, 2H, C^7H), 0.28 (t, 3H, C^8H , $^3J_{\text{H-H}} = 7.35$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C), δ (ppm): 178.1(C^9), 169.0(C^{10}), 166.5 (Ir-CO), 156.5 (C^4), 144.1, 143.3, 142.9, 135.4, 135.1, 135.0 ($\text{C}^{13,16,19,15,18,21}$), 141.5(C^6), 138.7 (C^3), 129.9 (C^5), 115.7(C^1), 112.9 (C^2), 106.9, 106.9, 106.8 ($\text{C}^{14,17,20}$), 54.9 (C^{22}), 51.4, 50.9 ($\text{C}^{11,12}$), 30.3 (C^7), 12.4 (C^8).

Anal. Calcd. para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Ir}$; C, 42.19; H, 3.96; N, 11.81; **Exp.** C, 41.69; H, 3.97; N, 11.69.

Síntesis del compuesto 12.



Se disuelven 0.03 g (0.06 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (14.45 mg, 0.09 mmol) de *p*-dimetilaminobenzaldehído. La disolución se agita durante 5 h a 60 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ¹H indica la formación del compuesto **12** en proporción 2:1 con respecto al material de partida. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (7:2→2:5; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **12**. El compuesto **12** cristaliza por difusión en pentano:CH₂Cl₂ a T. amb. Rdto. 24 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo. RF = 0.65

Peso molecular: 725.21 g/mol

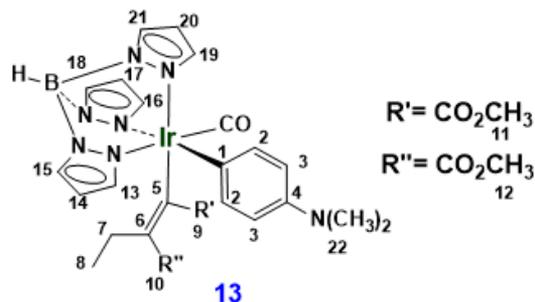
IR (Nujol): ν (C-O) 2045.51 cm⁻¹

¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz, 25°C), δ (ppm): 9.82(s, 1H, COH), 7.70, 7.68, 7.63, 7.60, 7.57, 7.36 (d, 1:1:1:1:1:1, 6 CH_{pz}), 7.73 (d, 2H, CH aromático ³J_{H-H} = 9.4 Hz), 6.62 (d, 2H, CH aromático, ³J_{H-H} = 9.1 Hz), 6.27, 6.18, 6.07 (t, 1:1:1, 3H, CH_{pzc}), 3.70, 3.41 (s, 3H cada uno, 2 CO₂Me), 3.10 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.65, 1.02 (t, 4H, C³H, C⁴H).

¹³C{¹H} RMN (CDCl₃, 100 MHz, 25°C), δ (ppm): 199.5 (C⁷), 179.0 (C⁵), 178.9 (C¹), 164.5 (C⁶), 164.4 (C²), 142.0, 141.8, 139.2, 138.9, 134.6, 134.5 (C^{13,16,19,15,18,21}), 141.6 (C⁶), 135.2 (C⁹), 133.8 (C⁸), 124.0 (C¹¹), 111.0 (C¹⁰), 105.7, 105.5, 104.9 (C^{14,17,20}), 51.2, 50.5 (C^{22,23}), 40.4 (C¹²), 36.26 (C³), 1.18 (C⁴).

Anal. Calcd. Para C₂₅H₂₈BN₆O₆Ir; C, 43.12; H, 4.88; N, 12.4; **Exp.** C, 43.19; H, 4.7; N, 12.4.

Síntesis del compuesto 13.



Se disuelven 0.05 g (0.077 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (14.45 mg, 0.09 mmol) de *p*-dimetilaminobenzaldehído. La disolución se agita durante 5 h a 100 °C. Al cabo de este periodo, se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **13** en proporción 4:1 con respecto al material de partida. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (7:2→2:5; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **13**. El compuesto **13** cristaliza por difusión en $\text{C}_5\text{H}_{12}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a T. amb. Rdto. 45 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo. RF= 0.63

Peso molecular: 725.21 g/mol

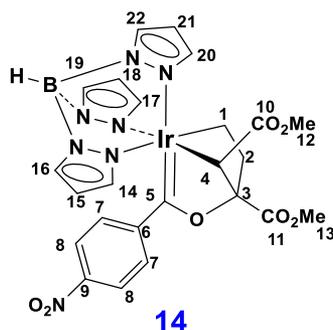
IR (Nujol): ν (C-O) 2045.51 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz, 25°C), δ (ppm): 7.85, 7.76, 7.68, 7.52, 7.04 (d, 1:2:1:1:1:1, 6 CH_{pz}), 6.74 (d, 2H, CH), 6.55 (d, 2H, CH), 6.30, 6.11 (t, 2:1, 3H, CH_{pz}), 3.62, 3.55 (s, 3H cada uno, 2 CO_2Me), 2.86 (s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.31 (m, 2H, C^3H), 0.28 (t, 3H, C^4H), -0.07 (m, 2H, C^3H),

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 MHz, 25°C), δ (ppm): 178.2(C^9), 169.2(C^{10}), 166.5 (Ir-CO), 144.3, 143.4, 143.1, 135.5, 135.2, 135.2 ($\text{C}^{13,16,19,15,18,21}$), 141.7(C^6), 138.9 (C^3), 129.9 (C^5), 115.7(C^1), 114.0 (C^2), 107.0, 106.6 ($\text{C}^{14,17,20}$), 54.9 (C^4), 51.5, 51.1 ($\text{C}^{11,12}$), 42.0(C^{22}), 24.4 (C^7), 12.6 (C^8).

Anal. Calcd. para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Ir}$; C, 43.12; H, 4.88; N, 12.4; **Exp.** C, 43.19; H, 4.7; N, 12.4.

Síntesis del compuesto 14.



Se disuelven 0.03 g (0.06 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (14 mg, 0.092 mmol) de 4-nitrobenzaldehído. La disolución se agita durante 4 h a 60 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución roja; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **14**. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (9:2→2:5; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **14**. El compuesto **14** cristaliza por difusión en pentano: CH_2Cl_2 a T. amb. Rdto. 35 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo. RF = 0.62

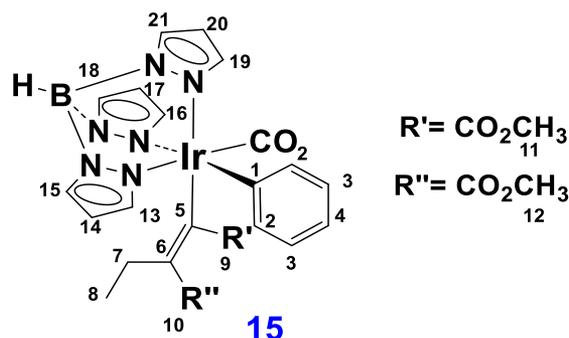
Peso molecular: 726.53 g/mol

^1H RMN (CDCl_3 , 400 Mhz, 25°C), δ (ppm): 8.17, 7.81, 6.93, 6.75 (d, 1:3:1:1, 6 CH_{pz}), 7.91 (d, 2H, CH aromático $J_{\text{H-H}} = 9.4$ Hz), 7.62 (d, 2H, CH aromático, $J_{\text{H-H}} = 9.1$ Hz), 6.35, 6.12, 6.05 (t, 1:1:1, 3H, CH_{pzc}), 3.91, 3.32 (s, 3H cada uno, 2 CO_2Me), 1.42 (m, 2H, Ir- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0.91(m, 2H, Ir- CH_2)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 Mhz, 25°C), δ (ppm): 253.0 (C^5), 181.3(C^{11}), 170.9(C^{10}), 147.8 (C^9), 140.7, 140.5, 140.2, 135.5, 135.4, 135.2($\text{C}^{14,17,20,16,19,22}$), 131.0 (C^8), 123.3(C^7), 106.3, 106.0, 105.6($\text{C}^{15,18,21}$), 52.5(C^{12}), 50.1(C^{13}), 36.8 (C^6), 34.5(C^3), 24.3(C^2), 12.5 (C^4), -6.6(C^1).

Anal. Calcd. Para $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{BN}_7\text{O}_7\text{Ir}$; C, 39.68; H, 3.47; N, 13.5; **Exp.** C, 39.5; H, 3.48; N, 13.62.

Síntesis del compuesto 15.



Se disuelven 0.05 g (0.07 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (11.83 μL , 0.11 mmol) de benzaldehído. La disolución se agita durante 5 h a 100 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **16**. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (10:1 \rightarrow 1:1; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **15**. El compuesto **15** cristaliza por difusión en pentano: CH_2Cl_2 a T. amb. Se obtienen 19 mg del compuesto **15** Rdto. 41 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo. RF= 0.7

Peso molecular: 679.4 g/mol

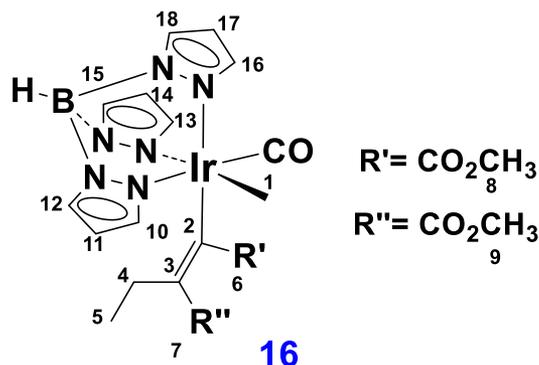
IR (Nujol): ν (C-O) 2052 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , 400 Mhz, 25°C), δ (ppm): 7.86, 7.78, 7.69, 7.54, 7.02 (d, 1:2:1:1:1:1, 6 CH_{pz}), 6.89 (m, 5H, CH aromático), 6.31, 6.11 (t, 2:1, 3H, CH_{pzc}), 3.63, 3.52 (s, 3H cada uno, 2 CO_2Me), 1.2 (m, 1H, CH_2), 0.29 (t, 3H, CH_3), -0.08(m, 1H, CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 Mhz, 25°C), δ (ppm): 178.2(C^9), 169.2(C^{10}), 166.5 (Ir-CO), 144.4, 143.4, 143.1, 135.5, 135.3, 135.2 ($\text{C}^{13,16,19,15,18,21}$), 141.6(C^6), 138.7 (C^2), 129.9 (C^5), 127.0 (C^3), 123.4(C^4), 126.8(C^1), 107.1, 107.0, 106.7 ($\text{C}^{14,17,20}$), 51.5, 50.9 ($\text{C}^{11,12}$), 24.4 (C^7), 12.6 (C^8).

Anal. Calcd. Para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Ir}$; C, 42.19; H, 3.96; N, 11.81; **Exp.** C, 41.69; H, 3.97; N, 11.69.

Síntesis del compuesto 16.



Se disuelven 0.05 g (0.07 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (5.78 μL , 0.09 mmol) de acetaldehído. La disolución se agita durante 5 h a 100 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **16** en proporción 2:1 con respecto al material de partida. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (7:2 \rightarrow 2:5; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **16**. El compuesto **16** cristaliza por difusión en pentano: CH_2Cl_2 a T. amb. Se obtienen 42 mg del compuesto **16**. Rdto. 92 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo. RF = 0.65

Peso molecular: 619.4 g/mol

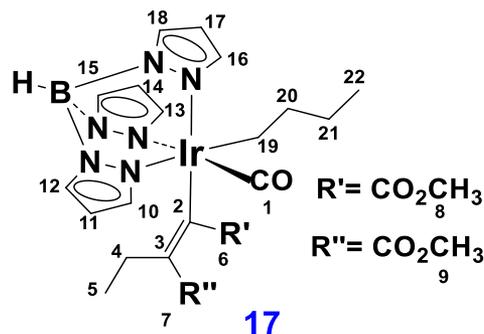
IR (Nujol): ν (C-O) 2050.5 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , 400 Mhz, 25°C), δ (ppm): 7.76, 7.73, 7.69, 7.67, 7.61, 7.58 (d, 1:1:1:1:1:1, 6 CH_{pz}), 6.25 (q, 3H, CH_{pzc}), 3.76, 3.66 (s, 3H cada uno, 2 CO_2Me), 1.3 (m, 2H, CH_3), 0.8 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ir}$), 0.3(t, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 Mhz, 25°C), δ (ppm): 178.2(C^6), 169.2(C^7), 166.5 (Ir-CO), 143.1, 141.2, 141.2, 135.3, 135.2, 132.2 ($\text{C}^{10,13,16,12,15,18}$), 140.7 (C^3), 132.2 (C^2), 106.7, 106.6, 106.6 ($\text{C}^{11,14,17}$), 51.5, 50.9 ($\text{C}^{8,9}$), 24.4 (C^4), 12.7 (C^5), -20.8 (C^1).

Anal. Calcd. Para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Ir}$; C, 36.84; H, 3.9; N, 13.57; **Exp.** C, 36.78; H, 3.97; N, 13.60.

Síntesis del compuesto 17.



Se disuelven 0.03 g (0.06 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (10 μ L, 0.09 mmol) de pentanal. La disolución se agita durante 5 h a 100 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **17** en proporción 4:1 con respecto al compuesto **3**. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (7:2 \rightarrow 1:5; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **17**. El compuesto **17** cristaliza por difusión en pentano: CH_2Cl_2 a T. amb. Rdto. 57 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo. RF = 0.7

Peso molecular: 662.19 g/mol

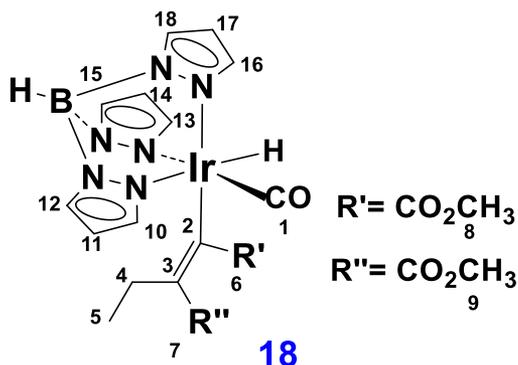
IR (Nujol): ν (C-O) 2046 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , 400 Mhz, 25°C), δ (ppm); 7.71, 7.53 (m,d, 5:1, 6H, CH_{pzc}), 6.27, 6.24, (t, 2:1, 3H, CH_{pzc}), 3.8, 3.63 (s, 3H cada uno, CO_2Me), 1.94 (t, 2H, Ir- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.71 (m, 2H, Ir- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.31 (m, 2H, Ir- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 1.26 (m, 2H, CH_2), 0.9 (t, 3H, Ir- CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3), 0.26 (t, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 Mhz, 25°C), δ (ppm): 178.2 (C^7), 168.9 (C^6), 166.5 (C^1), 142.9, 141.4, 141, 136.4, 136.3, 136.2 ($\text{C}^{10,13,16,12,15,18}$), 140.2 (C^3), 129.93 (C^2), 106.8, 106.7, 106.6 ($\text{C}^{11,14,17}$), 51.5, 51.3 ($\text{C}^{8,9}$), 37.7 (C^{20}), 27.5 (C^{21}), 15.4 (C^4), 14.0 (C^{22}), 12.7 (C^5) 1.6 (C^{19}),

Anal. Calcd. Para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Ir}$; C, 42.19; H, 3.96; N, 11.81; **Exp.** C, 41.69; H, 3.97; N, 11.69.

Síntesis del compuesto 18.



Se disuelven 0.03 g (0.06 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (8 μL , 0.09 mmol) de formaldehído. La disolución se agita durante 5 h a 100 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **18**. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (5:1; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **18**. El compuesto **18** cristaliza por difusión en pentano: CH_2Cl_2 a T. amb. Rdto. 95 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

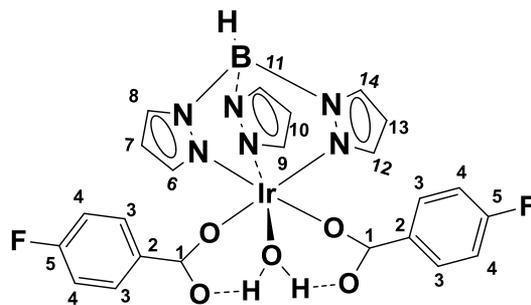
Sólido amarillo. RF = 0.65

Peso molecular: 605.15 g/mol

IR (Nujol): ν (C-O) 2050 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , 400 Mhz, 25°C), δ (ppm): 7.78, 7.72, 7.65, 7.57, 7.54, 7.32 (d, 1:1:1:1:1:1, 6 CH_{pzc}), 6.4 (t, 9H, CH_{pzc}), 3.76, 3.60 (s, 3H cada uno, 2 CO_2Me), 1.3 (m, 2H, CH_2), 0.3 (s, 3H, CH_3), -17.4 (s, 1H, Ir-H)

Anal. Calcd. Para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Ir}$; C, 36.84; H, 3.9; N, 13.57; **Exp.** C, 36.78; H, 3.97; N, 13.60.

Síntesis del compuesto 19.**19**

Se disuelven 0.05 g (0.077 mmol) del compuesto **1** en 4 mL de benceno y se añaden (12.5 μ L, 0.116 mmol) de *p*-fluorobenzaldehído. La disolución se agita durante 4 h a 60 °C. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación del compuesto **19**. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (9:1 \rightarrow 1:5; pentano: éter etílico) obteniendo el compuesto **19**. El compuesto **19** cristaliza por difusión en pentano: CH_2Cl_2 a T. amb. Rdto. 47 %

Datos espectroscópicos y analíticos.

Solido amarillo. RF = 0.68

Peso molecular: 725.21 g/mol

^1H RMN (CDCl_3 , 400 Mhz, 25°C), δ (ppm): 8.03, 7.86, 7.8, 7.71 (d, 1:2:1:2, 6H, CH_{pz}), 8.03 (t, 4H, C^3H), 7.01 (t, 4H, C^4H), 6.52, 6.28 (t, 1:2, 3H, CH_{pz}), 2.17(s, 2H, C^1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 100 Mhz, 25°C), δ (ppm): 179.8 (C^1), 166.4 (C^2), 164.0(C^5), 144.0, 140.06, 136.0, 130.4 ($\text{C}^{6,9,12,8,11,14}$), 132.0 (C^4), 114.1 (C^3), 107.43, 107.2 ($\text{C}^{7,10,13}$).

Anal. Calcd. Para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{BN}_6\text{O}_6\text{Ir}$; C, 42.19; H, 3.96; N, 11.81; **Exp.** C, 41.69; H, 3.97; N, 11.69.

ANEXOS

Tabla A1. Distancias de enlace [\AA] y ángulos [$^{\circ}$] para el complejo **11**.

Ir(1)-C(25)	1.845(3)	C(10)-C(14)	1.497(4)
Ir(1)-C(10)	2.070(3)	C(11)-C(16)	1.502(4)
Ir(1)-C(18)	2.074(3)	C(11)-C(12)	1.506(4)
Ir(1)-N(5)	2.074(2)	C(12)-C(13)	1.525(5)
Ir(1)-N(1)	2.125(2)	C(18)-C(23)	1.399(4)
Ir(1)-N(3)	2.127(3)	C(18)-C(19)	1.400(4)
O(1)-C(14)	1.204(4)	C(19)-C(20)	1.389(4)
O(2)-C(14)	1.342(4)	C(20)-C(21)	1.390(5)
O(2)-C(15)	1.442(4)	C(21)-C(22)	1.380(4)
O(3)-C(16)	1.202(4)	C(22)-C(23)	1.391(4)
O(4)-C(16)	1.330(4)	Ángulos	
O(4)-C(17)	1.443(4)	C(25)-Ir(1)-C(10)	92.71(12)
O(5)-C(21)	1.377(4)	C(25)-Ir(1)-C(18)	90.72(12)
O(5)-C(24)	1.417(4)	C(10)-Ir(1)-C(18)	94.28(12)
O(6)-C(25)	1.139(4)	C(25)-Ir(1)-N(5)	176.96(11)
N(1)-C(1)	1.333(4)	C(10)-Ir(1)-N(5)	88.92(10)
N(2)-C(3)	1.341(4)	C(18)-Ir(1)-N(5)	91.71(10)
N(2)-B(1)	1.537(4)	C(25)-Ir(1)-N(1)	93.03(11)
C(1)-C(2)	1.387(4)	C(10)-Ir(1)-N(1)	174.23(10)
C(2)-C(3)	1.366(5)	C(18)-Ir(1)-N(1)	86.27(10)
C(4)-C(5)	1.379(5)	N(5)-Ir(1)-N(1)	85.32(9)
C(5)-C(6)	1.363(5)	C(25)-Ir(1)-N(3)	91.25(12)
C(7)-C(8)	1.377(4)	C(10)-Ir(1)-N(3)	93.77(11)
C(8)-C(9)	1.375(4)	C(18)-Ir(1)-N(3)	171.62(10)
C(10)-C(11)	1.349(4)	N(5)-Ir(1)-N(3)	86.08(9)

N(1)-Ir(1)-N(3)	85.49(9)	N(4)-C(6)-C(5)	108.7(3)
C(14)-O(2)-C(15)	115.1(3)	N(5)-C(7)-C(8)	110.0(3)
C(16)-O(4)-C(17)	115.8(3)	C(9)-C(8)-C(7)	105.1(3)
C(21)-O(5)-C(24)	116.9(3)	N(6)-C(9)-C(8)	108.9(3)
C(1)-N(1)-N(2)	107.1(2)	C(11)-C(10)-C(14)	117.8(3)
C(1)-N(1)-Ir(1)	133.7(2)	C(11)-C(10)-Ir(1)	128.3(2)
N(2)-N(1)-Ir(1)	119.14(17)	C(14)-C(10)-Ir(1)	114.0(2)
C(3)-N(2)-N(1)	109.0(2)	C(10)-C(11)-C(16)	120.6(3)
C(3)-N(2)-B(1)	131.2(3)	C(10)-C(11)-C(12)	128.8(3)
N(1)-N(2)-B(1)	119.8(2)	C(16)-C(11)-C(12)	110.5(3)
C(4)-N(3)-N(4)	106.6(3)	C(11)-C(12)-C(13)	112.4(3)
C(4)-N(3)-Ir(1)	134.2(2)	O(1)-C(14)-O(2)	123.5(3)
N(4)-N(3)-Ir(1)	118.98(18)	O(1)-C(14)-C(10)	124.1(3)
C(6)-N(4)-N(3)	109.1(3)	O(2)-C(14)-C(10)	112.3(3)
C(6)-N(4)-B(1)	131.0(3)	O(3)-C(16)-O(4)	123.2(3)
N(3)-N(4)-B(1)	119.8(2)	O(3)-C(16)-C(11)	123.4(3)
C(7)-N(5)-N(6)	107.5(2)	O(4)-C(16)-C(11)	113.4(3)
C(7)-N(5)-Ir(1)	133.1(2)	C(23)-C(18)-C(19)	115.1(3)
N(6)-N(5)-Ir(1)	119.42(17)	C(23)-C(18)-Ir(1)	118.8(2)
C(9)-N(6)-N(5)	108.5(2)	C(19)-C(18)-Ir(1)	125.0(2)
C(9)-N(6)-B(1)	130.9(2)	C(20)-C(19)-C(18)	122.8(3)
N(5)-N(6)-B(1)	120.6(2)	C(19)-C(20)-C(21)	119.9(3)
N(1)-C(1)-C(2)	109.8(3)	O(5)-C(21)-C(22)	124.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	105.2(3)	O(5)-C(21)-C(20)	116.4(3)
N(2)-C(3)-C(2)	108.9(3)	C(22)-C(21)-C(20)	119.4(3)
N(3)-C(4)-C(5)	110.2(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.5(3)
C(6)-C(5)-C(4)	105.3(3)	C(22)-C(23)-C(18)	123.4(3)

O(6)-C(25)-Ir(1) 175.3(3)

Tabla A2. Distancias de enlace [Å] y Ángulos [°] para **14**.

Ir(1)-C(18)	1.904 Å	N(3)-N(4)	1.373 Å
Ir(1)-C(11)	2.097 Å	N(4)-C(6)	1.348 Å
Ir(1)-C(17)	2.103 Å	N(4)-B(1)	1.534 Å
Ir(1)-N(5)	2.118 Å	N(5)-C(7)	1.330 Å
Ir(1)-N(1)	2.151 Å	N(5)-N(6)	1.360 Å
Ir(1)-N(3)	2.152 Å	N(6)-C(9)	1.345 Å
O(1)-C(10)	1.211 Å	N(6)-B(1)	1.548 Å
O(2)-C(10)	1.343 Å	N(7)-C(22)	1.472 Å
O(2)-C(14)	1.439 Å	C(1)-C(2)	1.384 Å
O(3)-C(13)	1.190 Å	C(2)-C(3)	1.370 Å
O(4)-C(13)	1.322 Å	C(4)-C(5)	1.392 Å
O(4)-C(15)	1.453 Å	C(5)-C(6)	1.368 Å
O(5)-C(18)	1.327 Å	C(7)-C(8)	1.391 Å
O(5)-C(12)	1.467 Å	C(8)-C(9)	1.370 Å
O(6)-N(7)	1.201 Å	C(10)-C(11)	1.482 Å
O(7)-N(7)	1.220 Å	C(11)-C(12)	1.524 Å
N(1)-C(1)	1.333 Å	C(12)-C(13)	1.524 Å
N(1)-N(2)	1.361 Å	C(12)-C(16)	1.531 Å
N(2)-C(3)	1.343 Å		
C(16)-C(17)	1.531 Å	C(22)-C(23)	1.376 Å
C(18)-C(19)	1.476 Å	Ángulos	
C(19)-C(20)	1.398 Å	C(18)-Ir(1)-C(11)	79.10°
C(19)-C(24)	1.403 Å	C(18)-Ir(1)-C(17)	86.11°
C(20)-C(21)	1.383 Å	C(11)-Ir(1)-C(17)	79.93°
C(21)-C(22)	1.379 Å	C(18)-Ir(1)-N(5)	99.58°

C(11)-Ir(1)-N(5)	173.25°	C(7)-N(5)-Ir(1)	132.96°
C(17)-Ir(1)-N(5)	93.39°	N(6)-N(5)-Ir(1)	119.90°
C(18)-Ir(1)-N(1)	97.00°	C(9)-N(6)-N(5)	109.1°
C(11)-Ir(1)-N(1)	100.58°	C(9)-N(6)-B(1)	130.6°
C(17)-Ir(1)-N(1)	176.89°	N(5)-N(6)-B(1)	120.2°
N(5)-Ir(1)-N(1)	86.15°	O(6)-N(7)-O(7)	122.8°
C(18)-Ir(1)-N(3)	176.27°	O(6)-N(7)-C(22)	117.7°
C(11)-Ir(1)-N(3)	97.44°	O(7)-N(7)-C(22)	119.5°
C(17)-Ir(1)-N(3)	91.92°	N(1)-C(1)-C(2)	110.3°
N(5)-Ir(1)-N(3)	83.69°	C(3)-C(2)-C(1)	105.1°
N(1)-Ir(1)-N(3)	84.97°	N(2)-C(3)-C(2)	108.6°
C(10)-O(2)-C(14)	116.5°	N(3)-C(4)-C(5)	110.3°
C(13)-O(4)-C(15)	114.9°	C(6)-C(5)-C(4)	105.5°
C(18)-O(5)-C(12)	111.09°	N(4)-C(6)-C(5)	108.5°
C(1)-N(1)-N(2)	106.6°	N(5)-C(7)-C(8)	109.9°
C(1)-N(1)-Ir(1)	133.98°	C(9)-C(8)-C(7)	105.2°
N(2)-N(1)-Ir(1)	118.60°	N(6)-C(9)-C(8)	108.6°
C(3)-N(2)-N(1)	109.3°	O(1)-C(10)-O(2)	122.2°
C(3)-N(2)-B(1)	129.7°	O(1)-C(10)-C(11)	126.3°
N(1)-N(2)-B(1)	120.8°	O(2)-C(10)-C(11)	111.5°
C(4)-N(3)-N(4)	106.5°	C(10)-C(11)-C(12)	113.3°
C(4)-N(3)-Ir(1)	134.09°	C(10)-C(11)-Ir(1)	115.16°
N(4)-N(3)-Ir(1)	119.23°	C(12)-C(11)-Ir(1)	98.30°
C(6)-N(4)-N(3)	109.3°	O(5)-C(12)-C(13)	104.77°
C(6)-N(4)-B(1)	130.6°	O(5)-C(12)-C(11)	107.56°
N(3)-N(4)-B(1)	119.8°	C(13)-C(12)-C(11)	118.5°
C(7)-N(5)-N(6)	107.1°	O(5)-C(12)-C(16)	106.99°

C(13)-C(12)-C(16)	111.5°	C(21)-C(20)-H(20)	119.7°
C(11)-C(12)-C(16)	107.0°	C(19)-C(20)-H(20)	119.7°
O(3)-C(13)-O(4)	123.8°	C(22)-C(21)-C(20)	117.9°
O(3)-C(13)-C(12)	125.0°	C(22)-C(21)-H(21)	121.0°
O(4)-C(13)-C(12)	111.0°	C(20)-C(21)-H(21)	121.0°
C(17)-C(16)-C(12)	108.0°	C(23)-C(22)-C(21)	123.3°
C(16)-C(17)-Ir(1)	109.67°	C(23)-C(22)-N(7)	118.3°
O(5)-C(18)-C(19)	110.6°	C(21)-C(22)-N(7)	118.4°
O(5)-C(18)-Ir(1)	117.92°	C(24)-C(23)-C(22)	118.5°
C(19)-C(18)-Ir(1)	131.42°	C(23)-C(24)-C(19)	120.4°
C(20)-C(19)-C(24)	119.2°	N(4)-B(1)-N(6)	107.1°
C(20)-C(19)-C(18)	121.2°	N(4)-B(1)-N(2)	109.3°
C(24)-C(19)-C(18)	119.5°	N(6)-B(1)-N(2)	108.0°
C(21)-C(20)-C(19)	120.7°		

Tabla A3. Distancia de enlaces [Å] y ángulos [°] para **16**.

Ir(1)-C(19)	1.8684(18)	C(2)-C(3)	1.381(3)
Ir(1)-C(10)	2.0644(17)	C(4)-C(5)	1.393(3)
Ir(1)-N(5)	2.0823(14)	C(5)-C(6)	1.377(3)
Ir(1)-C(18)	2.1007(18)	C(7)-C(8)	1.395(3)
Ir(1)-N(1)	2.1211(16)	C(8)-C(9)	1.374(3)
Ir(1)-N(3)	2.1304(14)	C(10)-C(11)	1.353(2)
O(1)-C(14)	1.210(2)	C(10)-C(14)	1.495(2)
O(2)-C(14)	1.348(2)	C(11)-C(16)	1.499(2)
O(2)-C(15)	1.444(3)	C(11)-C(12)	1.513(2)
O(3)-C(16)	1.207(2)	C(12)-C(13)	1.530(3)
O(4)-C(16)	1.343(2)	Ángulos	
O(4)-C(17)	1.445(3)	C(19)-Ir(1)-C(10)	92.89(7)
O(5)-C(19)	1.123(2)	C(19)-Ir(1)-N(5)	177.59(7)
N(1)-C(1)	1.334(2)	C(10)-Ir(1)-N(5)	89.15(6)
N(1)-N(2)	1.3670(19)	C(19)-Ir(1)-C(18)	90.14(8)
N(2)-C(3)	1.346(2)	C(10)-Ir(1)-C(18)	90.30(7)
N(2)-B(1)	1.545(2)	N(5)-Ir(1)-C(18)	88.58(7)
N(3)-C(4)	1.334(2)	C(19)-Ir(1)-N(1)	93.42(7)
N(3)-N(4)	1.3631(19)	C(10)-Ir(1)-N(1)	173.69(6)
N(4)-C(6)	1.350(2)	N(5)-Ir(1)-N(1)	84.54(6)
N(4)-B(1)	1.538(2)	C(18)-Ir(1)-N(1)	89.78(7)
N(5)-C(7)	1.335(2)	C(19)-Ir(1)-N(3)	93.33(7)
N(5)-N(6)	1.363(2)	C(10)-Ir(1)-N(3)	94.68(6)
N(6)-C(9)	1.349(2)	N(5)-Ir(1)-N(3)	87.76(6)
N(6)-B(1)	1.549(3)	C(18)-Ir(1)-N(3)	173.78(6)
C(1)-C(2)	1.394(3)	N(1)-Ir(1)-N(3)	84.86(6)

C(14)-O(2)-C(15)	114.88(17)	N(2)-C(3)-C(2)	108.57(16)
C(16)-O(4)-C(17)	115.22(17)	N(3)-C(4)-C(5)	109.68(17)
C(1)-N(1)-N(2)	107.33(14)	C(6)-C(5)-C(4)	105.48(16)
C(1)-N(1)-Ir(1)	133.85(12)	N(4)-C(6)-C(5)	108.31(17)
N(2)-N(1)-Ir(1)	118.76(11)	N(5)-C(7)-C(8)	109.78(18)
C(3)-N(2)-N(1)	109.08(14)	C(9)-C(8)-C(7)	105.07(16)
C(3)-N(2)-B(1)	131.01(15)	N(6)-C(9)-C(8)	108.90(17)
N(1)-N(2)-B(1)	119.91(14)	C(11)-C(10)-C(14)	117.96(15)
C(4)-N(3)-N(4)	107.38(14)	C(11)-C(10)-Ir(1)	129.05(12)
C(4)-N(3)-Ir(1)	133.63(12)	C(14)-C(10)-Ir(1)	112.69(11)
N(4)-N(3)-Ir(1)	118.95(10)	C(10)-C(11)-C(16)	121.50(15)
C(6)-N(4)-N(3)	109.15(14)	C(10)-C(11)-C(12)	127.56(16)
C(6)-N(4)-B(1)	131.06(16)	C(16)-C(11)-C(12)	110.69(14)
N(3)-N(4)-B(1)	119.76(13)	C(11)-C(12)-C(13)	113.42(15)
C(7)-N(5)-N(6)	107.45(14)	O(1)-C(14)-O(2)	123.07(16)
C(7)-N(5)-Ir(1)	132.98(13)	O(1)-C(14)-C(10)	125.47(16)
N(6)-N(5)-Ir(1)	119.47(10)	O(2)-C(14)-C(10)	111.30(14)
C(9)-N(6)-N(5)	108.79(15)	O(3)-C(16)-O(4)	122.38(17)
C(9)-N(6)-B(1)	131.11(15)	O(3)-C(16)-C(11)	123.96(16)
N(5)-N(6)-B(1)	119.96(13)	O(4)-C(16)-C(11)	113.63(15)
N(1)-C(1)-C(2)	109.81(15)	O(5)-C(19)-Ir(1)	176.28(18)
N(1)-C(1)-H(1)	125.1	N(4)-B(1)-N(2)	108.43(13)
C(2)-C(1)-H(1)	125.1	N(4)-B(1)-N(6)	108.67(14)
C(3)-C(2)-C(1)	105.20(16)	N(2)-B(1)-N(6)	107.08(14)

Tabla A4. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para **19**.

Ir(1)-N(3)	2.004(Å)	Ir(1)-N(1)	2.015(Å)
Ir(1)-N(5)	2.009(Å)	Ir(1)-O(3)	2.043(Å)

DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE

I

Ir(1)-O(1)	2.049(Å)	C(1)-C(7)	1.387(5)
Ir(1)-O(5)	2.086(Å)	C(2)-C(5)	1.492(5)
F(1)-C(18)	1.356(Å)	C(3)-C(11)	1.377(6)
F(2)-C(21)	1.360(Å)	C(3)-C(4)	1.390(5)
O(1)-C(2)	1.287(Å)	C(5)-C(19)	1.378(5)
O(2)-C(2)	1.248(Å)	C(5)-C(13)	1.392(5)
O(3)-C(23)	1.288(Å)	C(6)-C(17)	1.366(6)
O(4)-C(23)	1.226(Å)	C(8)-C(16)	1.388(5)
N(1)-C(7)	1.331(4)	C(8)-C(12)	1.395(5)
N(1)-N(2)	1.363(4)	C(8)-C(23)	1.498(5)
N(2)-C(9)	1.346(4)	C(10)-C(17)	1.394(5)
N(2)-B(1)	1.536(5)	C(12)-C(14)	1.381(5)
N(3)-C(10)	1.328(4)	C(13)-C(15)	1.382(5)
N(3)-N(4)	1.363(4)	C(14)-C(21)	1.367(6)
N(4)-C(6)	1.340(5)	C(15)-C(18)	1.356(7)
N(4)-B(1)	1.539(5)	C(16)-C(20)	1.385(5)
N(5)-C(4)	1.330(4)	C(18)-C(22)	1.373(7)
N(5)-N(6)	1.353(4)	C(19)-C(22)	1.383(6)
N(6)-C(11)	1.348(4)	C(20)-C(21)	1.378(6)
N(6)-B(1)	1.552(5)	B(1)-H(1)	1.11(4)
C(1)-C(9)	1.373(6)		

Ángulos

N(3)-Ir(1)-N(5)	89.07(11)	N(6)-N(5)-Ir(1)	118.4(2)
N(3)-Ir(1)-N(1)	88.49(11)	C(11)-N(6)-N(5)	109.1(3)
N(5)-Ir(1)-N(1)	88.16(11)	C(11)-N(6)-B(1)	131.4(3)
N(3)-Ir(1)-O(3)	86.81(10)	N(5)-N(6)-B(1)	119.5(3)
N(5)-Ir(1)-O(3)	92.63(10)	C(9)-C(1)-C(7)	105.4(3)
N(1)-Ir(1)-O(3)	175.23(10)	N(5)-C(4)-C(3)	109.6(3)
N(3)-Ir(1)-O(1)	88.21(10)	N(1)-C(7)-C(1)	109.6(3)
N(5)-Ir(1)-O(1)	176.66(10)	C(16)-C(8)-C(12)	119.8(3)
O(3)-Ir(1)-O(5)	93.46(9)	C(16)-C(8)-C(23)	120.8(3)
O(1)-Ir(1)-O(5)	93.07(9)	C(12)-C(8)-C(23)	119.3(3)
C(2)-O(1)-Ir(1)	124.4(2)	N(2)-C(9)-C(1)	108.7(3)
C(23)-O(3)-Ir(1)	125.6(2)	N(3)-C(10)-C(17)	108.9(3)
C(7)-N(1)-N(2)	107.6(3)	N(6)-C(11)-C(3)	108.3(3)
C(7)-N(1)-Ir(1)	134.6(2)	C(14)-C(12)-C(8)	120.2(4)
N(2)-N(1)-Ir(1)	117.8(2)	C(15)-C(13)-C(5)	120.5(4)
C(9)-N(2)-N(1)	108.6(3)	C(21)-C(14)-C(12)	118.4(4)
C(9)-N(2)-B(1)	131.5(3)	C(18)-C(15)-C(13)	118.5(4)
N(1)-N(2)-B(1)	119.9(3)	C(20)-C(16)-C(8)	120.2(4)
C(10)-N(3)-N(4)	107.8(3)	C(6)-C(17)-C(10)	105.8(3)
C(10)-N(3)-Ir(1)	133.2(2)	C(6)-C(17)-H(17)	127.1
N(4)-N(3)-Ir(1)	119.0(2)	F(1)-C(18)-C(15)	118.8(4)
C(6)-N(4)-N(3)	108.9(3)	F(1)-C(18)-C(22)	118.6(4)
C(6)-N(4)-B(1)	132.4(3)	C(15)-C(18)-C(22)	122.5(4)
N(3)-N(4)-B(1)	118.7(3)	C(5)-C(19)-C(22)	120.0(4)
C(4)-N(5)-N(6)	107.8(3)	C(21)-C(20)-C(16)	118.2(4)
C(4)-N(5)-Ir(1)	133.8(2)	F(2)-C(21)-C(14)	119.3(4)

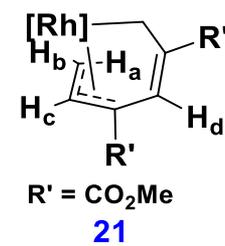
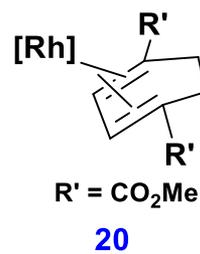
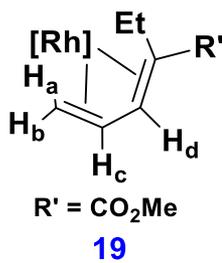
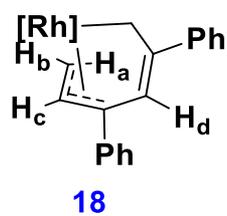
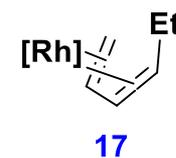
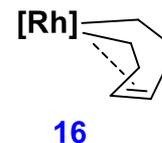
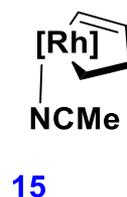
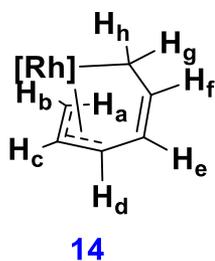
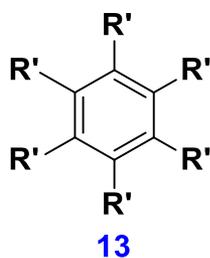
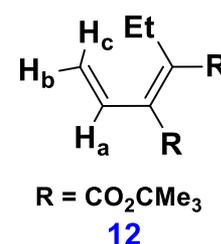
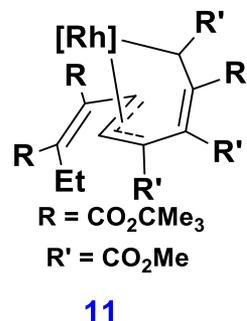
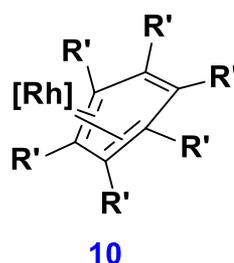
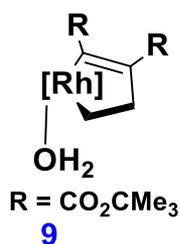
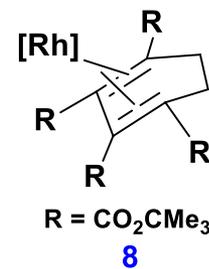
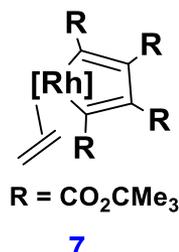
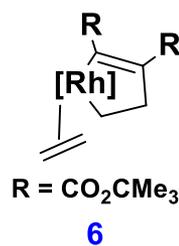
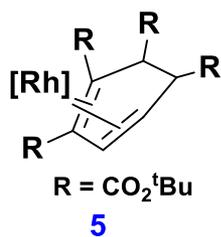
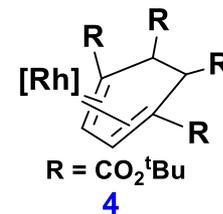
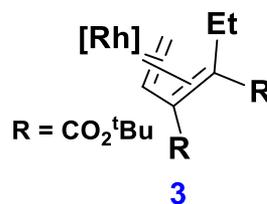
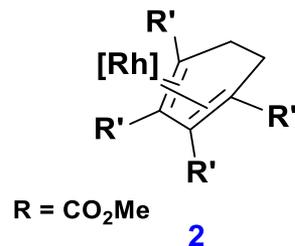
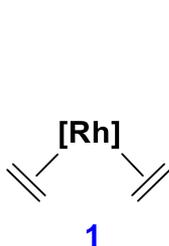
DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE

F(2)-C(21)-C(20)	117.5(4)	N(2)-B(1)-N(4)	107.5(3)
O(4)-C(23)-O(3)	125.1(3)	N(2)-B(1)-N(6)	107.3(3)
O(4)-C(23)-C(8)	121.2(3)	N(4)-B(1)-N(6)	107.1(3)
O(3)-C(23)-C(8)	113.7(3)		

2.- CAPITULO 2

Ciclotrimerización de complejos de Rodio

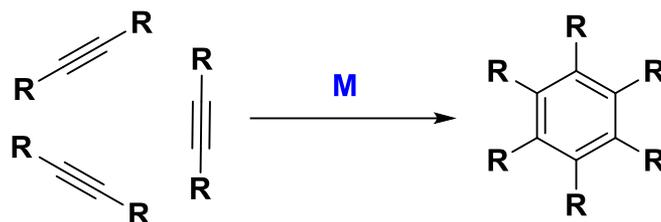
COMPUESTOS SINTETIZADOS CAPÍTULO 2



2.1.- INTRODUCCION

2.1.1.- CICLOTRIMERIZACIÓN

La ciclotrimerización [2+2+2] de alquinos mediante metales (esquema 1) es un procedimiento sencillo para la síntesis de productos derivados del benceno altamente sustituidos [1] con aplicaciones interesantes en la química orgánica. [2]



Esquema 1. Ciclotrimerización de alquinos

En presencia de una olefina se puede formar instantáneamente un derivado de ciclohexadieno por el acoplamiento de 2 moléculas de alquino y una de alqueno. [3]

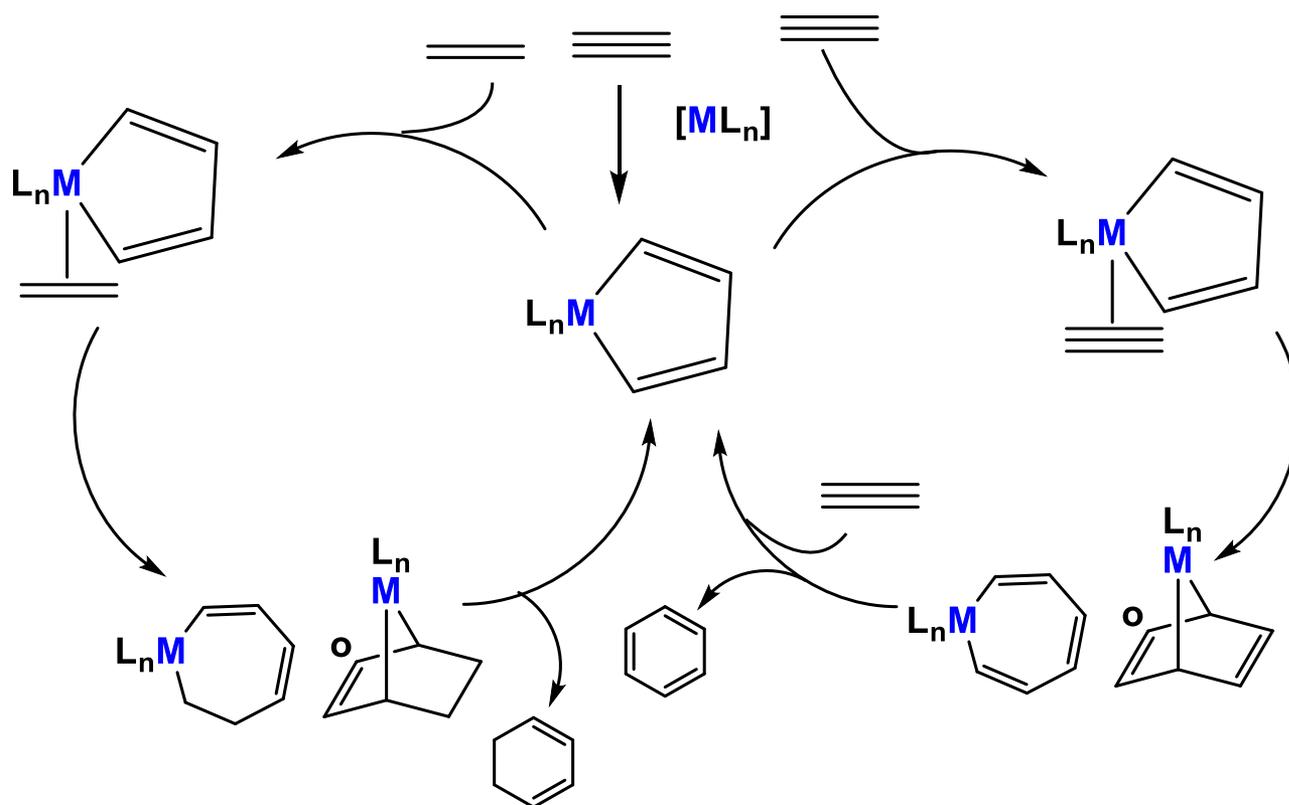
Se han propuesto diferentes mecanismos para estas reacciones con un paso en común, el cual es la formación inicial de un metalaciclopentadieno (Esquema 2). [4]

[1] Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction; Tanaka, K., Ed.; Wiley, Hoboken, 2013.

[2] Wang, G.; You, X.; Gan, Y.; Liu, Y. *Org. Lett.* 2017, 19, 110-113.

[3] Domínguez, G.; Pérez-Castells, *J. Chem. Eur. J.* 2016, 22, 6720-6739.

[4] Kezuka, S.; Tanaka, S.; Ohe, T.; Nakaya, Y.; Takeuchi, R. *J. Org. Chem.* 2006, 71, 543-552.



Esquema 2. Ciclotrimerización de alquenos y alquinos.

[1] Transition-Metal-Mediated Aromatic Ring Construction; Tanaka, K., Ed.; Wiley, Hoboken, 2013.

[2] Wang, G.; You, X.; Gan, Y.; Liu, Y. *Org. Lett.* **2017**, 19, 110-113.

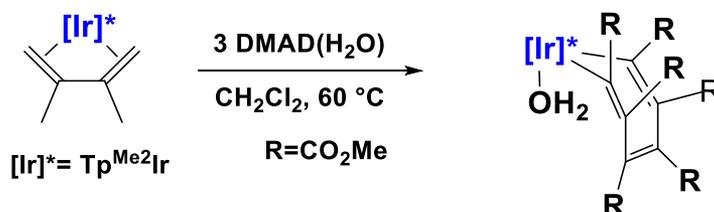
[3] Domínguez, G.; Pérez-Castells, *J. Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 6720-6739.

[4] Kezuka, S.; Tanaka, S.; Ohe, T.; Nakaya, Y.; Takeuchi, R. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 543-552.

Por un lado, la coordinación de un tercer alquino lleva a la formación de un metalacicloheptatrieno por la inserción de una molécula insaturada al enlace M-C. [5] Una variedad de complejos basados en metales del grupo 8-10 [6] han sido probados como catalizadores eficientes para las reacciones de ciclotrimerización [2+2+2] en donde los complejos de Rh han destacado por sus aplicaciones. [7]

La catálisis de Wilkinson [8] y los complejos CpRh/IndRh [9] (Cp=ciclopentadienil, Ind=indenil) han sido objeto de estudios teóricos y cinéticos para elucidar los mecanismos de reacción, a través de la detención e identificación de los intermediarios involucrados en el ciclo catalítico. [10]

En el grupo de investigación se han llevado a cabo la reacción del compuesto $\text{IrTp}^{\text{Me}2}$ con dimetilacetilendicarboxilato (DMAD) frente al compuesto $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(2,3\text{-dimetilbutadieno})$, generando un iridacicloheptatrieno altamente estable (esquema 3). [11]



Esquema 3. Reacción de DMAD con $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$

El metalaciclo resultante se origina por la incorporación de un exceso de agua en el medio de reacción, así la reacción con DMAD resulta en la generación de nuevos productos de acoplamiento con diferentes características estructurales.

[5] J. A. Varela, S. G. Rub&n, L. Castedo, C. Saá, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1320–1332.

[6] Gutierrez E.; Ángeles M., Paneque M.; Poveda M.; Salazar V.; Carmona E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(1), 248-249.

[7] Roa E. A.; Salazar V.; Lopez-Serrano J.; Oñate E.; Alvarado J.; Paneque M.; Poveda M. *Organometallics* **2012** 31(8), 3185-3198.

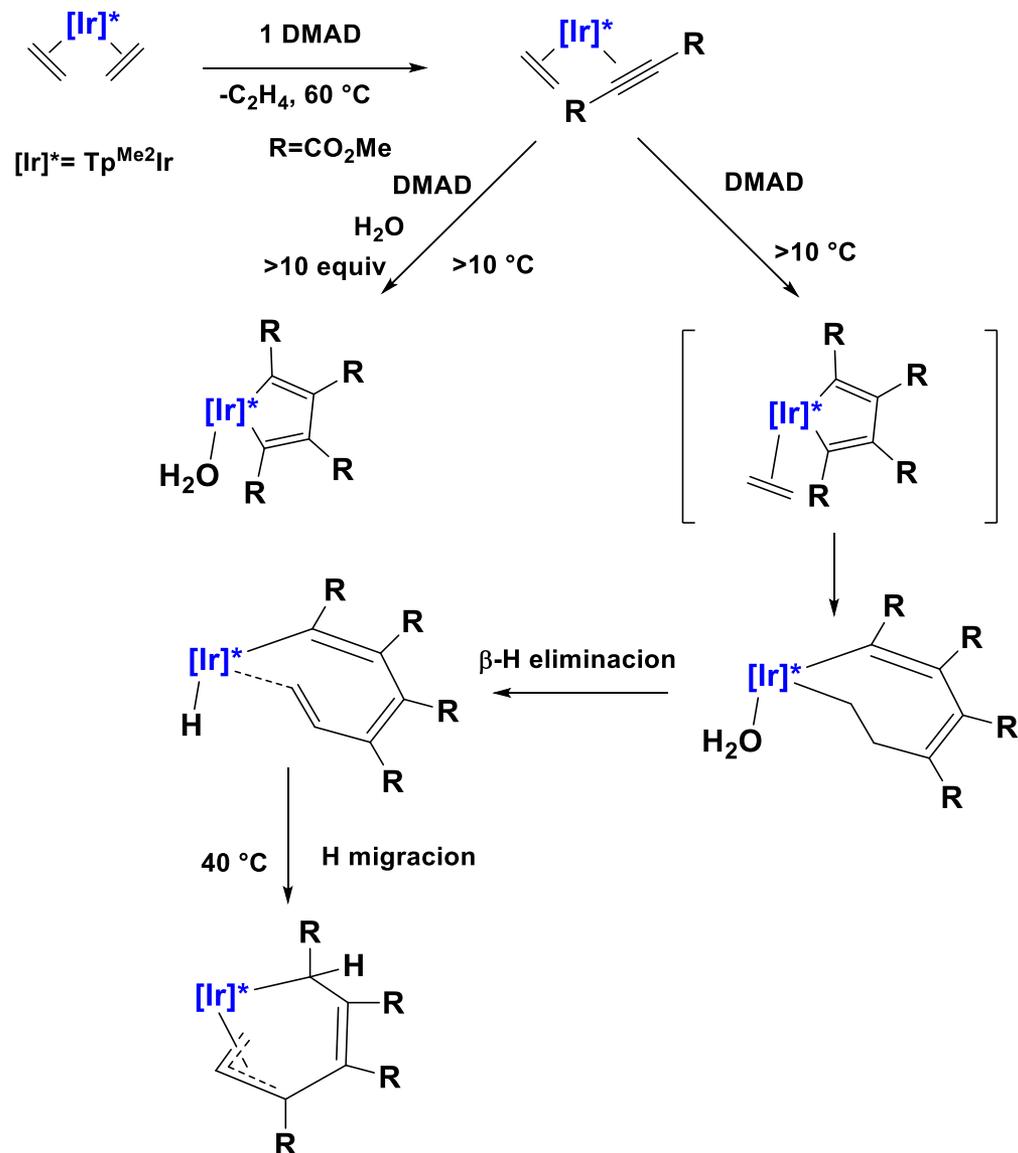
[8] a) R. P. Kaiser, F. Hessler, J. Mosinger, I. Cisarova, M. Kotora, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 13577 – 13582

[9] L. Orian, M. Swart, F. M. Bickelhaupt, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 219– 228.

[10] M. Parera, A. Dachs, M. Sol#, A. Pla-Quintana, A. Roglans, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 13097 – 13107.

[11] M. Paneque, M. L. Poveda, N. Rendjn, K. Mereiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1610–1611.

Por otro lado, se reportó la reacción entre el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en presencia de DMAD. En base a las condiciones de reacción podemos observar la generación de dos especies (esquema 4). [12]



Esquema 4. Reacción de DMAD con $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

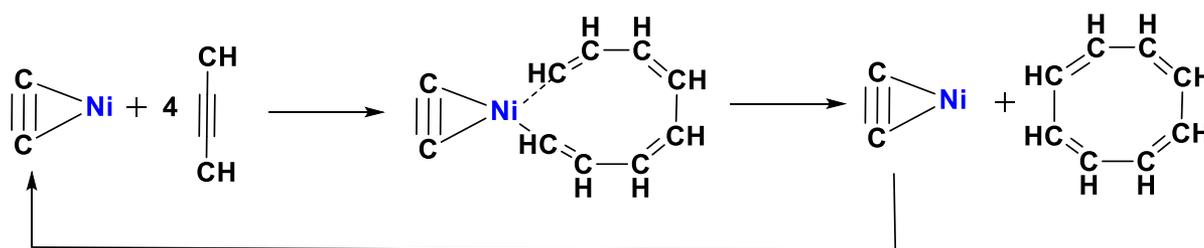
[12] M. Paneque, C. M. Posadas, M. L. Poveda, N. Rendón, E. Álvarez, K. Mereiter, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5160–5172.

Por un lado, se lleva a cabo la incorporación de una molécula de agua para estabilizar la formación de un iridaciclopentadieno, por otro lado al no tener agua en el medio de reacción, se lleva a cabo la generación de una especie alílica de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{III})$.

En este capítulo se ha llevado a cabo el estudio de la reactividad del complejo de $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ frente a alquinos (acetileno, fenilacetileno, ditercbutilacetilendicarboxilato, metilpropiolato y etileno) con el fin de estudiar la formación de nuevos complejos y sintetizar productos derivados de benceno y ciclohexadieno.

2.1.2- ANTECEDENTES

En 1948 Reppe y colaboradores reportaron el primer ejemplo de cicloadición [2+2+2] de alquinos mediados por un metal de transición, (esquema 5) el cual fue un complejo de níquel. [13]



Esquema 5. Cicloadición [2+2+2].

En 2003, Ken Tanaka y colaboradores describieron la formación de un benceno parcialmente sustituido (Esquema 6), la cual ocurre por ciclotrimerización de 2 equivalentes de alquinos terminales y 1 equivalente de DMAD, empleando como mediador un complejo de Rh catiónico. [14]



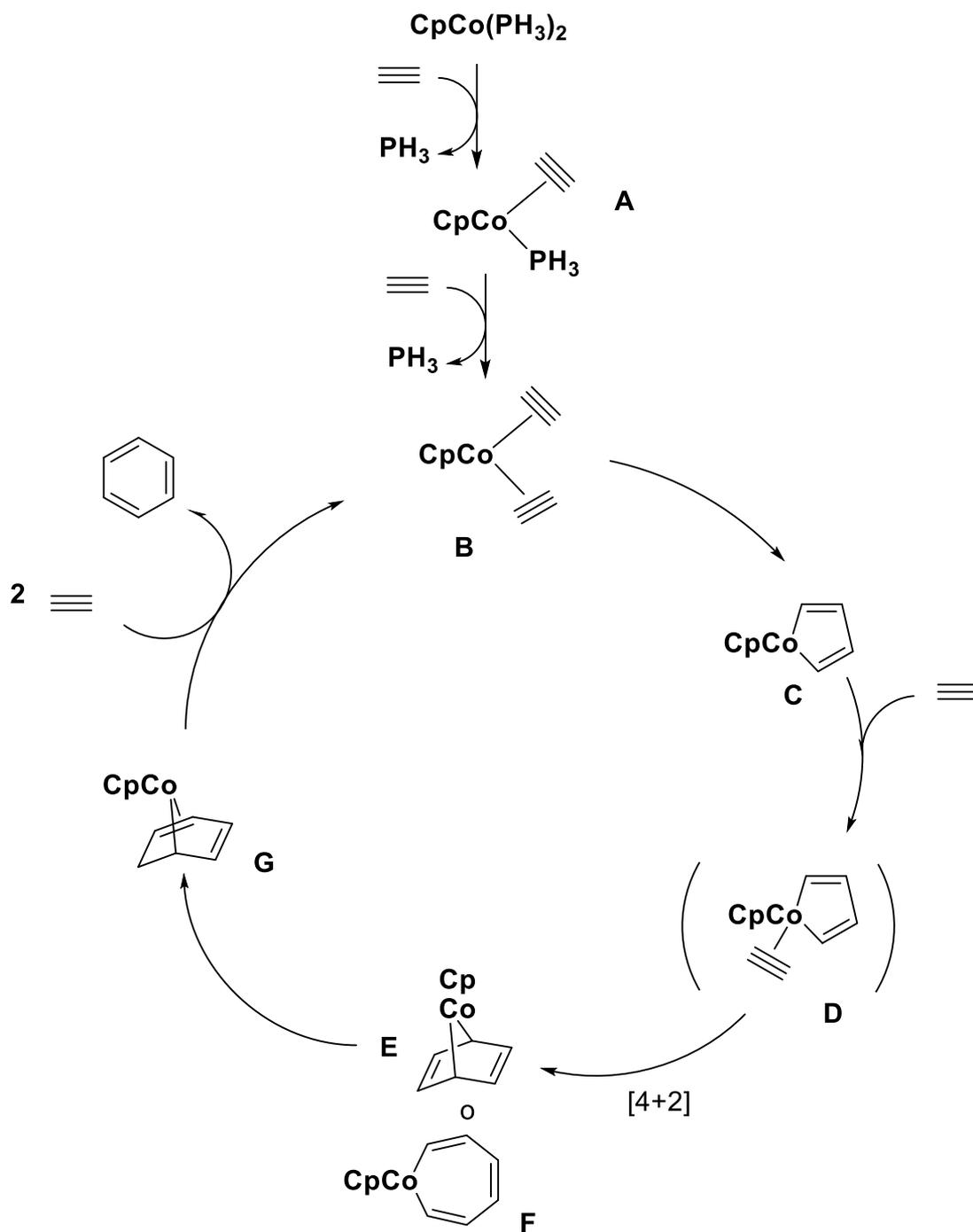
Esquema 6. Ciclotrimerización de alquinos.

En 2007 Agenet y colaboradores confirmaron mediante cálculos teóricos DFT, el mecanismo de la ciclotrimerización [2+2+2] de acetileno mediado por el complejo CpCo(L₂) (esquema 7) obteniendo diferentes árenos. [15]

[13] W. Reppe, W. J. Schweckendiek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 104.

[14] K. Tanaka, K. Shirasaka *Org. Lett.* **2003**, 5, 24, 4697–4699.

[15] N. Agenet, V. Gandon, K. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8860-8871.



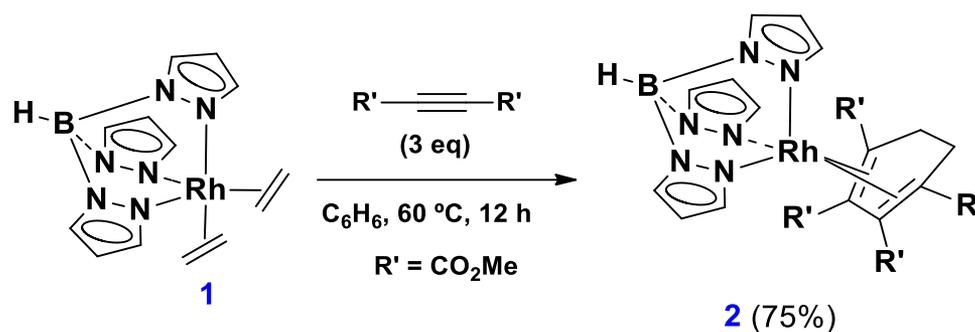
Esquema 7. Mecanismo ciclotrimerización.

[13] W. Reppe, W. J. Schneckendiek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, 560, 104.

[14] K. Tanaka, K. Shirasaka *Org. Lett.* **2003**, 5, 24, 4697–4699.

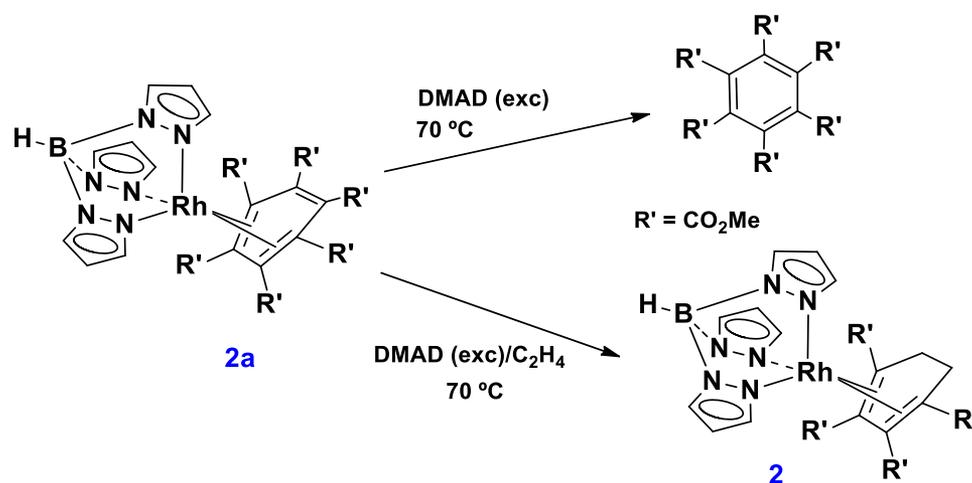
[15] N. Agenet, V. Gandon, K. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8860–8871.

Paneque y colaboradores llevaron a cabo la reacción de 1 eq. del compuesto $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con 3 eq. DMAD (Esquema 8), en donde se observa la formación de un metalaciclo coordinado η^4 al centro metálico, siendo este el producto mayoritario. Dicho compuesto presenta un anillo parcialmente sustituido y además es un compuesto altamente estable que no reacciona con más DMAD. [16]



Esquema 8. Síntesis del compuesto **2**.

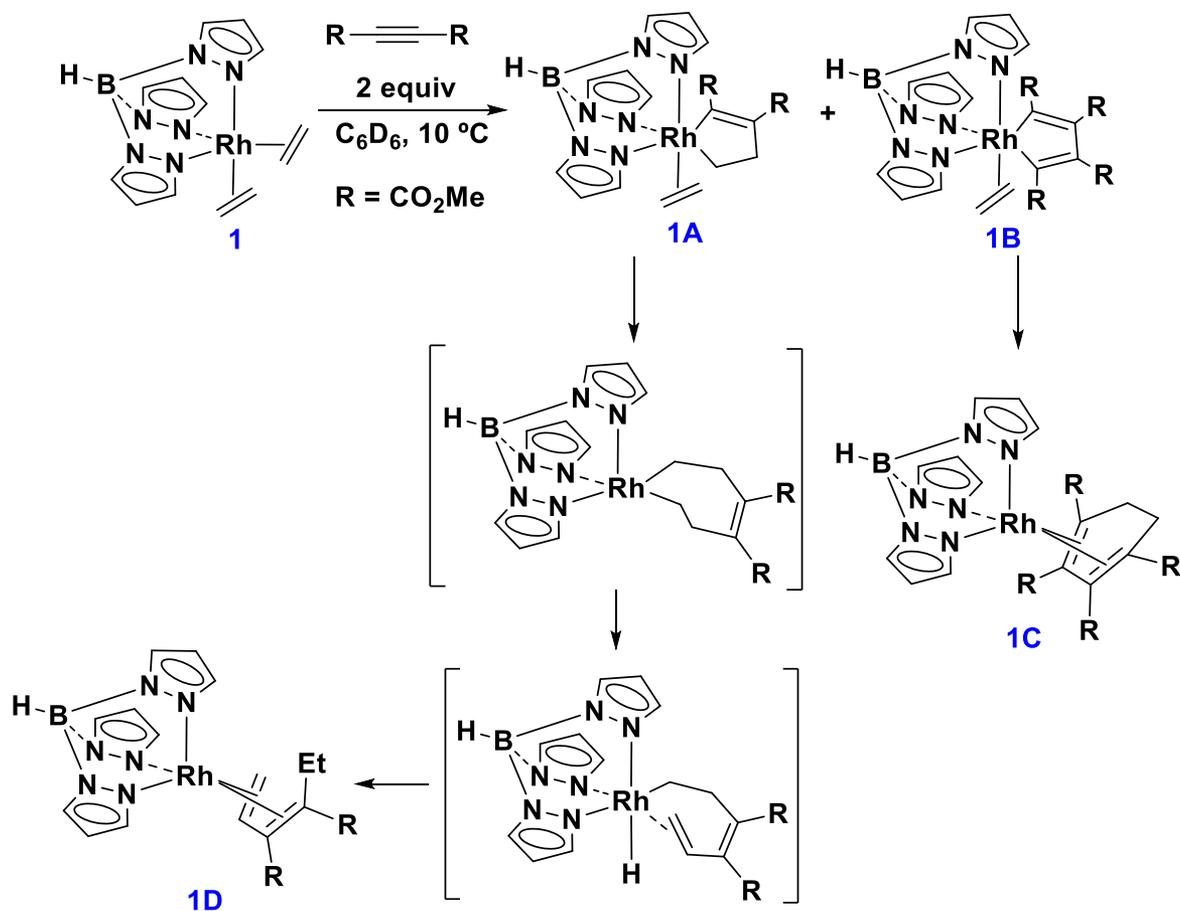
Es importante mencionar que la especie **2a** que se muestra en el (esquema 9) se aísla en baja proporción en la reacción anterior como resultado de una baja actividad catalítica para la ciclotrimerización de DMAD, donde la adición de etileno a la reacción bloquea la ciclotrimerización con la formación del ciclohexadieno estable **2**.



Esquema 9. Reactividad del compuesto **2a**.

[16] Bottari, G.; Santos, L. L.; Posadas, C. M.; Campos, J.; Mereiter, K.; Paneque, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13715-13723.

Cuando se lleva a cabo la reacción de la especie **1** adicionando 2 equivalentes de DMAD a baja temperatura, se generan la especie **1A** y **1B**, (esquema 10) y posteriormente se produce un acoplamiento oxidativo de una molécula de alqueno y un alquino en la especie **1A** generando después de 2 horas la especie **1D**.



Esquema 10. Formación de las especies **1D** y **1C**.

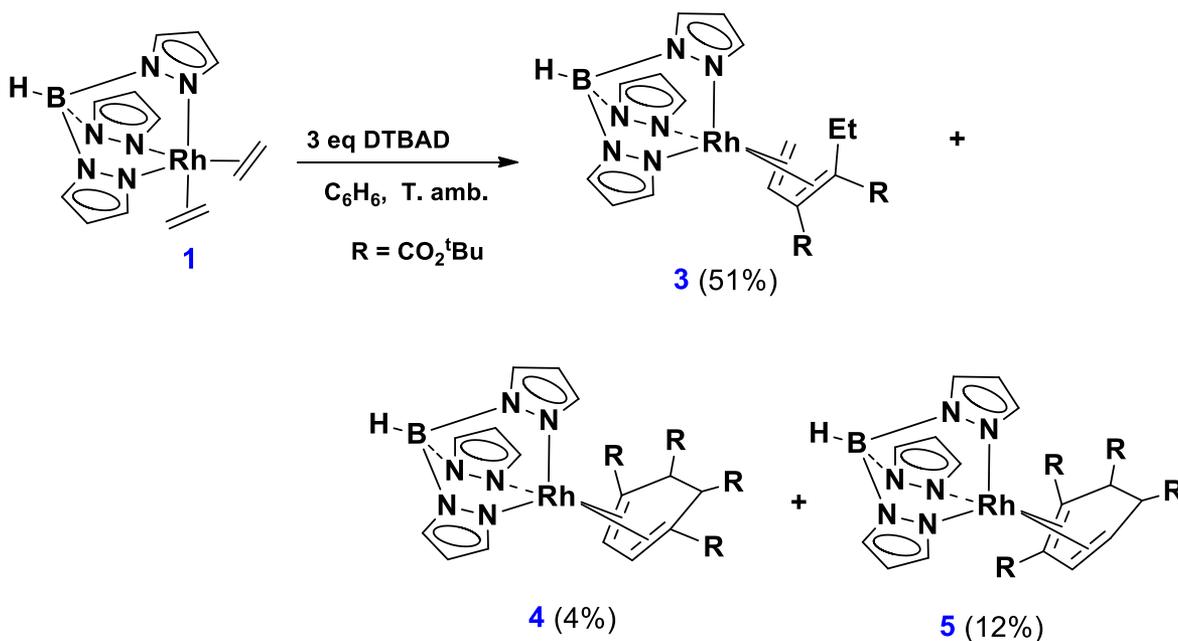
[16] Bottari, G.; Santos, L. L.; Posadas, C. M.; Campos, J.; Mereiter, K.; Paneque, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13715-13723.

2.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el objetivo de evaluar la influencia de los efectos estéricos que ejercen los sustituyentes en el triple enlace del alquino, se ha estudiado la reactividad entre el complejo $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ y el alquino acetilendicarboxilato de di-terc-butilo (DTBAD).

Así, la reacción de 1 eq. de $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con 3 eq. de DTBAD en benceno a temperatura ambiente, lleva a la formación de una mezcla de tres especies organometálicas (Esquema 11) en donde el complejo **3** es la especie mayoritaria y **4** y **5** son las especies minoritarias. El grupo voluminoso en el alquino induce un efecto estérico el cual juega un papel importante en la estabilización de intermediarios, observándose la incorporación de solo una molécula de alquino en la especie mayoritaria **3**; mientras que las especies **4** y **5** contienen fragmentos orgánicos de ciclohexadieno como resultado del acoplamiento de dos moléculas de alquino y una molécula de etileno.

En comparación con el sistema de DMAD, [10] se observa un compuesto análogo a **3**, pero como producto minoritario, mientras que también se observan productos con el esqueleto del anillo análogo a **4** y **5** pero en el que dos de los H del etileno original han emigrado a diferentes posiciones del anillo.



Esquema 11. Síntesis de los compuestos **3**, **4** y **5**.

Los complejos **3**, **4** y **5** se han purificado y aislado mediante cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-hexano en proporción 1:10, respectivamente.

Estos complejos (**3**, **4** y **5**) se han caracterizado inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 1 se muestran las señales características del espectro de RMN de ^1H del compuesto **3**.

CH (pz)	HC=CH ₂	HC=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CO ₂ CMe ₃	CH ₂ CH ₃
8.02, 7.85, 7.78, 7.45, 7.25, 6.31, 6.02 (9H)	5.21 (1H) t	2.26, 2.04 (2H) dd	1.98, 0.97 (2H) dq	1.61, 0.86 (9H) s	1.05 (3H) t

Tabla 1. Señales de RMN de ^1H del compuesto **3**.

Las estructuras de los compuestos **3**, **4** y **5** además de por las técnicas espectroscópicas habituales, se han confirmado mediante difracción de rayos X de monocristal y en las figuras 1, 2 y 3 se muestra una representación ORTEP de los compuestos **3**, **4** y **5**, respectivamente.

En las estructuras moleculares en estado sólido de estos compuestos se observa la interacción entre los grupos ^tBu y los anillos de pirazol del ligante Tp^{H} . Estas interacciones se deben al efecto estérico alrededor del centro metálico y también podrían afectar a las diferentes composiciones de la mezcla de reacción obtenidas en comparación con las reacciones con DMAD.

Por ejemplo, en el compuesto **3** existe una interacción $\text{CH}\cdots\pi$ entre el C(24) de un grupo ^tBu y el anillo pirazolilo N5-N6-C7-C8-C9 del ligando Tp. Esta interacción se caracteriza por una distancia $\text{H}\cdots\text{centroide}$ de 2.95(4) Å y un ángulo $\text{C-H}\cdots\text{centroide}$ de 158.7(8)°. Se pueden medir parámetros similares en las estructuras de los compuestos **4** y **5**. Otros parámetros geométricos, es decir, longitudes de enlace y ángulos de enlace, de los compuestos **3**, **4** y **5** son comparables a las especies relacionadas discutidas previamente para los derivados con DMAD. [14]

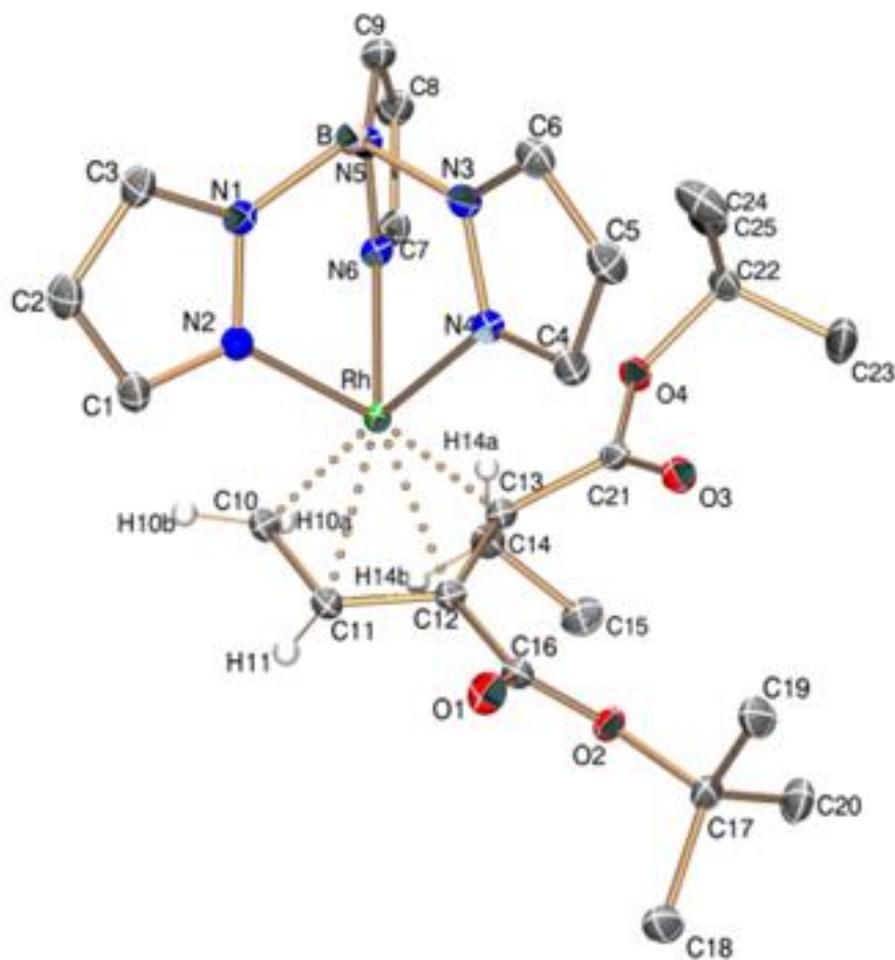


Figura 1. Representación ORTEP del compuesto 3.

Respecto al compuesto **4**, se puede observar que la distancia de enlace entre Rh-C10 tiene un valor 2.106 Å y entre Rh-C13 de 2.106 Å; mientras que para el compuesto **5**, se observan distancias de enlace entre Rh-C10 con un valor de 2.089 Å y entre Rh-C14 de 2.088 Å.

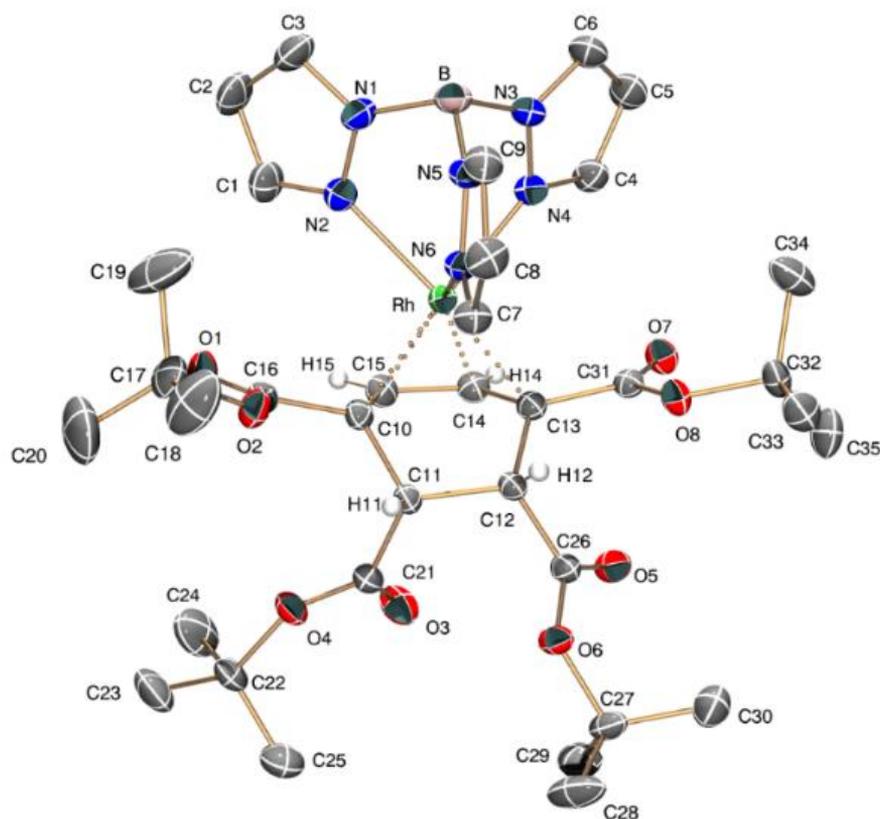


Figura 2. Representación ORTEP del compuesto **4**.

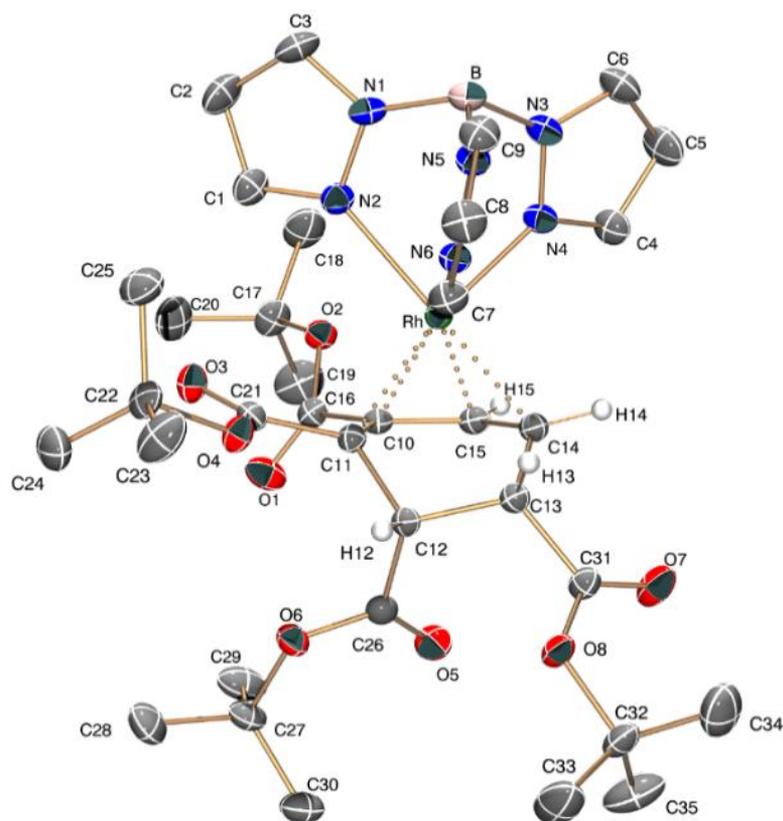
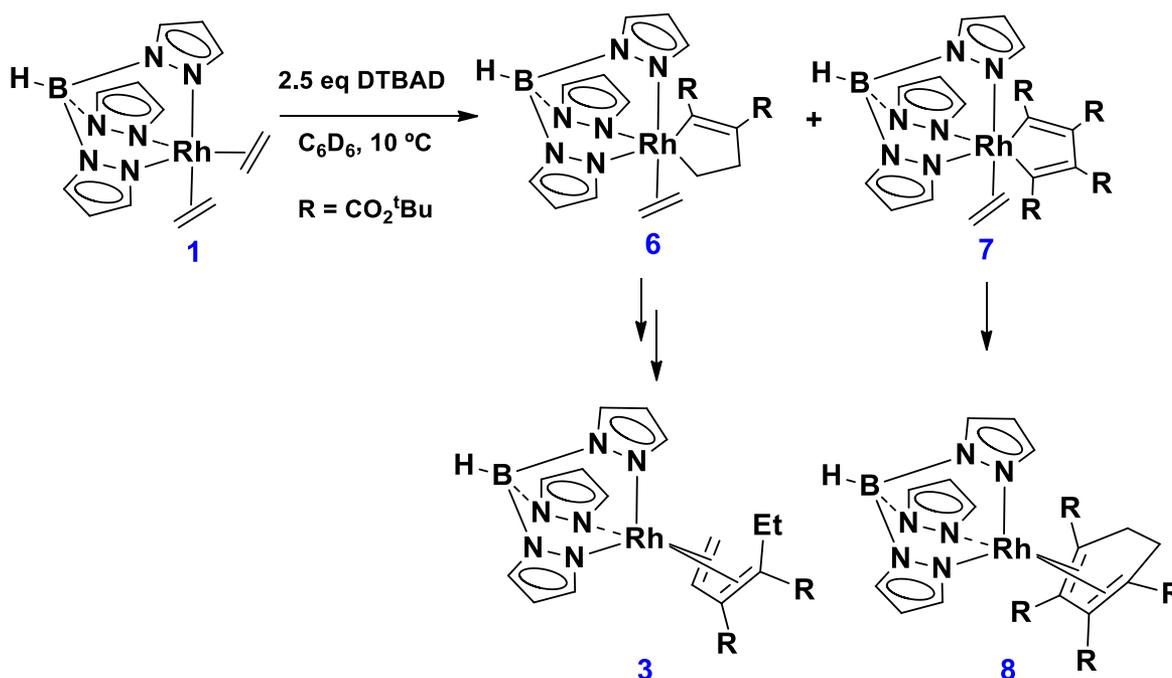


Figura 3. Representación ORTEP del compuesto **5**.

La formación del compuesto **3** se puede explicar mediante la formación de un intermediario metalacíclico **6** [17] el cual tiene precedentes en los sistemas trabajados por el grupo de investigación con el DMAD; y de hecho se observa cuando se realiza un monitoreo de la reacción entre el compuesto **1** y 1 eq. de DTBAD en benceno deuterado a 8 °C (Esquema 12).

[17] a) J. M. O'Connor, A. Closson, P. Gantzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2434-2435. b) Yamamoto, K.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17072-17081. (c) Yamamoto, K.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 11369-11377. (d) Dahy, A. A.; Koga, N. *Organometallics* **2015**, *34*, 4965-4974.



Esquema 12. Monitoreo de reacción entre el compuesto **1** y DTBAD.

Al adicionar 1 equivalente de DTBAD se forma el intermediario **6**, que se caracteriza mediante una señal en el espectro de 1H a 3.97 ppm correspondiente a un sistema de spin (AA'BB') del etileno y señales multipletes a 3.07, 3.02, 2.72 y 1.92 ppm correspondientes a 4 protones no equivalentes del fragmento Rh-CH₂-CH₂. Este compuesto reacciona intramolecularmente hasta el producto final de cadena abierta, **3**.

Por otro lado, al adicionar 2.5 equivalentes de DTBAD a la reacción, se observa que la especie **6** sigue siendo el producto mayoritario de la reacción. Sin embargo, en el espectro de RMN de 1H también se puede observar un nuevo singulete a 4.32 ppm que se atribuye a 4 protones equivalentes del ligante etileno perteneciente al intermediario **7**. Todos estos datos son muy similares a los de los compuestos correspondientes, reportados previamente, derivados de la activación de DMAD. [14]

En estas condiciones estos dos compuestos lábiles presentan una relación **6/7** de 2/1, según la integración de sus respectivas señales de los ligantes etileno en el espectro de RMN de ^1H .

Pasados 30 min, las señales del intermediario **7** desaparecen y se observa la formación del compuesto **8**, el cual no aparece en la reacción a temperatura ambiente, mientras que el intermediario **6** se transforma totalmente en el compuesto **3** tras 4 h a T amb. La proporción entre **3** y **8** coincide con la relación inicial 2:1 entre **6** y **7**.

La estructura del compuesto **8** además de por las técnicas habituales, se ha confirmado mediante difracción de rayos X de monocristal y en la figura 4 se muestra una representación ORTEP del compuesto **8**. Se puede observar las distancias de enlace entre Rh-C10 de 2.112Å y de Rh-C12 de 2.117 Å.

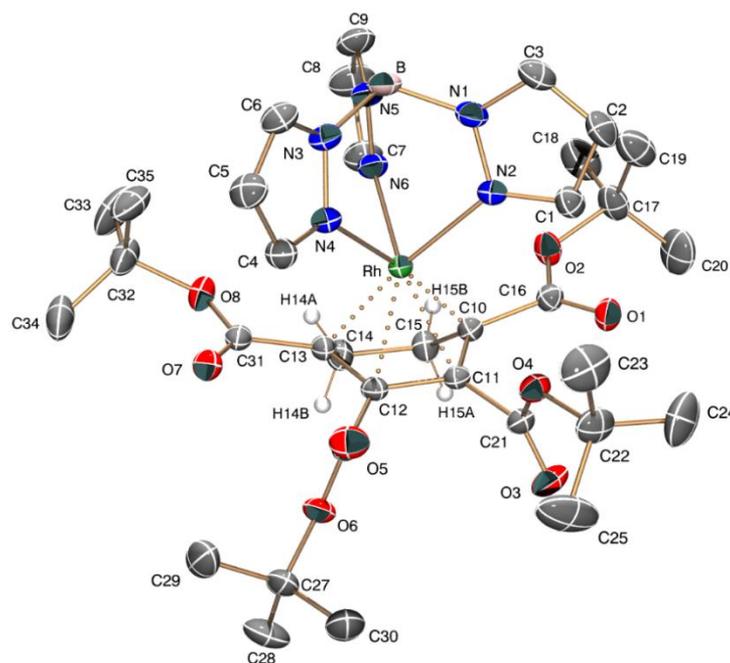


Figura 4. Representación ORTEP del compuesto **8**.

Por otro lado, el origen mecanicista de **4** y **5** sigue siendo incierto debido al reordenamiento en el esqueleto carbocíclico observado en estos compuestos. Sin embargo, puede excluirse una interconversión entre los dos isómeros una vez formados, ya que no se observó ningún cambio ni a temperatura ambiente ni calentando a 60 °C los compuestos puros en C₆D₆ incluso después de 24 h. Además, se realizó un calentamiento de **8** (80 °C, 24 h) pero no se observó transformación en ninguno de los otros dos isómeros. [18] La isomerización [19] de este esqueleto en un determinado paso del proceso de formación, puede verse favorecida por la liberación de presión estérica alrededor del centro metálico, ya que un cambio de **8** a **5** o a **4** aleja los grupos ^tBu voluminosos del metal (Figura 5).

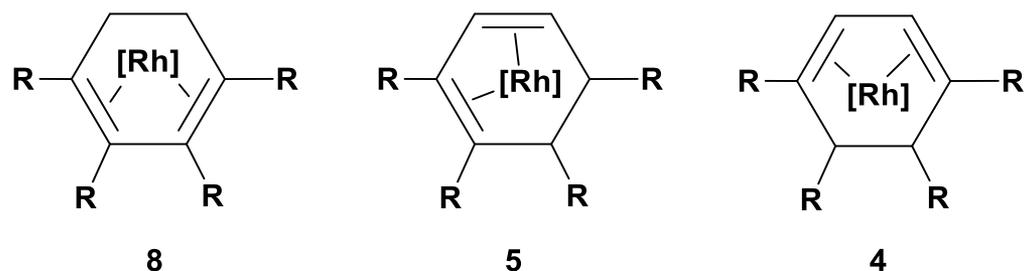


Figura 5. Isómeros estructurales **4**, **5** y **8**

Por otro lado, nosotros postulamos que en este caso la concentración podría desempeñar un papel en la formación de los metalaciclos intermedios **6** y **7** y en la determinación de su proporción.

Una prueba del efecto de la concentración se obtuvo al mezclar **1** y **3** eq de DTBAD como sólidos en un tubo de RMN y calentar la mezcla a 50 °C durante 1 h, tiempo durante el cual el alquino se comportó como solvente, debido a su bajo punto de fusión (33-34°C); después de este tiempo, se añadió CDCl₃ al tubo y el espectro de RMN de ¹H mostró la formación de las especies **3** y **8** en proporción de aproximadamente 1:1.

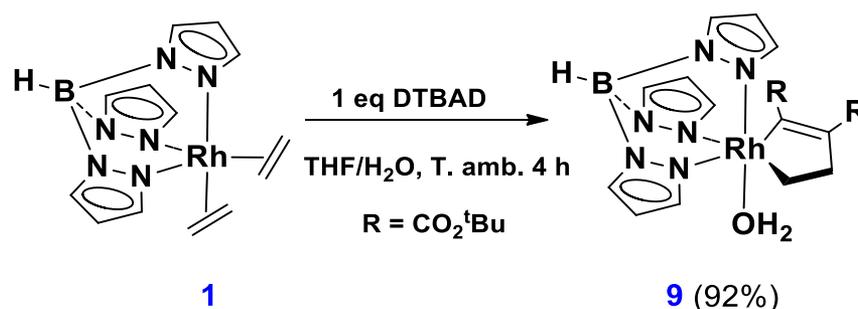
[18] Johnson, E. S.; Balaich, G. J.; Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, *119*, 7685-7693.

[19] Biswas, S.; Huang, Z.; Choliy, Y.; Wang, D. Y.; Brookhart, M.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 13276-13295.

Parece que los efectos estéricos impiden la formación exclusiva de **8**, pero, de hecho, incluso para el caso del DMAD menos voluminoso, el rodaciclopenteno de tipo **6** siempre se forma independientemente de la cantidad de alquino empleado en la reacción (1-8 equiv.), lo que indica que, incluso en presencia de exceso de alquino, el acoplamiento entre el etileno y el alquino es muy favorable.

La reacción entre **1** y DTBAD también se llevó a cabo en otros solventes, como diclorometano y THF, y finalmente se detectó el compuesto **8** en el crudo de reacción y se obtuvo con un rendimiento del 24% usando THF como solvente (temp amb, 4 h). Este cambio en la reactividad implica un papel del medio THF, probablemente debido al reemplazo de la molécula de etileno en los metalaciclos de tipo **6** y **7**, un intercambio sin precedentes en sistemas similares; [20] ambos intermedios podrían potencialmente dar el compuesto **8** por reacción con más alquino o etileno, respectivamente.

El intermediario rodaciclopenteno **6** [21] puede ser atrapado empleando agua como agente estabilizante, [22] para ello al compuesto **1** se le adiciona 1 eq. de DTBAD empleando como disolvente una mezcla de THF/H₂O durante 4 h a temperatura ambiente (Esquema 13).



Esquema 13. Síntesis del compuesto **9**.

[20] Bowden, A. A.; Hughes, R. P.; Lindner, D. C.; Incarvito, C. D.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3245-3252.

[21] Ejemplos de la participación de rodaciclopentadieno como intermediario: (a) Masutomi, K.; Sakiyama, N.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13031-13035. (b) Kondo, T. *Synlett* **2008**, 629-644. (c) Yu, Z.-X.; Wender, P. A.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9154-9155. (d) Dean, C. E.; Kemmitt, R. D. W.; Russell, D. R.; Schilling, M. D. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, C1-C6.

[22] (a) Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Álvarez, E.; Mereiter, K. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5160-5172. (b) Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Santos, L. L.; Álvarez, E.; Salazar, V.; Mereiter, K.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, *26*, 3403-3415.

El compuesto **9** ha sido aislado mediante cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de éter etílico-hexano en proporción 1:1 respectivamente.

La especie **9** se caracterizó inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 2 se muestran las señales más características de su espectro de RMN de ^1H .

CH (pz)	H ₂ O	RhCH ₂ CH ₃	CO ₂ CMe ₃
7.80, 7.66, 7.64, 7.63, 7.57, 7.31, 6.19, 6.17, 6.04. (9H)	4.26 (2H) t	2.98, 2.88 (2H) m	1.61, 0.86 (9H) s

Tabla 2. Señales de RMN de ^1H del compuesto **9**.

La estructura del compuesto **9** además de por las técnicas habituales, se ha confirmado mediante difracción de rayos X de monocristal y en la figura 6 se muestra una representación ORTEP del compuesto **9**.

En las estructuras moleculares en estado sólido el compuesto **9** aparece como un dímero característico de la unión por puentes de hidrógeno O \cdots H-O-H \cdots O de fuerza moderada. La estructura es octaédrica y no presenta casi distorsión, observándose los ángulos de enlace alrededor del centro metálico de 90°.

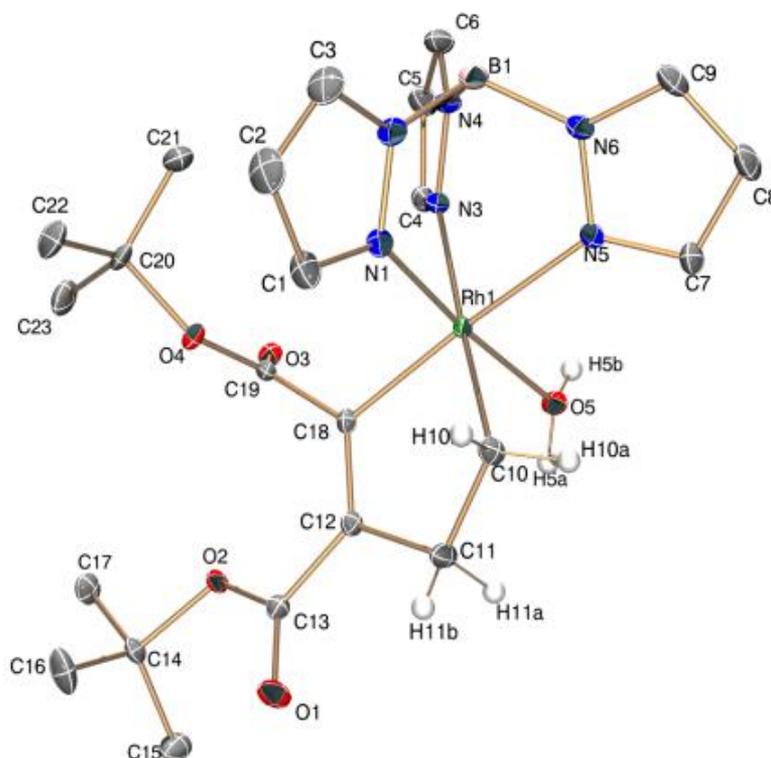


Figura 6. Representación ORTEP del compuesto **9**.

Las distancias de enlace C-C del C(12)-C(18) (1.351 Å) y C(10)-C(11) (1.536 Å) corresponden al enlace doble y sencillo respectivamente.

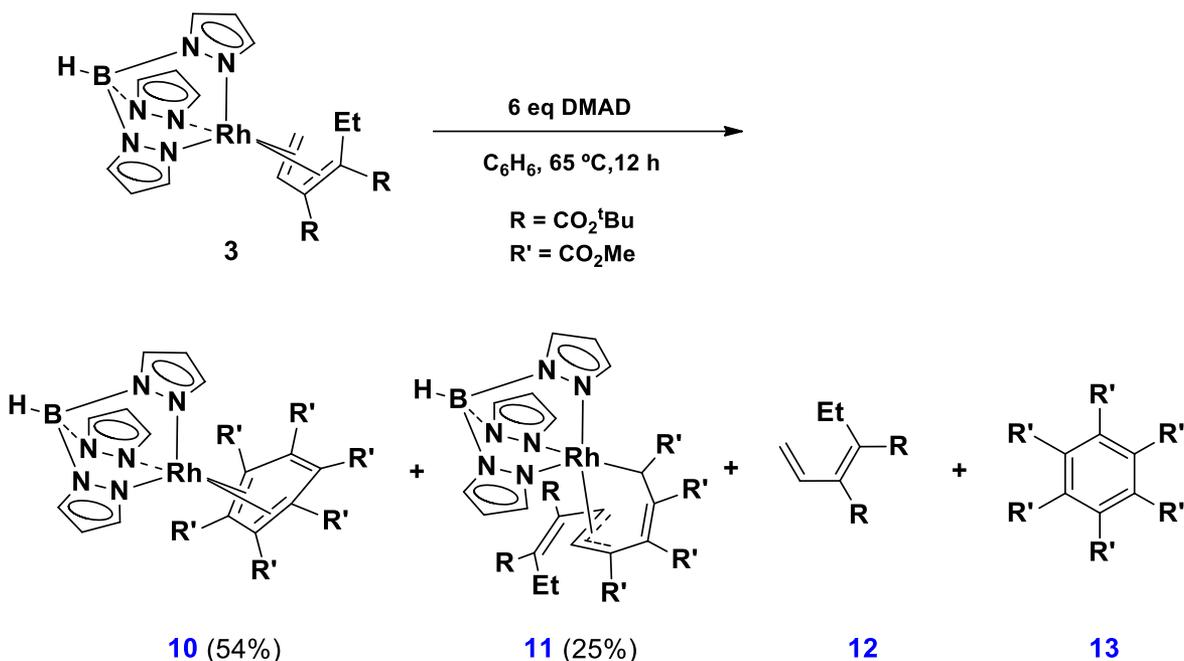
En el grupo de investigación, se han realizado algunos experimentos destinados a obtener el producto de ciclotrimerización [2+2+2] del monómero DTBAD. Para el caso de DMAD, el derivado de benceno correspondiente se forma tras la reacción con exceso del alquino del correspondiente dieno de cadena abierta análogo a **3**, que experimenta el desplazamiento del dieno y el acoplamiento de tres moléculas de DMAD en la esfera $Tp^H Rh$. [14]

En contraposición con esto, al calentar una solución de benceno del compuesto **3** a 65 °C con 6 eq de DTBAD no se observó reacción a las 24 h, mientras que el uso de 6 eq de DMAD en las mismas condiciones experimentales dio lugar a la disociación del dieno orgánico, **12**, y la formación de los ya conocidos compuestos **10** y **13**, así como del compuesto **11**, derivados del acoplamiento del dieno **12** y dos moléculas de DMAD (Esquema 9), un tipo de reacción ya observada en el sistema de DMAD.[14]

La generación del compuesto **10** indica la preferencia de las especies de Rh para formar derivados de ciclohexadieno con alquinos que contienen sustituyentes menos voluminosos. El DTBAD es demasiado voluminoso como para reaccionar con el compuesto **3** (con dos sustituyentes $-\text{CO}_2^t\text{Bu}$ en la olefina). El desplazamiento del dieno coordinado con la posterior incorporación de tres moléculas de DTBAD podría haber formado compuestos análogos a **10** y **13** pero con sustituyentes $-\text{CO}_2^t\text{Bu}$, teniendo en cuenta que es factible un rodaciclopentadieno con cuatro sustituyentes ^tBu (ver compuesto 7, Esquema 14) y además el hexacarboxilato de hexa-terc-butilbenceno es un compuesto conocido que se puede preparar catalíticamente utilizando otros sistemas metálicos. [23]

La formación de **13** en la reacción del Esquema 9 se explica por la liberación de este compuesto a partir de **10** y, finalmente, la formación del compuesto **11** involucra una especie intermedia de rodaciclopentadieno derivada del acoplamiento oxidativo de dos moléculas DMAD junto con el dieno **12** η^2 -coordinado a través del extremo de olefina no sustituido, que se vería favorecido debido a que aleja a los grupos ^tBu voluminosos del centro metálico.

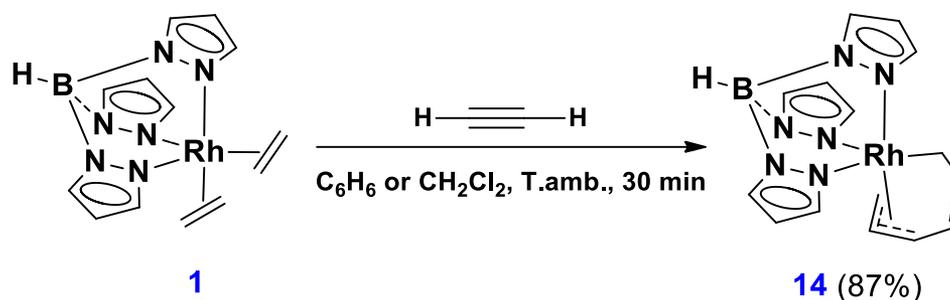
[23] Cadierno, V.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15094-15095.



Esquema 14. Síntesis de los compuestos **10**, **11**, **12** y **13**.

Observando los efectos que tienen los sustituyentes del alquino en la formación de nuevos productos derivados de benceno o ciclohexadieno, se llevó a cabo el estudio de la activación de acetileno y otros alquinos con sustituyentes terminales.

El compuesto **1** se disuelve en benceno o diclorometano y se burbujea durante unos minutos acetileno obteniendo cuantitativamente el compuesto de Rh(III) (**14**) (esquema 15). Es de destacar que el compuesto análogo a **14** fue sólo una especie minoritaria en la reacción entre **1** y DMAD, y que cuando se utilizó DTBAD como alquino, no se observó ningún compuesto alílico. Además, en la reacción no se observó formación de productos orgánicos volátiles tales como benceno o ciclohexadieno al llevar a cabo un seguimiento de la reacción con acetileno en CD_2Cl_2 en un tubo de RMN.



Esquema 15. Síntesis del compuesto **14**.

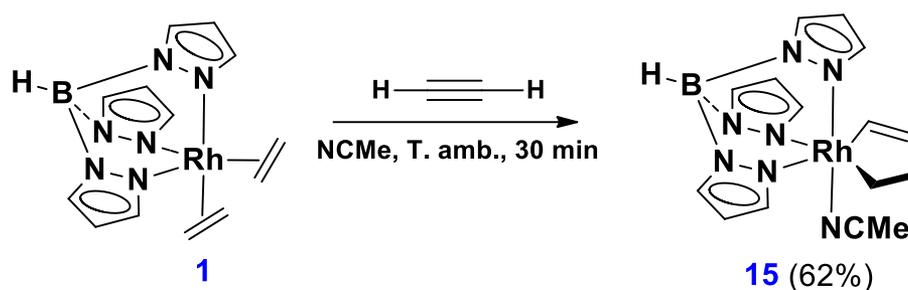
El compuesto **14** ha sido aislado mediante cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente una hexano.

La especie **14** se caracterizó inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 3 se muestran las señales más características de su espectro de RMN de ^1H .

<i>CH</i> (pz)	Rh- <i>CHH</i>	Rh <i>CHH</i>	RhCH ₂ <i>CH</i>
7.87, 7.68, 7.62, 7.46, 6.24, 6.23, 6.13. (9H)	2.35 (1H) dtd	2.57 (1H) m	5.31 (1H) m

Tabla 3. Señales de RMN de ^1H del compuesto **14**.

Además, en la reacción no ha sido posible detectar algún intermediario como rodaciclopenteno o rodiociclopenteno en benceno deuterado. Sin embargo, al cambiar el disolvente por acetonitrilo ha sido posible aislar la especie **15** (esquema 16) con buen rendimiento similar a la especie **14**, mientras que al emplear una mezcla de THF/H₂O el producto mayoritario continúa siendo el compuesto **14** sin observarse trazas de algún acuocomplejo. Esto indica que el producto **14** tiene una alta estabilidad térmica y que es fácil la formación de esta especie sin un agente estabilizante.



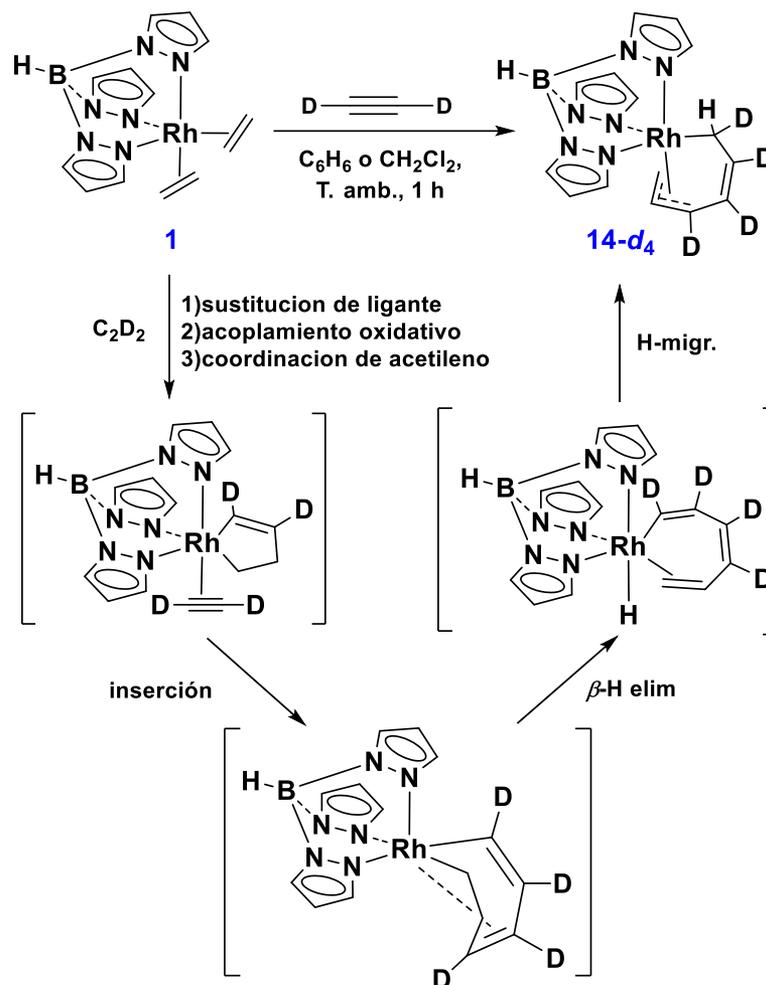
Esquema 16. Síntesis del compuesto **15**.

También se lleva a cabo la reacción de **1** con acetileno deuterado empleando como disolvente benceno con el objetivo de confirmar la estructura del compuesto **14** y obtener información del mecanismo de reacción (Esquema 17).

En el esquema 17 se muestran los pasos propuestos para la formación del producto **14**, el cual se basa en las propuestas previas de productos de Rh e Ir. [24,25] El compuesto **14** es un ejemplo de un ligante *bisalilo* como el compuesto **11** y otros derivados previamente reportados de DMAD, pero con una composición idéntica en los dos extremos (η^1 -alilo y η^3 -alilo) del ligante. Los datos de RMN para la especie **14-d₄** indican que no hay intercambio entre los dos extremos de la cadena de carbono en la escala de tiempo de RMN, incluso cuando este compuesto se calienta a 80 °C (2 h).

[24] Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Álvarez, E.; Mereiter, K. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5160-5172.

[25] (a) Vivancos, A.; Rendón, N.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Álvarez, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 5438-5453. (b) Vivancos, A.; Hernández, Y. A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Álvarez, E. *Organometallics* **2015**, *34*, 177-188. (c) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2711-2720.

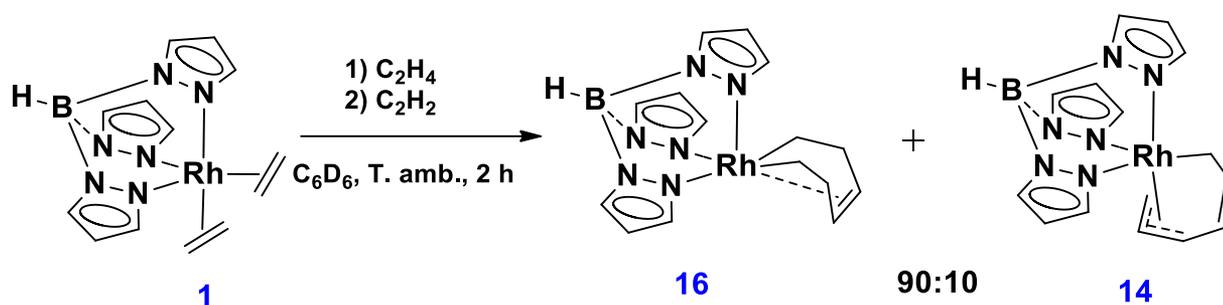


Esquema 17. Síntesis del compuesto **14-d₄**.

Además, se ha llevado a cabo la reacción de **1** con acetileno en presencia de un exceso de etileno, y se observa que el resultado depende directamente de la concentración del material de partida, de los gases y el tiempo de reacción.

Los mejores resultados se obtuvieron cuando se burbujeó etileno a través de la solución del compuesto **1** durante 2.5 minutos a $-60\text{ }^\circ\text{C}$, tiempo después del cual se realizó un burbujeo de acetileno durante 2.5 minutos con una aguja delgada, sin detener la corriente de etileno. En estas condiciones, se obtuvo un nuevo compuesto **16** como producto principal (Esquema 18) (>90 %), junto con una cantidad variable del compuesto **14**. A medida que

aumentaba la cantidad de acetileno en la reacción, el compuesto **14** se convirtió en el producto principal o incluso en la única especie presente en la mezcla de reacción.



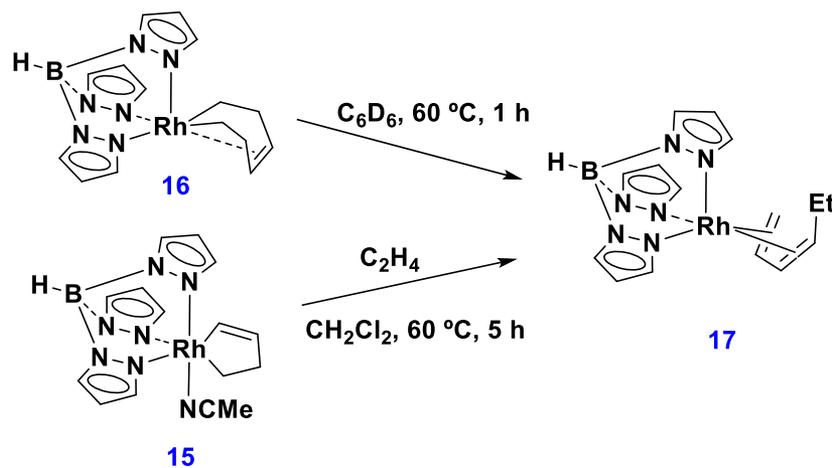
Esquema 18. Síntesis del compuesto **16** y **14** en proporción 90:10 respectivamente.

El compuesto **16** se aisló por cromatografía en columna usando pentano como eluyente y se caracterizó espectroscópica y analíticamente. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los protones del extremo Rh-CH₂ aparecen como doblete a δ -17,4 ppm ($J_{\text{CRh}} = 16$ Hz). La coordinación del doble enlace con el metal quedó evidenciada por los desplazamientos químicos de las unidades CH correspondientes: 3,94 ppm en los espectros de RMN de ^1H y 69,7 ppm en los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, valores en los campos esperados para las olefinas coordinadas. Se propuso (pero nunca se observó) una estructura análoga a **16**, con sustituyentes CO₂Me en la olefina, en el sistema DMAD como precursor del dieno análogo a **3**. Para investigar si se podría obtener un producto dieno en este caso, una solución del producto **16** en C₆D₆ se calentó a 60 °C y se monitorizó por RMN.

El complejo **16** se transformó completamente en un nuevo compuesto **17** después de 3 h (Esquema 19). El calentamiento prolongado a 60 °C durante 24 h no produjo ningún cambio. El compuesto **16** también evolucionó a **17** a 25 °C (148 h), pero la reacción no fue limpia.

La formación de **17** (análogo a **3**) a partir de **16** implica la eliminación de un H en β y la migración de un H al extremo Rh-CH₂ de la cadena orgánica. En el espectro de RMN de ^1H de **17** aparece el extremo -CH=CH₂ coordinado con Rh a δ 5,02 ppm (q, CH), 2,01 ppm (dd, CH=CHH) y 1,39 ppm (m, CH=CHH). En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ las señales de este extremo del ligando se observan como dobletes a 89,5 ppm (-CH) y 29,6 ppm (CH₂) por acoplamiento con Rh. El espectro de RMN de ^1H también muestra que el grupo CH₂ del sustituyente etilo es diastereotópico (dos multipletes a δ 1,45 y 1,00 ppm).

Finalmente, para saber si el compuesto **15** evoluciona a **16** en presencia de etileno, se llevó a cabo la reacción del **15** en CH_2Cl_2 burbujeando etileno durante 3 minutos a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ y luego se calentó a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Después de 5 h de reacción, se observó la transformación completa de **15** en el compuesto **17**. El complejo **17** también se forma cuando la reacción se realizó a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y tampoco se detectó el **16** (Esquema 19).



Esquema 19. Reactividad de **15** y **16**.

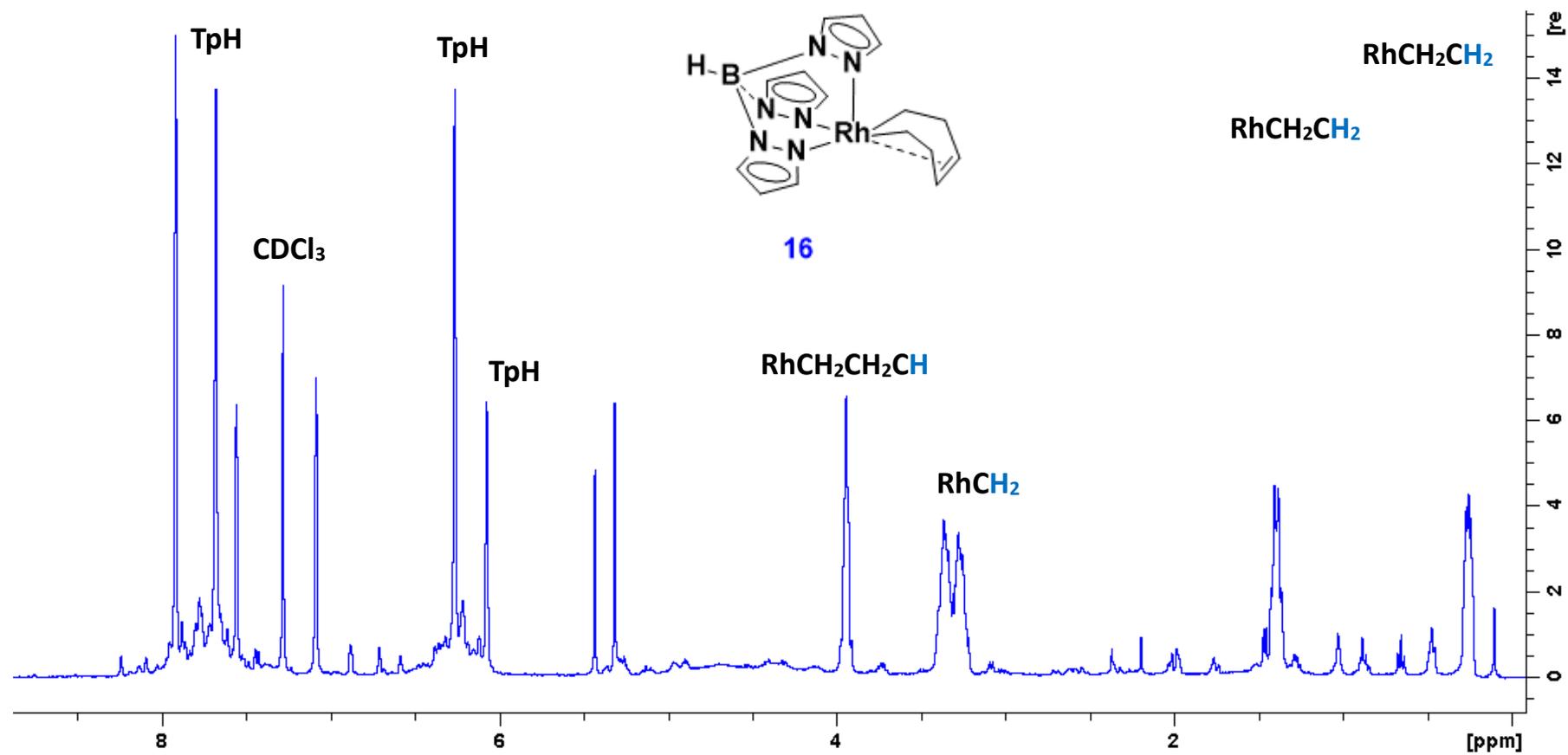
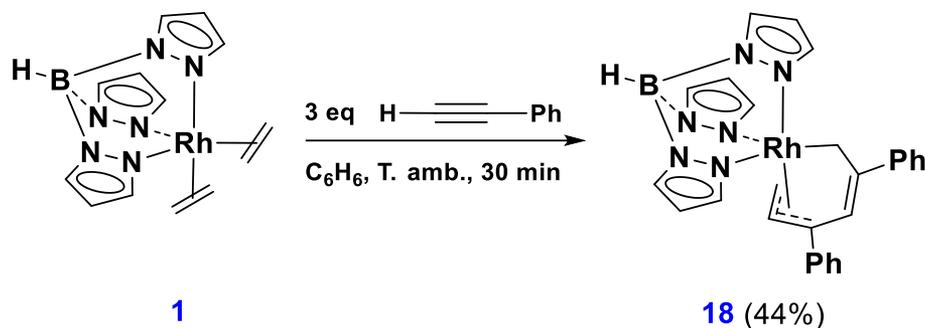


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de **16** (CDCl_3 , 25 °C, 300 MHz).

Otra prueba más de la diferente reactividad de los alquinos terminales con respecto a los internos proviene de la reacción de **1** con fenilacetileno, que dio lugar al compuesto **18** como compuesto mayoritario, según el esquema 20. Se observaron productos minoritarios en el espectro de RMN de ^1H de la mezcla de reacción, pero los intentos de purificación e identificación no tuvieron éxito.



Esquema 20. Síntesis del compuesto **18**.

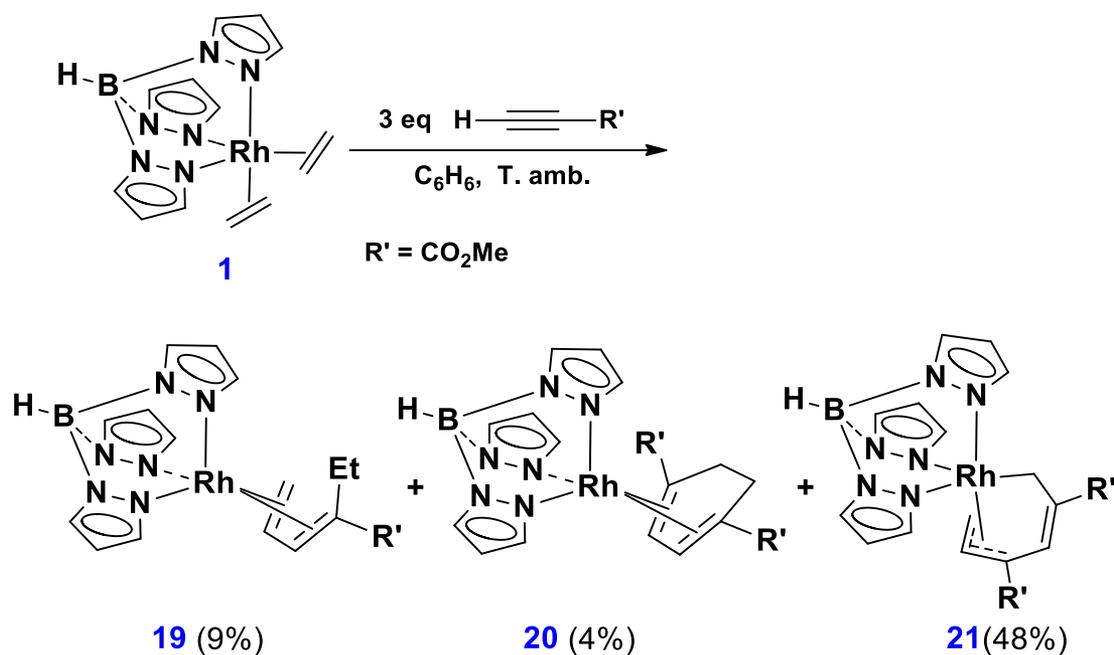
El compuesto **18** ha sido aislado mediante cromatografía en columna de gel de sílice, empleando como eluyente pentano.

La especie **18** se caracteriza inequívocamente mediante espectroscopía de RMN de 1 y 2 dimensiones. En la tabla 4 se muestran las señales características por RMN de ^1H .

CH (pz)	Rh-CH ₂ CCH	RhCH ₂
7.91, 7.70, 7.69, 7.62, 7.44, 7.14, 6.26, 6.17, 6.09. (9H)	6.13 (1H) s	2.8 (2H) d

Tabla 4. Señales de RMN de ^1H del compuesto **18**.

Al emplear el propiolato de metilo como material de partida en la reacción, se observa un comportamiento intermedio entre el acetileno y el DMAD, obteniéndose una mezcla de los compuestos **19**, **20** y **21** (esquema 21). La especie mayoritaria es **21** y los productos minoritarios **19** y **20**, son análogos a los de la reacción con DMAD. [14]



Esquema 21. Síntesis de los compuestos **19**, **20** y **21**.

La formación de los compuestos análogos **18** y **21** implica la activación regioselectiva de fenilacetileno y propiolato de metilo, quedando los sustituyentes Ph y CO₂Me en la posición β con respecto al centro metálico de Rh, a diferencia con los compuestos de Tp^{Me2}Ir derivados de propiolato de metilo relacionados y anteriormente publicados, [22, 23] donde la inserción del alquino dirige regioselectivamente el sustituyente CO₂Me a la posición α con respecto al centro de iridio.

2.3.- CONCLUSIONES

El compuesto $\text{Tp}^{\text{H}}\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ muestra diferente reactividad al emplear alquinos con distintos sustituyentes, llevando a la generación de especies estables de Rh(I) y Rh(III).

Los grupos atractores de electrones (DTBAD) en ambos extremos del triple enlace estabilizan las especies η^4 -dieno-Rh(I), mientras que los alquinos terminales (acetileno, fenilacetileno) conducen fácilmente a especies η^3 -alil-Rh(III). El propiolato de metilo como alquino terminal, con solo un sustituyente atractor de electrones, exhibe un comportamiento intermedio, formando especies tanto η^4 -dieno-Rh(I) como η^3 -alil-Rh(III).

El primer paso en todas estas reacciones es la sustitución de un etileno por un alquino y el acoplamiento de estos dos ligandos insaturados (el etileno restante y un alquino), para formar fácilmente rodaciclopentenos, mientras que en presencia de exceso de alquino, la sustitución de ambos etilenos es factible y el acoplamiento oxidativo resulta fácil produciendo rodaciclopentadienos, y proporcionando acceso a diferentes productos.

Así, al emplear como alquino DTBAD con sustituyentes voluminosos que generan un efecto estérico, se observa la formación de la especie **3** como producto mayoritario análoga a las especies obtenidas con DMAD y los compuestos **4**, **5**, y **8**, los cuales son isómeros estructurales.

El compuesto **3** con DMAD genera el compuesto **10**, el cual tiene coordinado un derivado de benceno altamente sustituido, lo que indica que la formación de compuestos derivados de benceno o de ciclohexadieno es selectiva para alquinos con sustituyentes menos voluminosos.

Al emplear acetileno para llevar a cabo la generación de nuevos compuestos, podemos observar la formación del compuesto **14**, y al cambiar el disolvente por acetonitrilo podemos aislar un intermediario de rodaciclopentadieno **15**.

La activación de acetileno y etileno a baja temperatura lleva a la formación del complejo **16** cualitativamente; mientras que la modificación de la temperatura o la concentración del material de partida genera el desplazamiento de las moléculas de etileno llevando a la generación de la especie **14**.

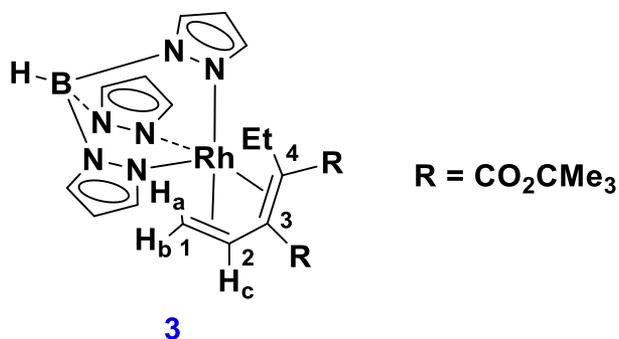
Al modificar los sustituyentes del alquino primeramente por el grupo fenilo lleva a la generación de la especie **18** la cual es análoga a la especie **14** sustituyendo los grupos H por los fenilos en la misma posición. Por otro lado, al emplear propiolato de metilo observamos la generación de 3 especies, **19**, **20** y **21**. La especie **21** es la mayoritaria y análoga a los complejos **14** y **18** observándose que a mayor impedimento estérico el porcentaje de rendimiento disminuye originando que la especie **18** que es la que contiene un grupo fenilo, sea la que tenga el menor rendimiento de reacción.

2.4.- PARTE EXPERIMENTAL

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS 3, 4 Y 5.

Se disuelven 0.2 g (0.54 mmol) del compuesto **1** en 15 mL de benceno y se añaden (366 mg, 1.62 mmol) de DTBAD. La disolución se agita durante 4 h a t. amb. Al cabo de este periodo se observa una disolución naranja; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ^1H indica la formación de los compuestos **3**, **4** y **5** en proporción 5:1:2, respectivamente. El residuo obtenido se cromatografía en una columna de gel de sílice (10:1 \rightarrow 1:1; pentano: éter etílico) obteniéndose los compuestos **3** (51%), **4** (4%) y **5** (12%).

COMPUESTO 3.



Rendimiento: 165 mg (51%).

Formula molecular: $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{BN}_6\text{O}_4\text{Rh}$

Peso molecular: 598.29 g/mol

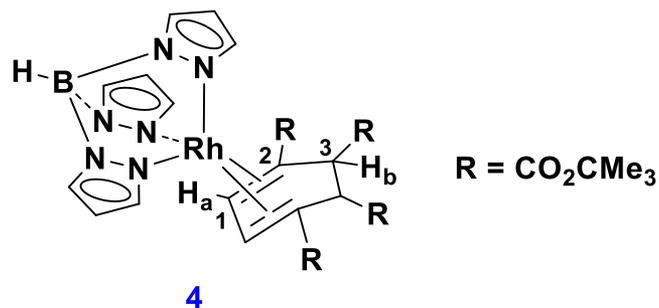
IR (nujol): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1704 cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3): δ (ppm) = 8.02, 7.85, 7.78, 7.45, 7.25, 6.31, 6.02 (s, d, d, s, s, s, d, 1:1:1:2:1:1:2 H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 9 CH_{ar}), 5.21 (t, $^3J_{\text{CA,CB}} \sim 7$ Hz, H_c), 2.26 (dd, $^2J_{\text{BA}} \sim 4$ Hz, $^3J_{\text{BC}} \sim 7$ Hz, H_b), 2.04 (m, H_a), 1.98, 0.97 (dq, $^2J_{\text{HH}} \sim 13$ Hz, $^3J_{\text{HH}} \sim 7$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 1.61, 0.86 (s, 9 H, 2 CO_2CMe_3), 1.05 (t, 3 H, CH_2CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): δ (ppm) = 171.9, 168.3 (s, CO_2CMe_3), 143.9, 142.9, 139.6, 134.6, 134.2, 134.1, 105.1, 105.0, 104.3 (s, CH_{pz}), 96.7 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 7$ Hz, C^3), 87.4 (d, $^1J_{\text{CH}} = 166$ Hz, $^1J_{\text{CRh}} = 6$ Hz, C^2), 81.7, 78.3 (s, CO_2CMe_3), 43.1 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 16$ Hz, C^4), 31.4 (d, $^1J_{\text{CH}} = 160, 150$ Hz, $^1J_{\text{CRh}} = 17$ Hz, C^1), 28.1, 27.5 (s, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz, 2 CO_2CMe_3), 21.0 (s, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz, CH_2CH_3), 13.1 (s, $^1J_{\text{CH}} = 126$ Hz, CH_2CH_3);

Análisis elemental calc (%) para $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{BN}_6\text{O}_4\text{Rh}$: C, 50.2; H, 6.1; N, 14.1; encontrado: C, 50.2; H, 6.0; N, 13.8.

COMPUESTO 4.



Rendimiento: 16 mg (4%).

Formula molecular: $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{BN}_6\text{O}_8\text{Rh}$

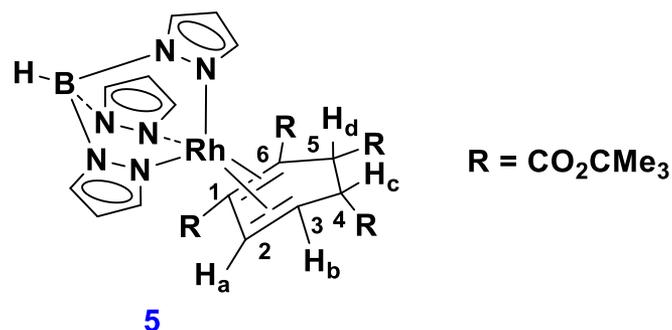
Peso molecular: 796.49 g/mol

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C): δ (ppm) = 8.06, 7.78, 7.70, 7.44, 6.37, 5.94 (s, 1:1:2:2:1:2 H, 9 CH_{pz}), 6.03 (s, 2 H, 2 H_a), 3.81 (s, 2 H, 2 H_b), 1.41, 0.94 (s, 18 H, 4 CO_2CMe_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): δ (ppm) = 171.5, 170.0 (s, CO_2CMe_3), 144.0, 141.7, 134.6, 134.5, 105.1, 104.7 (s, 2:1:2:1:1:2, CH_{pz}), 82.1 (d, $^1J_{\text{CH}} = 175$ Hz, $^1J_{\text{CRh}} = 7$ Hz, C^1), 81.2, 79.6 (s, CO_2CMe_3), 48.4 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 7$ Hz, C^2), 46.3 (s, $^1J_{\text{CH}} = 138$ Hz, 5 Hz, C^3), 28.0, 27.6 (s, CO_2CMe_3)

Análisis elemental calc. (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{BN}_6\text{O}_8\text{Rh}$: C, 52.8; H, 6.3; N, 10.5; encontrado C, 53.5; H, 6.6; N, 9.5.

COMPUESTO 5.



Rendimiento: 51 mg (12%).

Formula molecular: $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{BN}_6\text{O}_8\text{Rh}$

Peso molecular: 796.49 g/mol

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C): δ (ppm) = 7.92, 7.82, 7.73, 7.53, 7.45, 7.36, 6.32, 6.10, 6.00 (s, 1 H cada, 9 CH_{pz}), 5.50 (d, 1 H, $^3J_{\text{AB}} = 5.5$ Hz, H_a), 3.83 (d, 1 H, $^3J_{\text{DC}} \sim 11$ Hz, H_d), 3.41 (dd, 1 H, $^3J_{\text{BC}} = 2.7$ Hz, H_b), 3.25 (dd, H_c), 1.51, 1.47, 1.42, 1.01 (s, 9 H, 4 CO_2CMe_3).

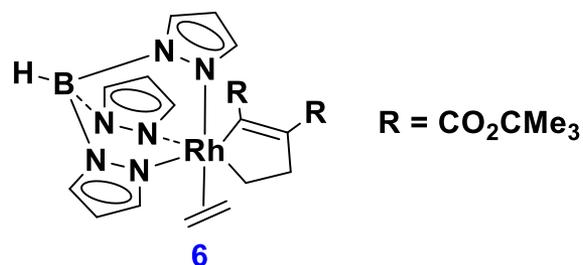
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3): δ (ppm) = 170.2, 169.3, 166.6 (s, 2:1:1, CO_2CMe_3), 143.1, 141.7, 140.8, 134.7, 134.5, 134.2, 105.4, 105.2, 104.0 (CH_{pz}), 93.2 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 8$ Hz, C^5), 85.4 (d, $^1J_{\text{CH}} = 174$ Hz, $^1J_{\text{CRh}} = 8$ Hz, C^1), 82.0, 80.9, 80.8, 79.4 (CO_2CMe_3), 46.8 (s, $^1J_{\text{CH}} = 130$ Hz, C^3), 44.1 (d, $^1J_{\text{CRh}} = 15$ Hz, C^6), 43.2 (s, $^1J_{\text{CH}} = 140$ Hz, C^2), 43.2 (d, $^1J_{\text{CH}} = 140$ Hz, $^1J_{\text{CRh}} = 15$ Hz, C^4), 28.4, 28.1, 28.0, 27.6 (CO_2CMe_3).

Análisis elemental calc (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{BN}_6\text{O}_8\text{Rh}$: C, 52.8; H, 6.3; N, 10.5; encontrado C, 52.2; H, 6.3; N, 9.9.

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS 6 Y 7.

Se disuelve el compuesto **1** (20 mg, 0.054 mmol) en C₆D₆ (0.5 mL) en un tubo de RMN a 8°C, se adiciona **1** equivalente de DTBAD (12 mg); la reacción se monitorea por RMN de ¹H mostrando la formación de los compuestos **6** y **7** en proporción 2:1. No ha sido posible aislar ambas especies, ya que transcurridos 15 min se observa la evolución completa de estas especies y la formación de los compuestos **3** y **8**.

COMPUESTO 6.



Formula molecular: C₂₅H₃₆BN₆O₄Rh

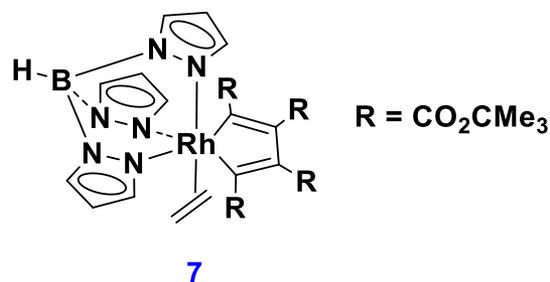
Peso molecular: 598.29 g/mol

Algunos datos de RMN seleccionados para el compuesto **6**:

¹H RMN (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.97 (AA'XX' sistema spin, 4 H, CH₂=CH₂), 3.07, 3.02, 2.72, 1.92 (m, m, m, m, 4 H, Rh-CH₂CH₂-)

¹³C RMN (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 170.9 (RhC_q), 135.3 (C_qCH₂), 79.5 (d, CH₂=CH₂), 36.6 (s, RhCH₂CH₂), 21.9 (d, J_{RhC} = 20 Hz, RhCH₂CH₂).

COMPUESTO 7.

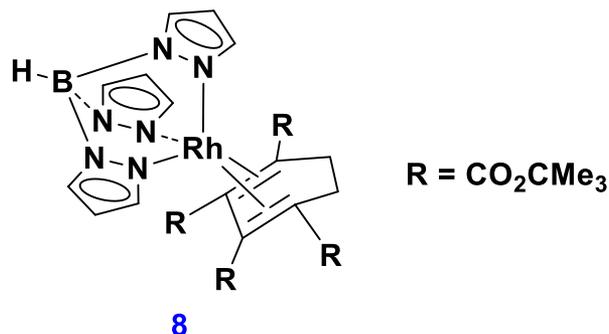


Formula molecular: C₂₅H₃₆BN₆O₄Rh

Peso molecular: 598.29 g/mol

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 4.32 (s, 4 H, CH₂=CH₂).

COMPUESTO 8.



Se disuelven 15 mg (0.04 mmol) del compuesto **1** en 5 mL de THF y se añaden (27 mg, 0.12 mmol) de DTBAD. La disolución se agita durante 4 h a ta. Al cabo de este periodo se observa una disolución naranja; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El compuesto **8** se obtiene con un rendimiento del 24% (8 mg).

Formula molecular: C₃₅H₅₀BN₆O₈Rh

Peso molecular: 796.49 g/mol

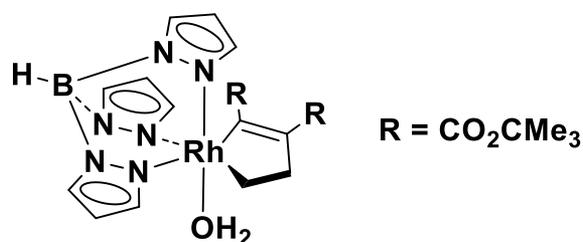
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.97, 7.93, 7.76, 7.44, 6.33, 5.95 (d, d, d, d, t, t, 1:2:1:2:1:2 H, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 9 CH_{pz}), 2.46, 1.01 (AA'XX' sistema spin, 2 H, ²J_{HH} = 10.3 Hz, 2 CH₂), 1.57, 0.92 (s, 18 H, 4 CO₂CMe₃).

¹³C{¹H} RMN (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.8, 164.7 (s, CO₂CMe₃), 144.6, 141.9, 134.2, 134.1, 104.8, 104.1 (s, 2:1:2:1:1:2, CH_{pz}), 92.9 (d, J_{CRh} = 7 Hz, C_q-CO₂CMe₃), 82.5, 79.4 (s, CO₂CMe₃), 46.5 (d, J_{CRh} = 15 Hz, C_q-CO₂CMe₃), 28.1, 27.4 (s, CO₂CMe₃), 23.4 (s, CH₂).

Análisis elemental calc. (%) para C₃₅H₅₀BN₆O₈Rh: C, 52.8; H, 6.3; N, 10.5; encontrado: C, 52.5; H, 6.1; N, 10.5

HRMS (FAB): *m/z* calc para C₃₅H₅₀BN₆O₈NaRh: 819.2736; encontrado: 819.2756 [M + Na]⁺.

COMPUESTO 9.



9

Se disuelven 10 mg (0.03 mmol) del compuesto **1** en 1 mL de THF/H₂O 9:1 y se añaden (6 mg, 0.03 mmol) de DTBAD. La disolución se agita durante 4 h a temperatura ambiente. Al cabo de este periodo se observa una disolución amarilla; el disolvente se evapora bajo presión reducida. El análisis mediante RMN de ¹H indica la formación del compuesto **9**. El residuo obtenido se cromatografía usando pentano: Et₂O (1:1) obteniendo el compuesto **9** con un rendimiento de 92% (9 mg). Se obtienen cristales del compuesto **9** adecuados para difracción de Rayos X mediante cristalización por evaporación lenta en cloroformo.

Formula molecular: C₂₃H₃₄BN₆O₈Rh

Peso molecular: 636.25 g/mol

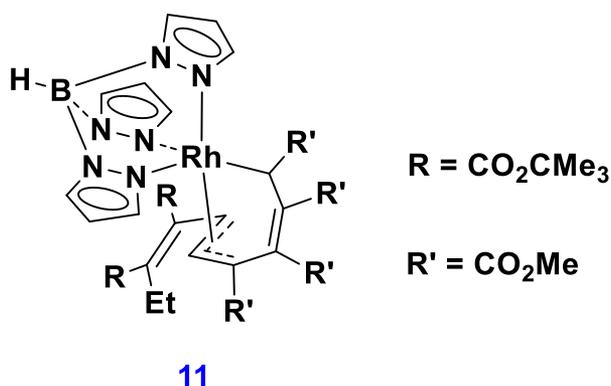
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 7.80, 7.66, 7.64, 7.63, 7.57, 7.31 6.19, 6.17, 6.04 (d, d, d, d, d, d, t, t, t, 1 H cada, ³J_{HH} = 2.3 Hz, 9 CH_{pz}), 4.26 (brs, 2 H, H₂O), 2.98, 2.88 (m, 2 H, RhCH₂CH₂), 1.38, 0.89 (s, s, 9 H, CO₂CMe₃).

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 177.9, 163.4 (CO₂CMe₃), 173.3 (d, J_{CRh} = 31 Hz, RhC_q), 143.6, 141.6, 140.4, 135.3, 134.6, 134.4, 105.3, 105.1, 104.9 (d, s, s, s, s, s, s, d, s, J_{CRh} = 2 Hz, CH_{pz}), 140.4 (C_q), 79.9, 79.8 (CO₂CMe₃), 36.8 (RhCH₂CH₂), 28.4, 27.9 (CO₂CMe₃), 21.6 (d, J_{CRh} = 23 Hz, RhCH₂CH₂)

Análisis elemental calc. (%) para C₂₃H₃₄BN₆O₈Rh: C, 46.9; H, 5.8; N, 14.3; encontrado: C, 46.9; H, 6.0; N, 14.4.

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS 10, 11 Y 12.

Se disuelven 50 mg (0.08 mmol) del compuesto **3** en 3 mL de benceno y se añaden 0.06 mL (0.50 mmol) de DMAD. La mezcla se deja en agitación durante 12 h a 65 °C, el solvente se evapora bajo presión reducida y el residuo es analizado por RMN ^1H observando la formación de los compuestos **10** [12], **11**, **12** y **13**, los cuales fueron separados por columna cromatográfica usando como eluyente hexano/ Et_2O .

COMPUESTO 11.

Rendimiento: 18 mg (25%).

Formula molecular: $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{BN}_6\text{O}_{12}\text{Rh}$

Peso molecular: 882.49 g/mol

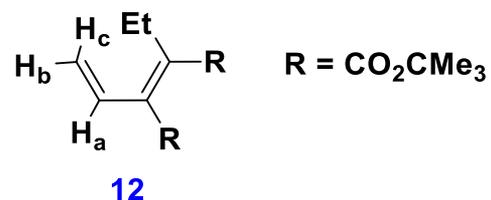
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.91, 7.80, 7.77, 7.75, 7.53, 7.37, 6.37, 6.06, 6.02 (d, d, d, d, d, d, t, t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 9 CH_{pz}), 7.07, 3.46 (d, d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, CH_{allyl}), 4.12 (d, 1 H, $J_{\text{HRh}} = 2.8$ Hz, Rh-CH), 3.77, 3.76, 3.53, 2.75 (s, 3 H, CO_2Me), 2.50 (m, 2 H, CH_2CH_3), 1.51, 0.74 (s, 9 H, CO_2CMe_3), 1.15 (t, 3 H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_2CH_3);

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 176.5, 171.6, 167.5, 167.0, 165.1, 164.7 ($\text{CO}_2\text{Me} + \text{CO}_2\text{CMe}_3$), 148.5 (C_q), 145.2, 144.0, 143.4, 136.1, 135.3, 134.8, 106.0, 105.3, 104.9 (CH_{pz}), 141.3 (C_q), 136.7 (C_q), 136.6 (C_q), 101.7, 67.3 (d, d, $J_{\text{CRh}} = 5, 8$ Hz resp., CH_{allyl}), 81.6 (d, $J_{\text{CRh}} = 9$ Hz, $\text{C}_{q\text{-allyl}}$), 52.5, 52.4, 51.8, 50.9 (CO_2Me), 36.5, 36.3 (CO_2CMe_3), 28.3, 26.8 (CO_2CMe_3), 23.7 (CH_2CH_3), 13.2 (CH_2CH_3)

Análisis elemental calc. (%) para $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{BN}_6\text{O}_{12}\text{Rh}$: C, 50.3; H, 5.5; N, 9.5; encontrado C, 50.0; H, 5.4; N, 9.1;

HRMS (FAB): m/z calc para $\text{C}_{37}\text{H}_{48}\text{BN}_6\text{O}_{12}\text{Rh}$ 882.2478; encontrado 882.2495.

COMPUESTO 12.



Rendimiento: 9 mg (38%).

Formula molecular: $C_{16}H_{26}O_4$

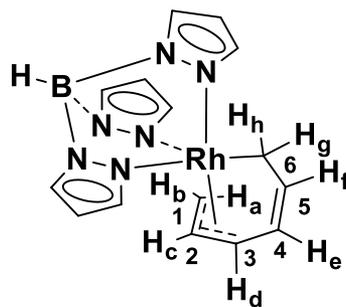
Peso molecular: 282.36 g/mol

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.58 (dd, 1 H, $^3J_{HH} = 17.8, 11.1$ Hz, H_a), 5.52 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 17.8$ Hz, H_c), 5.44 (d, 1 H, $^3J_{HH} = 10.9$ Hz, H_b), 2.39 (q, 2 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_2CH_3), 1.54, 1.50 (s, s, 9 H, CO_2CMe_3), 1.06 (t, 3 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_2CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 167.5, 166.7 (CO_2CMe_3), 139.0 (C_q-CH_2), 135.4 (C_q-CH), 130.0 ($CH=CH_2$), 121.4 ($CH=CH_2$), 81.9, 81.3 (CO_2CMe_3), 28.2, 28.1 (CO_2CMe_3), 21.8 (CH_2CH_3), 13.4 (CH_2CH_3).

HRMS (FAB): m/z calc para $C_{16}H_{26}O_4Na$ 305.1729; encontrado 305.1725 $[M + Na]^+$.

COMPUESTO 14.



14

En un tubo Schlenk se disuelven 100 mg (0.027mmol) del compuesto **1** en 5 mL de benceno y se burbujea a la mezcla acetileno durante 1 minuto a través de una aguja. A continuación, la mezcla de reacción se deja bajo agitación por 2 h a T. amb. Pasado el tiempo de reacción, el solvente se evapora bajo presión reducida y el compuesto **4** se obtiene como un sólido amarillo pálido tras su purificación mediante columna cromatográfica de gel de sílice usando como eluyente hexano.

Rendimiento: 93 mg (87%).

Formula molecular: $C_{15}H_{18}BN_6Rh$

Peso molecular: 396.04 g/mol

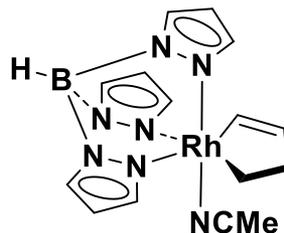
1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.87, 7.68, 7.62, 7.46, 6.24, 6.23, 6.13 (d, m, d, d, t, t, t, 1:3:1:1:1:1:1 H, $^3J_{HH} = 2.1$ Hz, 9 CH_{pz}), 5.37 (m, 1 H, H_e), 5.31 (m, 1 H, H_f), 5.12 (m, 1 H, H_c), 4.97 (dt, 1 H, $J_{HH} = 7.2, 2.1$ Hz, H_d), 3.34 (ddt, 1 H, $J_{HH} = 7.4, 1.3, 0.7$ Hz, H_b), 2.57 (m, 1 H, H_g), 2.35 (dtd, 1 H, $J_{HH} = 14.5, 1.9, 1.0$ Hz, H_h), 1.76 (ddt, 1 H, $J_{HH} = 14.5, 1.9, 1.0$ Hz, H_a).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 143.0, 141.3, 139.1, 135.3, 134.4, 134.1, 105.5, 105.2, 104.6 ($J_{CRh} = 2$ Hz, CH_{pz}), 139.6 (C^5), 127.5 (C^4), 103.1 (d, $J_{CRh} = 6$ Hz, C^2), 73.2 (d, $J_{CRh} = 12$ Hz, C^3), 40.8 (d, $J_{CRh} = 12$ Hz, C^1), 30.6 (d, $J_{CRh} = 21$ Hz, C^6).

Análisis elemental calc (%) para $C_{15}H_{18}BN_6Rh$: C, 45.5; H, 4.6; N, 21.2; encontrado C, 46.0; H, 4.7; N, 20.8

HRMS (FAB): m/z calc para $C_{15}H_{18}BN_6Rh$ 396.0741; encontrado 396.0746.

COMPUESTO 15.



15

En un tubo de Schlenk se disuelven 30 mg (0.08 mmol) del compuesto **1** en 2 mL de acetonitrilo, y a continuación, se burbujea acetileno por 1 minuto y se deja en agitación durante 1 h a T. amb. Pasado el tiempo de reacción, el solvente se evapora bajo presión reducida y el sólido es lavado con hexano frío.

Rendimiento: 20 mg (62%).

Formula molecular: $C_{15}H_{19}BN_7Rh$

Peso molecular: 411.06 g/mol

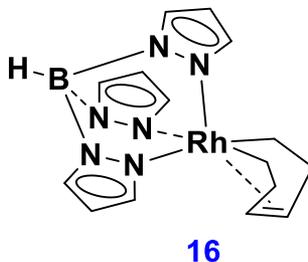
1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.72, 7.69, 7.68, 7.60, 7.53, 7.45, 6.22, 6.20, 6.04 (d, d, d, d, d, d, t, t, 1 H, $^3J_{HH} = 2.3$ Hz, 9 CH_{pz}), 6.82 (m, 1 H, RhCH), 6.24 (m, 1 H, RhCH=CH), 2.71, 2.55, 2.40 (m, m, s, 1:2:1 H, Rh CH_2CH_2), 2.23 (s, 3 H, NCMe).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 150.4 (d, $J_{CRh} = 30$ Hz, RhCH), 141.0, 140.4, 140.0, 135.2, 134.7, 134.6, 105.1, 105.0 (CH_{pz}), 140.3 (RhCH=CH), 36.7 (Rh CH_2CH_2), 104.9 (NCMe), 22.8 (d, $J_{CRh} = 23$ Hz, Rh CH_2CH_2), 4.2 (CNMe).

Análisis elemental calc (%) para $C_{15}H_{18}BN_7Rh$: C, 43.8; H, 4.7; N, 23.9; encontrado C, 43.7; H, 4.7; N, 24.0.

HRMS (FAB): m/z calc para $C_{15}H_{19}BN_7Rh$ 411; encontrado 410.7

COMPUESTO 16.



En un tubo de Schlenk se disuelven 10 mg (0.0275mmol) del compuesto **1** en 15 mL de CH₂Cl₂, se enfría la mezcla a -60 °C y se burbujea etileno durante 2.5 min con una aguja gruesa. Sin retirar el burbujeo de etileno se introduce una aguja delgada para burbujear por 2.5 min acetileno. Pasando el tiempo de burbujeo, se retiran las agujas y se cierra el sistema, se deja en agitación durante 30 min a baja temperatura y luego, se deja en agitación 30 min más a temperatura ambiente. Pasando el tiempo de reacción, se evapora el disolvente bajo presión reducida, observándose mediante el estudio por RMN de ¹H la formación de los compuestos **16** y **14** en proporción 90:10. El compuesto 16 se aísla mediante columna cromatográfica usando como eluyente pentano.

Formula molecular: C₁₅H₂₀BN₆Rh

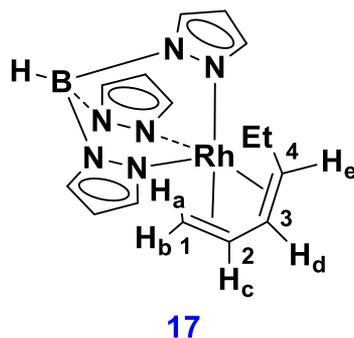
Peso molecular: 398.06 g/mol

¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.91, 7.67, 7.54, 7.08, 6.25, 6.05 (sa, d, d, sa, t, t, 2:2:1:1:2:1 H, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 9 CH_{pz}), 3.94 (m, 2 H, CH), 3.33, 3.26 (m, m, 2 H, RhCH₂CH₂), 1.39, 0.25 (m, m, 2 H, RhCH₂CH₂).

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.4, 138.3, 134.5, 134.3, 104.8, 104.7 (s, d, s, d, s, s, J_{CRh} = 2.6 Hz, CH_{pz}), 69.7 (d, ¹J_{CH} = 159 Hz, J_{CRh} = 5 Hz, CH), 25.8 (d, ¹J_{CH} = 130.2 Hz, J_{CRh} = 4 Hz, RhCH₂CH₂), -17.4 (d, ¹J_{CH} = 141 Hz, J_{CRh} = 16 Hz, RhCH₂CH₂).

HRMS (FAB): *m/z* calc para C₁₅H₂₁BN₆Rh 399.0970; encontrado 399.0963 [M + H].

COMPUESTO 17.



En un tubo de Schlenk se disuelven 40 mg (0.10 mmol) del compuesto **15** en 10 mL de CH₂Cl₂, se enfría la mezcla a -20 °C y se burbujea etileno durante 3 minutos con una aguja. A continuación, se cierra el sistema y se deja en agitación durante 1 h a temperatura ambiente y luego, durante 5 h a 60 °C. Pasado el tiempo de reacción, el solvente se evapora bajo presión reducida. El compuesto **17** se purificó mediante cromatografía en columna de gel de sílice obteniéndose como un sólido amarillo pálido usando pentano como eluyente.

Rendimiento: 22 mg (57%).

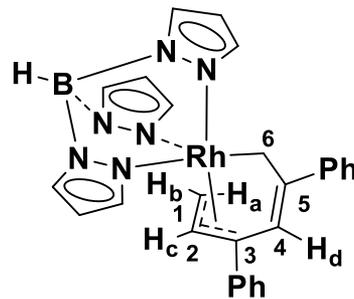
¹H RMN (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.93, 7.54, 7.43, 7.03, 6.02, 5.84 (sa, sa, sa, sa, sa, sa, 1:1:2:2:1:2 H, 9 CH_{ar}), 5.02 (c, ³J_{CA,CB,CD} ~ 7 Hz, H_c), 4.61 (t, ³J_{DC,DE} ~ 7 Hz, H_d), 2.55 (m, 1 H, H_e), 2.01 (dd, ²J_{BA} ~ 3.2 Hz, ³J_{BC} ~ 7 Hz, H_b), 1.39 (m, 1 H, H_a), 1.45, 1.00 (m, m, 1 H cada, CH₂CH₃), 1.00 (m, 3 H, CH₂CH₃).

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 142.9, 139.6, 134.3, 105.2 (1:2:3:3, CH_{pz}), 89.5 (d, J_{CRh} = 5.9 Hz, C²), 83.8 (d, J_{CRh} = 6 Hz, C³), 46.0 (d, J_{CRh} = 17.2 Hz, C⁴), 29.6 (d, J_{CRh} = 16.9 Hz, C¹), 22.1 (CH₂CH₃), 17.1 (CH₂CH₃).

Análisis elemental calc (%) para C₁₅H₂₀BN₆Rh: 45.3; H, 5.1; N, 21.1; encontrado C, 45.4; H, 5.3; N, 20.8.

HRMS (FAB): *m/z* calcd for C₁₅H₂₁BN₆Rh: 399.0976; encontrado 399.0970 [M + H].

COMPUESTO 18.



18

En un tubo Schlenk se disuelven 30 mg (0.08 mmol) del compuesto **1** en 3 mL de benceno, y se adiciona 0.025 mL (0.24 mmol) de fenilacetileno. La reacción se deja en agitación toda la noche a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción, el disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo se purifica en una columna cromatográfica de sílice empleando como eluyente pentano, obteniéndose un sólido amarillo con un rendimiento de 19 mg (44%).

Formula molecular: $C_{27}H_{26}BN_6Rh$

Peso molecular: 548.23 g/mol

1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.91, 7.70, 7.69, 7.62, 7.44, 7.14, 6.26, 6.17, 6.09 (d, 1 H $^3J_{HH} \sim 2$ Hz, 9 CH_{pz}), 7.62 (m, 5 H, 5 CH_{ar}), 7.34, 7.29, 7.14 (m, 2:1:2, 5 CH_{ar}), 6.13 (s, 1 H, H_d), 5.83 (dd, 1 H, $^2J_{HH} = 11.0$, 7.5 Hz, H_c), 3.39 (d, 1 H, $J_{HH} = 7.5$ Hz, H_b), 3.18, 2.80 (d, 2 H, $^3J_{HH} = 13.6$ Hz, $RhCH_2$), 1.92 (d, 1 H, $J_{HH} = 11.0$ Hz, H_a).

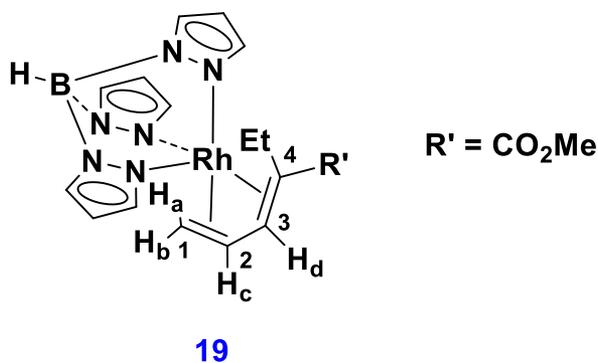
$^{13}C\{^1H\}$ RMN (101 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 147.7, 143.9 (C_{qPh}), 143.2, 140.6, 139.3, 135.3, 134.5, 134.1, 105.4, 105.2, 104.7 (CH_{pz}), 139.4 (C^5), 128.2, 128.1, 126.9, 126.0, 125.8, 125.7 (2:2:1:2:2:1, CH_{Ph}), 125.3 (C^4), 100.1 (d, $J_{CRh} = 7$ Hz, C^2), 83.22 (d, $J_{CRh} = 11$ Hz, C^3), 39.4 (d, $J_{CRh} = 13$ Hz, C^1), 29.4 (d, $J_{CRh} = 21$ Hz, C^6).

Análisis elemental calc. (%) para $C_{27}H_{26}BN_6Rh$: C, 59.2; H, 4.8; N, 15.3; encontrado: C, 59.3; H, 4.9; N, 15.0.

HRMS (FAB): m/z calc para $C_{27}H_{26}BN_6Rh$ 548.1367; encontrado 548.1387.

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS 19, 20 Y 21.

En un tubo Schlenk se disuelve 200 mg (0.54 mmol) de **1** en 10 mL de benceno, posteriormente se adiciona gota a gota 0.140 mL (1.60 mmol) de propiolato de metilo y la solución se deja en agitación durante 4 h a T. amb. El análisis mediante RMN del crudo de reacción muestra una mezcla compleja; después de evaporar el disolvente mediante presión reducida se procede a su purificación mediante columna cromatográfica de sílice gel empleando como eluyente pentano/éter etílico en proporción 8:1 → 2:1; obteniéndose de rendimientos **19** (9%), **20** (4%) y **21** (48%).

COMPUESTO 19.

Rendimiento: 23 mg (9%).

Formula molecular: C₁₇H₂₂BN₆O₂Rh

Peso molecular: 456.09 g/mol

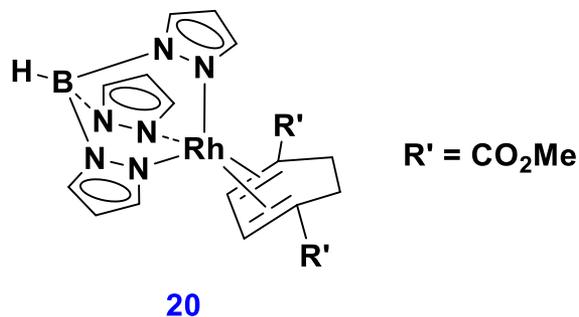
¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.07, 7.78, 7.70, 7.56, 7.54, 7.25, 6.34, 6.06 (s, 1:1:1:1:1:1:1:2 H, 9 CH_{pz}), 6.01 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, H_d), 5.23 (td, J_{HH} = 7.3, 5.1 Hz, H_c), 3.28 (s, 1 CO₂Me), 2.17, 1.83 (m, m, 1 H, H_a and H_b), 2.12, 1.21 (m, m, 1 H, CH₂CH₃), 0.89 (t, 3 H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂CH₃).

¹³C{¹H} RMN (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 177.4 (s, CO₂Me), 142.5, 141.8, 139.7, 134.8, 134.4, 105.1, 104.3 (s, 1:1:1:1:1:2:2:1, CH_{pz}), 86.4 (d, J_{CRh} = 5 Hz, C³), 86.3 (d, J_{CRh} = 6 Hz, C²), 51.3 (s, CO₂Me), 47.7 (d, J_{CRh} = 17 Hz, C⁴), 31.9 (d, J_{CRh} = 17 Hz, C¹), 22.2 (CH₂CH₃), 15.0 (CH₂CH₃).

Análisis elemental calc. (%) para C₁₇H₂₂BN₆O₂Rh: C, 44.8; H, 4.9; N, 18.4; exp. C, 44.3; H, 4.8; N, 18.9.

HRMS (FAB): m/z calc para C₁₇H₂₂BN₆O₂NaRh: 479.0850; exp. 479.0851 [M + Na]⁺.

COMPUESTO 20.



Rendimiento: 12 mg (4%).

Formula molecular: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_4\text{Rh}$

Peso molecular: 512.11 g/mol

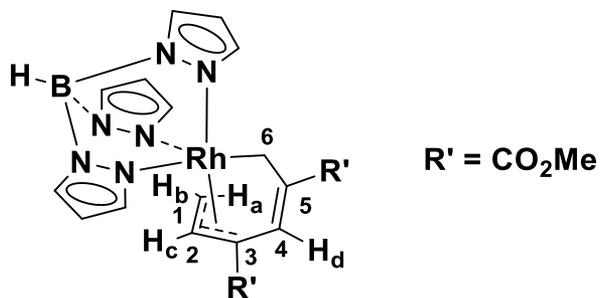
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.06, 7.79, 7.68, 7.51, 6.39, 6.02 (d, d, d, d, t, t, 1:1:2:2:1:2 H, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 9 CH_{pz}), 6.16 (s, 2 H, CH-CH), 3.41 (s, 6 H, 2 CO_2Me), 2.36, 0.96 (m, m, 2 H, CH_2CH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 175.1 (CO_2Me), 143.0, 142.1, 134.8, 105.5, 104.8 (2:1:3:2:1, CH_{pz}), 83.6 (d, $J_{\text{CRh}} = 7$ Hz, CH-CH), 51.6 (CO_2Me), 47.7 (d, $J_{\text{CRh}} = 15$ Hz, CCO_2Me), 23.1 (CH_2).

Análisis elemental calc. (%) para $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_4\text{Rh}$: C, 44.6; H, 4.3; N, 16.4; exp. C, 44.9; H, 4.5; N, 16.2.

HRMS (FAB): m/z calc para $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_4\text{NaRh}$ 535.0748; encontrado 535.0750 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

COMPUESTO 21



21

Rendimiento: 132 mg (48%).

Formula molecular: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_4\text{Rh}$

Peso molecular: 512.11 g/mol

^1H RMN(400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.84, 7.74, 7.66, 7.61, 7.55, 6.24, 6.19, 6.13 (s, 1:1:1:1:2:1:1:1 H, 9 CH_{pz}), 6.60 (s, 1 H, H_d), 6.20 (dd, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 12.1, 7.8$ Hz, H_c), 3.71, 3.53 (s, 3 H, 2 CO_2Me), 3.60, 2.14 (d, d, 1 H, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 12.1$ Hz, H_a and H_b), 2.72, 2.63 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, RhCH_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (101 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.9, 166.1 (s, CO_2Me), 143.7, 141.2, 140.3, 135.1, 134.8, 134.3, 105.9, 105.7, 104.6 (s, CH_{pz}), 141.8 (C^5), 137.5 (C^4), 106.7 (d, $J_{\text{CRh}} = 6$ Hz, C^2), 67.9 (d, $J_{\text{CRh}} = 12$ Hz, C^3), 51.9, 51.6 (s, CO_2Me), 47.1 (d, $J_{\text{CRh}} = 10$ Hz, C^1), 27.9 (d, $J_{\text{CRh}} = 20$ Hz, Rh-CH_2).

Análisis elemental calc. (%) para $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_4\text{Rh}$: C, 44.6; H, 4.3; N, 16.4; exp. C, 44.8; H, 4.2; N, 16.1.

HRMS (FAB): m/z calc para $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BN}_6\text{O}_4\text{NaRh}$ 535.0748; encontrado 535.0740 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

ANEXOS

Tabla B1. Distancias de enlace [\AA] y Ángulos [$^{\circ}$] para .

Rh—C10	2.0819 (15)	C12—C13	1.460 (2)
Rh—N6	2.1007 (12)	C12—C16	1.507 (2)
Rh—C11	2.1094 (14)	C13—C21	1.503 (2)
Rh—C12	2.1103 (14)	C13—C14	1.529 (2)
Rh—N2	2.1210 (13)	C14—C15	1.532 (2)
Rh—C13	2.1287 (14)	C14—H14A	0.9900
Rh—N4	2.1817 (13)	C16—O1	1.2107 (18)
B—N5	1.536 (2)	C16—O2	1.3324 (17)
B—N3	1.541 (2)	O2—C17	1.4801 (17)
B—N1	1.549 (2)	C17—C18	1.516 (2)
B—H0B	1.0000	C17—C20	1.521 (2)
N1—C3	1.3514 (19)	C17—C19	1.522 (2)
N1—N2	1.3641 (17)	C21—O3	1.2076 (18)
N2—C1	1.3357 (19)	C21—O4	1.3514 (17)
C1—C2	1.401 (2)	O4—C22	1.4698 (17)
C1—H1	0.9500	C22—C23	1.517 (2)
C2—C3	1.378 (2)	C22—C25	1.521 (2)
C22—C24	1.522 (2)	C5—C6	1.378 (2)
N3—C6	1.3491 (19)	N5—C9	1.3484 (19)
N3—N4	1.3673 (17)	N5—N6	1.3586 (17)
N4—C4	1.3325 (19)	N6—C7	1.3328 (19)
C4—C5	1.399 (2)	C7—C8	1.398 (2)

C10—Rh—N6	104.66 (5)	C10—C11—H11	120.9 (12)
C10—Rh—C11	40.41 (6)	Rh—C11—H11	124.8 (12)
N6—Rh—C11	143.80 (5)	C11—C12—C13	116.22 (13)
C10—Rh—C12	72.37 (6)	C11—C12—C16	117.73 (13)
N6—Rh—C12	141.20 (5)	C13—C12—C16	126.05 (13)
C11—Rh—C12	39.42 (5)	C11—C12—Rh	70.26 (8)
C10—Rh—N2	92.49 (5)	C13—C12—Rh	70.53 (8)
N6—Rh—N2	86.26 (5)	C16—C12—Rh	129.03 (10)
C11—Rh—N2	101.48 (5)	C12—C13—C21	117.72 (12)
C12—Rh—N2	132.01 (5)	C12—C13—C14	119.65 (12)
C10—Rh—C13	82.44 (6)	C21—C13—C14	113.10 (12)
N6—Rh—C13	101.11 (5)	C12—C13—Rh	69.17 (8)
C11—Rh—C13	70.57 (6)	C21—C13—Rh	104.78 (9)
C12—Rh—C13	40.29 (5)	C14—C13—Rh	125.40 (10)
N2—Rh—C13	171.89 (5)	C13—C14—C15	110.02 (13)
C10—Rh—N4	166.42 (5)	C13—C14—H14A	109.7
N6—Rh—N4	86.97 (5)	C15—C14—H14A	109.7
C11—Rh—N4	129.01 (5)	C13—C14—H14B	109.7
C12—Rh—N4	103.04 (5)	C15—C14—H14B	109.7
N2—Rh—N4	81.13 (5)	H14A—C14—H14B	108.2
C13—Rh—N4	102.46 (5)	C14—C15—H15A	109.5
N5—B—N3	109.23 (12)	C14—C15—H15B	109.5
N5—B—N1	108.75 (12)	H15A—C15—H15B	109.5

N3—B—N1	106.80 (12)	C14—C15—H15C	109.5
N5—B—H0B	110.7	H15A—C15—H15C	109.5
N3—B—H0B	110.7	H15B—C15—H15C	109.5
N1—B—H0B	110.7	O1—C16—O2	126.37 (13)
C3—N1—N2	109.41 (12)	O1—C16—C12	124.69 (13)
C3—N1—B	130.04 (13)	O2—C16—C12	108.80 (12)
N2—N1—B	120.25 (12)	C16—O2—C17	122.05 (12)
C1—N2—N1	106.73 (12)	O2—C17—C18	109.30 (12)
C1—N2—Rh	134.01 (10)	O2—C17—C20	101.98 (12)
N1—N2—Rh	119.26 (9)	C18—C17—C20	111.34 (13)
N2—C1—C2	110.54 (13)	O2—C17—C19	110.87 (12)
N2—C1—H1	124.7	C18—C17—C19	111.93 (13)
C2—C1—H1	124.7	C20—C17—C19	110.98 (13)
C3—C2—C1	104.48 (13)	C17—C18—H18A	109.5
C3—C2—H2	127.8	C17—C18—H18B	109.5
C1—C2—H2	127.8	H18A—C18—H18B	109.5
N1—C3—C2	108.84 (14)	C17—C18—H18C	109.5
N1—C3—H3	125.6	H18A—C18—H18C	109.5
C2—C3—H3	125.6	H18B—C18—H18C	109.5
C6—N3—N4	109.66 (12)	C17—C19—H19A	109.5
C6—N3—B	128.11 (13)	C17—C19—H19B	109.5
N4—N3—B	120.34 (12)	H19A—C19—H19B	109.5
C4—N4—N3	106.50 (12)	C17—C19—H19C	109.5
C4—N4—Rh	135.05 (10)	H19A—C19—H19C	109.5

N3—N4—Rh	117.76 (9)	H19B—C19—H19C	109.5
N4—C4—C5	110.59 (13)	C17—C20—H20A	109.5
N4—C4—H4	124.7	C17—C20—H20B	109.5
C5—C4—H4	124.7	H20A—C20—H20B	109.5
C6—C5—C4	104.75 (13)	C17—C20—H20C	109.5
C6—C5—H5	127.6	H20A—C20—H20C	109.5
C4—C5—H5	127.6	H20B—C20—H20C	109.5
N5—N6—Rh	121.23 (9)	C23—C22—C24	112.92 (16)
N6—C7—C8	110.21 (14)	C25—C22—C24	109.96 (14)
N6—C7—H7	124.9	C22—C23—H23A	109.5
C8—C7—H7	124.9	C22—C25—H25A	109.5
C9—C8—C7	104.76 (13)	C22—C25—H25B	109.5
C9—C8—H8	127.6	H25A—C25—H25B	109.5
C7—C8—H8	127.6	C22—C25—H25C	109.5
N5—C9—C8	108.37 (13)	H25A—C25—H25C	109.5
N5—C9—H9	125.8	H25B—C25—H25C	109.5
C11—C10—Rh	70.81 (8)		
C11—C10—H10A	122.1		
Rh—C10—H10A	111.8		
C11—C10—H10B	116.2		
Rh—C10—H10B	115.2		
H10A—C10—H10B	113.5		
C10—C11—Rh	68.77 (8)		
C12—C11—H11	119.2 (12)		

3.- CAPITULO 3

**Catalizadores de rodio e iridio para la reducción de aldehídos y cetonas a alcoholes
secundario y primarios**

3.1.- INTRODUCCIÓN

3.1.1.- LIGANTES MULTITÓPICOS

Los ligantes multitópicos han sido ampliamente utilizados por su versatilidad y fácil modificación para la generación de complejos metálicos empleados en transformaciones organometálicas [1] y catalíticas. [2]

De los ligantes multitópicos conocidos mayormente empleados tenemos a los ligantes heteroescorpionatos $E(R_n\text{pz})_2(X)$, [3], son una clase versátil de ligantes tridentados polipirazolil donde un grupo pirazolil del clásico homoescorpionato $E(R_n\text{pz})_3$, [4] es reemplazado por diferentes grupos donadores (C, O, N o S). Estos ligantes han sido utilizados ampliamente en química supramolecular [5] y bioinorganica. [6]

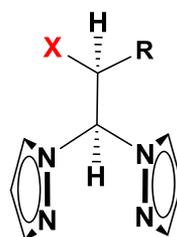


Figura 1. Heteroescorpionato.

[1] R. H. Crabtree, *New. J. Chem.*, **2011**, **35**, 18.

[2] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Sausalito, **2010**.

[3] (a) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejada and A. Lara-Sánchez, *Dalton Trans.*, 2004, 1499; (b) C. Pettinari and R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, **249**, 663.

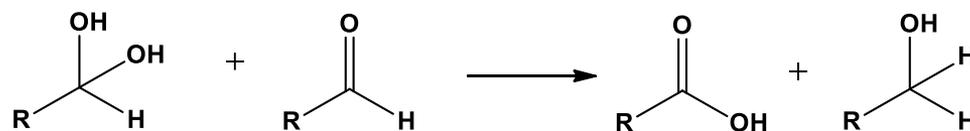
[4] (a) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, **89**, 3170; (b) S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, **93**, 943; (c) S. Trofimenko, *Scorpionates. The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.

[5] J. R. Gardinier, J. S. Hewage, J. Hoffman, S. V. Lindeman, D. E. Williams and N. B. Shustova, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2615.

3.1.2.- REDUCCIÓN DE CETONAS Y ALDEHÍDOS.

En 1925 tanto Meerwin y Schmidt [7] como Verley [8] reportan que un aldehído puede ser reducido a un alcohol primario empleando alcóxido de aluminio en presencia de etanol.

En 1926 Ponndorf [9] reporta un nuevo método para la reducción de aldehídos y cetonas a alcoholes primarios y secundarios respectivamente, empleando derivados de aluminio. Este método en específico para la reducción de compuestos carbonílicos es bien conocido como reducción Meerwin-Ponndorf-Verley.[10]



Esquema 1. Reducción de aldehídos.

La reducción de compuestos carbonílicos es un método esencial para la obtención de alcoholes en la industria química y farmacéutica, [11] el uso de compuestos metálicos para promover la transferencia de hidrogeno (TH) entre alcoholes y compuestos carbonílicos ha sido estudiado en síntesis orgánica [12], posteriormente se emplearon metales de transición como catalizadores para llevar a cabo la TH mejorando las condiciones de reacción y obteniendo mejores rendimientos. [13]

[6] (a) B. S. Hammes and C. J. Carrano, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 919; (b) B. S. Hammes, B. S. Chohan, J. T. Hoffman, S. Einwächter and C. J. Carrano, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 7800.

[7] A. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1925**, 444, 221.

[8] A. Verley - *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1925**, 37, 537; 871.

[9] Z. Ponndorf, *Angew. Chem.*, **1926**, 39, 138.

[10] A. L. Wilds, *Org. React*, **1944**, 178-223.

[11] R. A.W. Johnstone, A. H. Wilby and I. D. Entwistle, *Chem. Rev.*, **1985**, 85, 129–170.

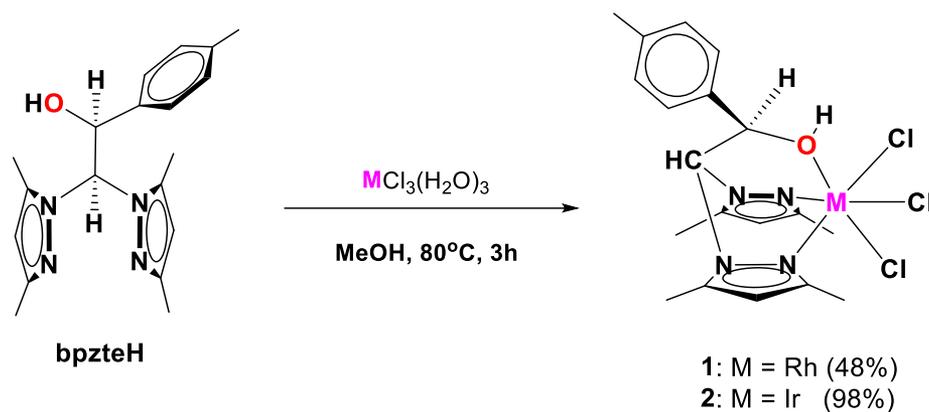
[12] C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, 1007.

[13] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051

3.2.-DISCUSIÓN DE RESULTADOS

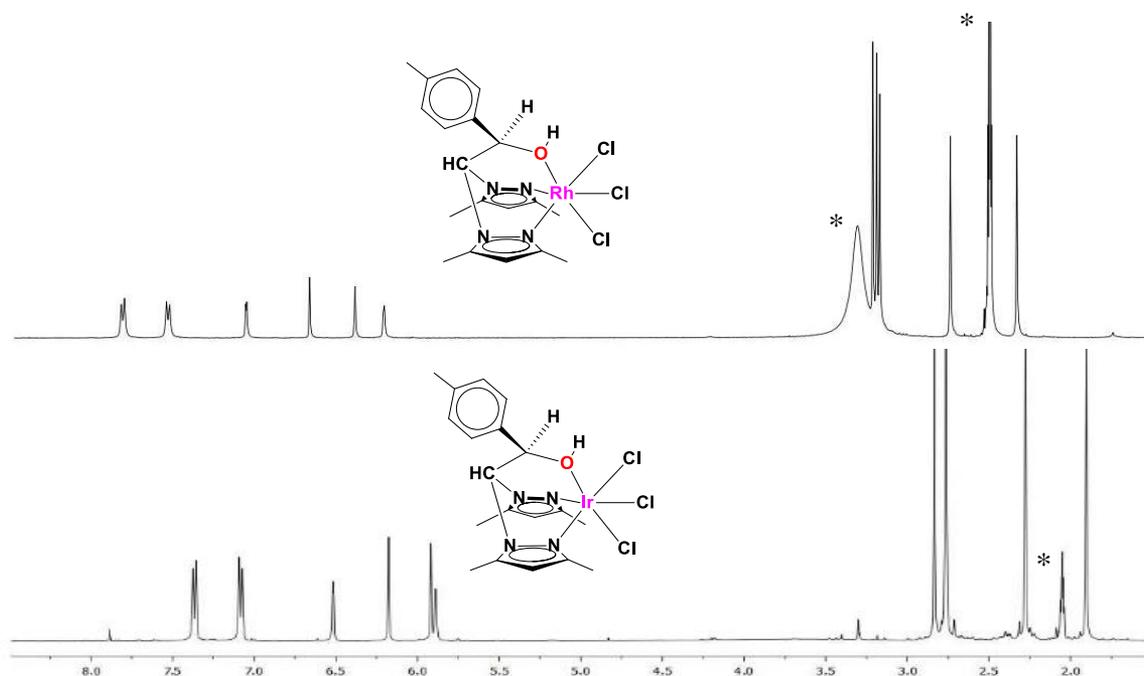
3.2.1.-SINTESIS DE COMPLEJOS METÁLICOS DE IR Y RH.

La reacción entre el compuesto bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano (bdmpzm) con *n*BuLi y *p*-metilbenzaldehido, seguida por la hidrólisis con cloruro de amonio lleva a la generación del ligante bpzteH [2,2-bis(3,5-dimethylpirazol-1-il)-1-*p*-toliletanol] con un 98% de rendimiento. Posteriormente el ligante bpzteH reacciona con el complejo $MCl_3(H_2O)_3$ ($M = Rh, Ir$) en metanol a 80°C lleva a la generación del compuesto **1** y **2** (esquema 2) con rendimiento del 48% y 98% respectivamente.



Esquema 2. Síntesis del complejo **1** y **2**.

Las características estructurales de los complejos **1** y **2** se observan por RMN de 1H y ^{13}C . Las señales de los espectros de RMN de ambos complejos tienen desplazamientos muy similares, se observan cuatro diferentes señales de metil-pirazol en el rango de 1.89-2.85 ppm y de dos pirazoles C-H localizadas entre 5.93 y 6.26 ppm, así estas señales son consistentes con los diferentes ambientes electrónicos alrededor de los dos anillos de pirazol en ambos complejos (esquema 3).



Esquema 3. Espectro RMN ¹H (400 MHz) del complejo **1** (arriba) y **2** (abajo).

Los protones aromáticos *o*-tolil se observan como un par de dobletes en un sistema típico AB, mientras que las señales del grupo CH en el puente metileno se observan como una señal simple localizada en 5.8 y 5.9 ppm para los complejos **1** y **2** respectivamente.

El grupo hidroxilo no pudo ser observado a temperatura ambiente por el ambiente fluxional en solución, sin embargo, se confirma la existencia por la presencia de una banda ancha a 3350 cm⁻¹ en el espectro de FT-IR de ambos complejos

Las estructuras se confirman por medio de rayos X de monocristal, (figura 2 y 3) observando una geometría octaédrica con un promedio de distancias de enlace de Rh-Cl e Ir-Cl de 2.31 y 2.33 Å respectivamente, esta información es consistente con las distancias de enlace encontradas en la literatura de complejos análogos. [14]

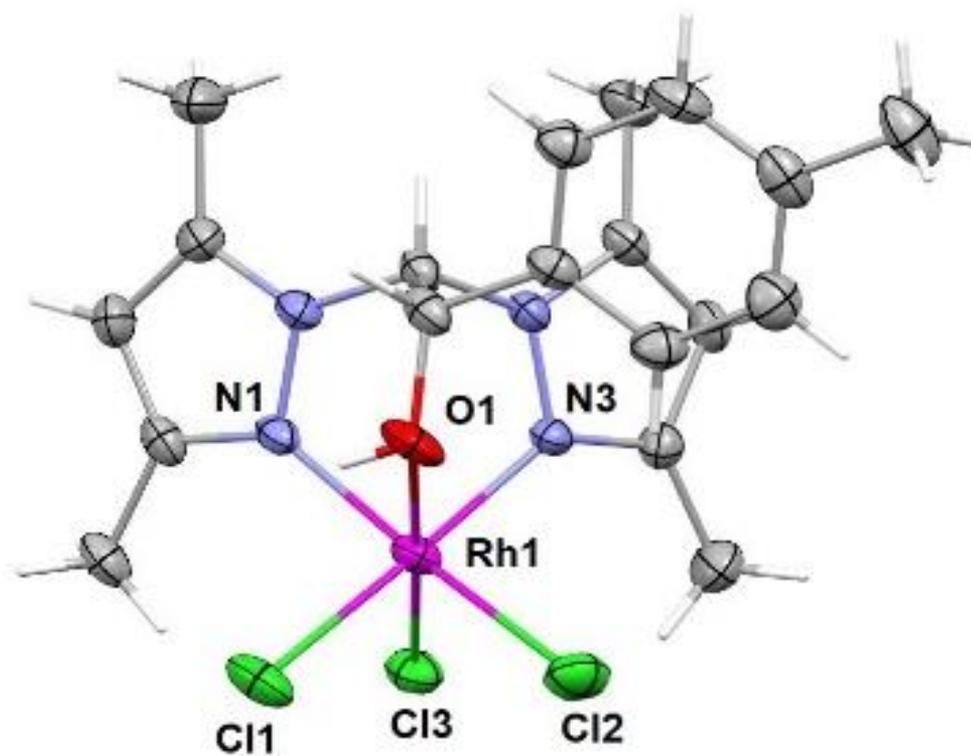


Figura 2. Estructura de rayos X del compuesto **1**.

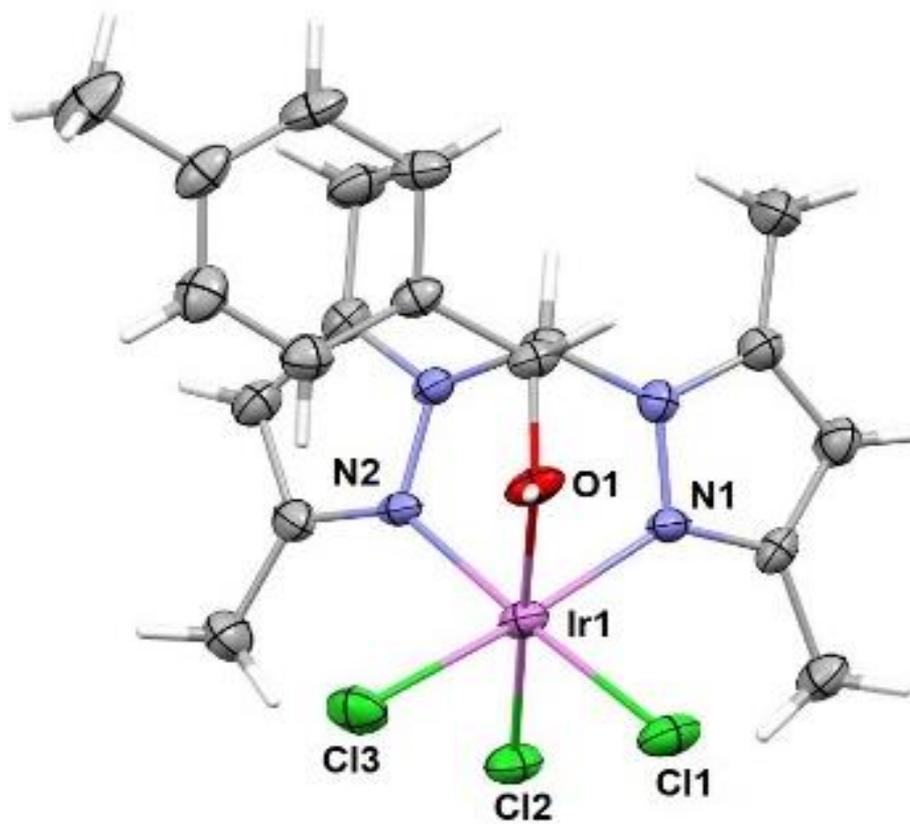


Figura 3. Estructura de rayos X del compuesto 2.

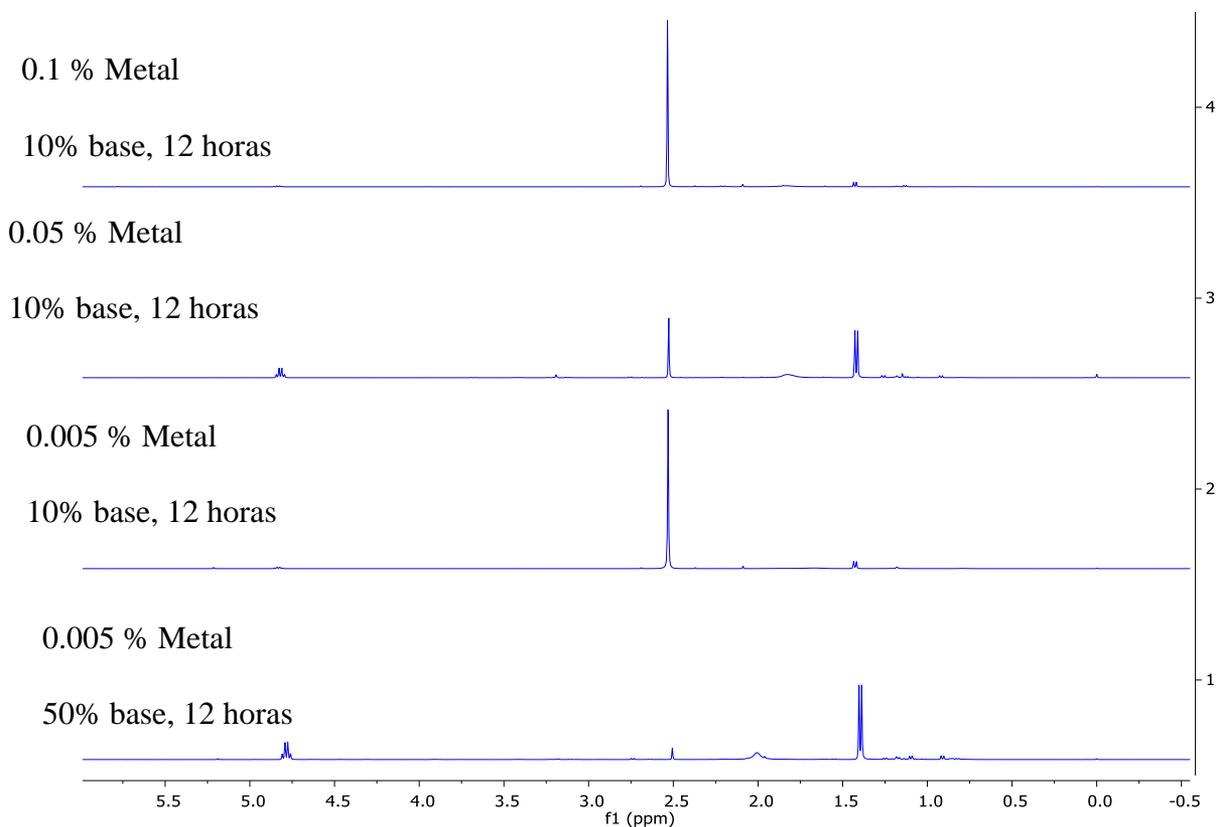
3.2.2- PRUEBAS CATALÍTICAS

Llevamos a cabo el estudio de actividad catalítica para la reducción de acetonas y aldehídos usando alcohol como fuente de hidrogeno y como precursor catalítico los compuestos **1** y **2**.

Iniciamos usando un modelo para obtener las mejores condiciones de reacción (temperatura, tiempo, base, concentración catalizador y fuente de hidrógeno), el cual se basa en la reducción de acetofenona usando isopropanol como fuente de hidrógeno y como precursor catalítico el compuesto **1** a 0.05 % mol, se emplea KOH como base, la reacción procede a 80°C, podemos observar una conversión del 25 % pasando 6 h. (reacción 1), después de 12 h tenemos una conversión del 60 % para el alcohol bencílico observándola importancia del tiempo de reacción (reacción 2), la reacción se deja durante 24 h y podemos observar un resultado muy similar al de 12 h, concluimos que el tiempo óptimo de la reacción es de 12 h.

Cuando nosotros incrementamos la concentración de la base al 50%, tenemos una conversión del 93% (reacción 4) y cuando nosotros reducimos la concentración del catalizador a 0.005 % mol la conversión baja a 18% en 12 h; así nosotros decidimos probar con otra base a la misma concentración, al usar *t*-BuOK la conversión aumentó al 97% (reacción 6).

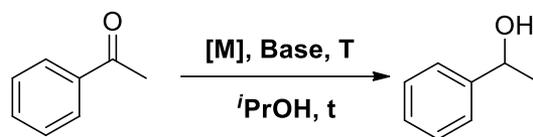
Se llevaron a cabo dos reacciones simultáneamente, en la reacción 7 se utilizó como catalizador el complejo **1** bajo las siguientes condiciones (concentración de catalizador al 0.05% y la base KOH 50 % mol), mientras que las condiciones de la reacción 8 fueron (concentración de catalizado 0.005% y la base *t*-BuOK), ambas reacciones proceden a 80 °C durante 12 h, obteniendo 66% y 97% de conversión respectivamente. El porcentaje de conversión lo confirmamos empleando RMN de ¹H, en donde se puede observar una señal cuádruple alrededor de 4.7 ppm y una señal doble alrededor de 1.4 ppm que corresponde al alcohol, así como una señal simple en 2.5 ppm que corresponde a la CH₃ de la acetofenona (Esquema 4).



Esquema 4. conversión respecto al catalizador

Exploramos otras fuentes de hidrogeno como metanol y *n*-butanol (reacción 9 y 10) así como diferentes temperaturas (60 y 100 °C respectivamente) sin obtener resultados alentadores en estas reacciones. Así las condiciones óptimas de reacción fueron a 12 h empleando isopropanol como fuente de hidrógeno.

En base a estos resultados, confirmamos mediante RMN de ^1H que las reacciones con 0.005% de catalizador (complejo **1** y **2**) y 50% de base (*t*-BuOK) generan el incremento en el porcentaje de conversión para la obtenciones del alcohol correspondiente, lo que nos indica que los complejos **1** y **2** pueden actuar como buenos precursores catalíticos en la reducción de aldehídos y cetonas por transferencia de hidrógeno.



Rxn	Complejo (M %)	Base (%)	T (°C)	T (h)	Donador Hidrogeno	Conversión (%)
1	Ir (0.05%)	KOH (10%)	80	6	<i>i</i> PrOH	25
2	Ir (0.05%)	KOH (10%)	80	12	<i>i</i> PrOH	60
3	Ir (0.05%)	KOH (10%)	80	24	<i>i</i> PrOH	62
4	Ir(0.05%)	KOH (50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	93
5	Ir(0.005%)	KOH (50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	18
6	Ir(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	97
7	Rh(0.05%)	KOH(10%)	80	12	<i>i</i> PrOH	66
8	Rh(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	97
9	Rh(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	MeOH	--
10	Rh(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>n</i> -BuOH	--
11	Rh(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	60	12	<i>i</i> PrOH	75
12	Rh(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	100	6	<i>i</i> PrOH	60
13	Rh(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	100	12	<i>i</i> PrOH	97
14	Rh(0.005%)	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	
15	IrCl ₃	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	36
16	RhCl ₃	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	34
17	----	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	13
18	----	<i>t</i> -BuOK(50%)	80	12	<i>i</i> PrOH	Trazas
19	1(0.005%)	----	80	12	<i>i</i> PrOH	46

20	2(0.005%)	----	80	12	<i>i</i> PrOH	49
----	-----------	------	----	----	---------------	----

Tabla 1. Determinación de condiciones óptimas de reacción para la catálisis de transferencia de hidrogeno.

Las condiciones óptimas de reacción para la reducción de alcoholes son:

[Concentración catalizador]: 0.005 % mol de los complejos 1 y 2

[Concentración de la base]: 50 % *t*-BuOK

Fuente de hidrogeno: 2-propanol

Temperatura: 80 °C

Tiempo de reacción: 12 horas.

Se llevaron a cabo 15 reacciones en las que se involucra cetonas y aldehídos aromáticos con diferentes sustituyentes, los halógenos en posición *para* muestran un elevado rendimiento (reacción 1 y 2), mientras que CF₃ en la posición *orto* tiene una conversión máxima de 71% (reacción 6). El bajo rendimiento es atribuido a efectos estéricos, por otro lado, en caso de los sustratos aldehídos, el complejo de Ir produce alcoholes en altos rendimientos (88-94%).

El rendimiento catalítico del complejo de rodio **1**, frente a la reducción de aldehídos y cetonas es similar al observado para el complejo de iridio **2**. En general, la obtención de alcoholes tiene un rendimiento del 85-97%. Los valores de TON y TOF para los complejos **1** y **2** están en el rango entre 10³ y 10⁴, con estos resultados podemos corroborar que la estabilización del ligante por el centro metálico es crucial en la catálisis. Por otro lado, los valores de TOF de 10³ son consistentes con la alta eficiencia de los complejos metálicos de la catálisis de transferencia de hidrogeno.

Rxn	[M] 0.005% mol	R ₁	R ₂	R ₃	Rendimiento	TON	TOF (h ⁻¹)
1	Ir	CH ₃	H	Cl	97	1.85X10 ⁴	1.54X10 ³
2	Ir	CH ₃	H	I	98	1.86X10 ⁴	1.55X10 ³
3	Ir	H	H	NC ₂ H ₅	67	1.30X10 ⁴	1.08X10 ²
4	Ir	H	H	NO ₂	94	7.50X10 ⁴	1.91X10 ³
5	Ir	H	H	CH ₃	91	1.80X10 ⁴	1.50X10 ³
6	Ir	CH ₃	CF ₃	H	71	1.42X10 ⁴	1.18X10 ³
7	Ir	H	H	Br	88	1.70X10 ⁴	1.42X10 ³
8	Ir	H	H	OMe	94	1.87X10 ⁴	1.58X10 ³
9	Rh	H	H	CH ₃	94	1.80X10 ⁴	1.50X10 ³
10	Rh	H	H	OMe	97	1.91X10 ⁴	1.59X10 ³
11	Rh	H	H	N(CH ₃) ₂	93	1.86X10 ⁴	1.55X10 ³
12	Rh	H	H	F	93	1.86X10 ⁴	1.53X10 ³
13	Rh	CH ₃	H	Cl	85	1.67X10 ⁴	1.39X10 ³
14	Rh	CH ₃	H	I	86	1.68X10 ³	1.40X10 ³
15	Rh	H	H	NO ₂	45	4.48X10 ⁴	3.73X10 ²

Tabla 2. Resultados de catálisis de transferencia de hidrogeno de aldehídos y cetonas usando los complejos **1** y

2.

Los rendimientos catalíticos del complejo **1** y **2**, fueron comparados con 3 complejos con ligante de tipo heteroescorpionato encontrados en la literatura (figura 4).

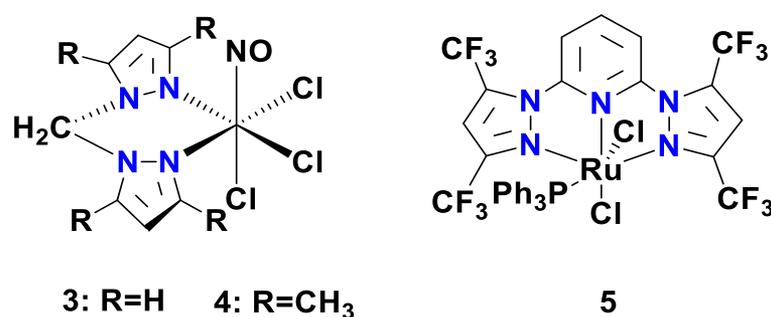


Figura 4. Complejos heteroescorpionatos de rutenio.

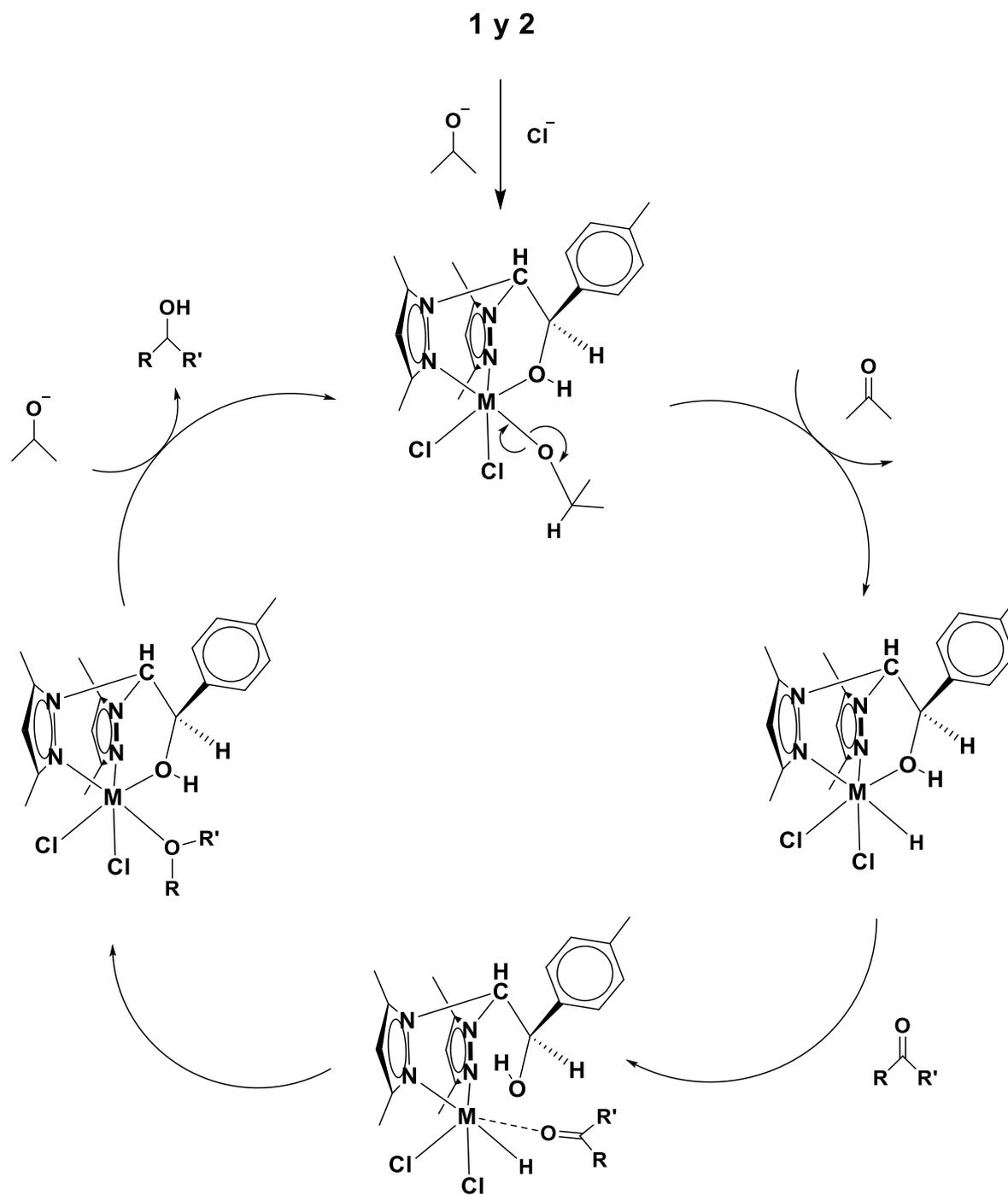
Podemos observar en la tabla 3, que el rendimiento catalítico del complejo **1** y **2** es mejor que el reportado para los complejos **3-5**, en términos de concentración del catalizador (0.005 mol%) y con valores de TON de 10^4 .

CATALIZADOR	CONDICIONES	CONVERSION%	TON
3 (0.4% mol)	10% mol KOH, 6h, iPrOH	60	10^2
4 (0.4% mol)	10% mol KOH, 6h, iPrOH	86	10^2
5 (0.2% mol)	10% mol iPrOK , 10 min, iPrOH	97	10^2
1 (0.005% mol)	50% mol tBuOK , 12h, iPrOH	97	10^4
2 (0.005% mol)	50% mol tBuOK , 12h, iPrOH	97	10^4

Tabla 3. Comparación de rendimientos catalíticos de complejos pirazolil.

El mecanismo para la transferencia de hidrogeno catalizado por un centro metálico entre alcoholes y cetonas ha sido investigado previamente [14]. En general el paso clave del mecanismo involucra una transferencia de hidrogeno directa entre el alcóxido y la cetona cuando ambos sustratos están coordinados al centro metálico.

Así, la propuesta de un mecanismo para promover el proceso de reducción de los complejos **1** y **2** se muestra en el esquema 5.



Esquema 5. Mecanismo para la reducción de cetonas y aldehídos mediada por complejos de Ir y Rh.

3.3.-CONCLUSIONES

Se han probado dos complejos análogos con metales de transición (Ir y Rh) los cuales han mostrados ser eficientes en las reacciones de transferencia de hidrogeno (TH) para llevar a cabo la reducción de aldehídos y cetonas a alcoholes primarios y secundarios, respectivamente.

Se ha obtenido en promedio más del 85% de conversión y 90% de rendimientos para la obtención de alcoholes, en un periodo de 12 h de reacciones en condiciones accesibles (80°C) así como una fuente de hidrogeno (isopropanol).

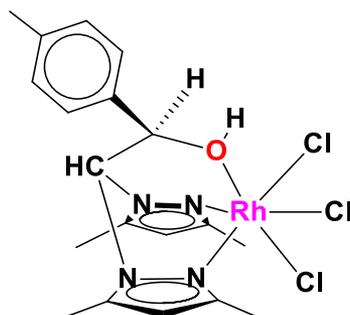
La diferencia del rendimiento de la reacción comparando el complejo de Ir y Rh, muestra que el complejo de Ir es un catalizador más eficiente generando mejor % de conversión y rendimiento de reacción.

El complejo de rodio muestra tener diferentes efectos electrónicos cuando se emplea con el 4-nitrobenzaldehído, originando la obtención de una mezcla de especies que siguen siendo estudiadas.

3.4.-PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del complejo de Ir y Rh (1 y 2).

El precursor del metal tricloro trihidrato ($MCl_3 \cdot 3H_2O$) (0.0227 mmol) y el ligante bpzteH (0.227 mmol) se adicionan en un matraz Schlenk con 5 mL de metanol. La mezcla de reacción se calienta a 80 °C durante 3 h. La mezcla de reacción se lleva a temperatura ambiente y se deja en agitación durante 12 h, se filtra el precipitado y se lava el compuesto con pentano frío.

Complejo 1:

Sólido naranja, 48%

Rendimiento: (59 mg, 0.109 mmol).

Formula molecular: $C_{19}H_{24}Cl_3RhN_4O$

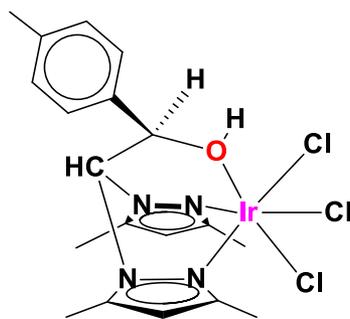
Peso molecular: 533.66 g/mol

m.p. = 120-126 °C.

1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz): δ = 7.42 (d, 2 H, CH_{Ph}), 7.14 (d, 2 H, CH_{Ph}), 6.66 (s, 1 H, CH_{Pz}), 6.26 (s, 1 H, CH_{Pz}), 5.98 (s, 1 H, CH_{bridge}), 5.80 (s, 1 H, CH_q), 2.78 (s, 3 H, CH_{3Ph}), 2.76 (s, 3 H, CH_{3Pz}), 2.74 (s, 3 H, CH_{3Pz}), 2.31 (s, 3 H, CH_{3Pz}), 1.89 (s, 3 H, CH_{3Pz}).

^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 100 MHz): δ 157.6, 143.4, 142.8, 138.9, 129.2, 126.2, 109.0, 108.3, 76.6, 70.2, 20.6, 13.9, 13.8, 9.7. IR ν (cm $^{-1}$): 3440 (OH), 2920 (CH_{3Pz}), 1638 (C=C), 1566 (N=C), 1060 (CH-OH), 811 (CH_{Ph}).

Análisis elemental: Anal. **Calcd.** para $C_{19}H_{24}Cl_3RhN_4O$: C, 42.76, H, 4.49, N, 10.49; **Exp.** C, 41.31, H, 4.90, N, 9.43.

Complejo 2:

Sólido naranja 98%

Rendimiento: (138 mg, 0.222 mmol).

Formula molecular: $C_{19}H_{24}Cl_3IrN_4O$

Peso molecular: 622.96 g/mol

m.p. = 120-126 °C.

1H -RMN (Acetona- d_6 , 400 MHz): δ 7.38 (d, 2 H, CH_{Ph}), 7.10 (d, 2 H, CH_{Ph}), 6.53 (s, 1 H, CH_{Pz}), 6.19 (s, 1 H, CH_{Pz}), 5.93 (s, 1 H, CH_{bridge}), 5.90 (s, 1 H, CH_q), 2.85 (s, 3 H, CH_{3Ph}), 2.77 (s, 6 H, CH_{3Pz}), 2.29 (s, 3 H, CH_{3Pz}), 1.92 (s, 3 H, CH_{3Pz}).

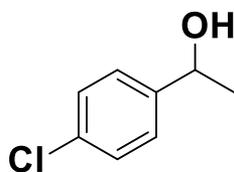
^{13}C -RMN (Acetona- d_6 , 100 MHz): δ 157.6, 143.4, 142.8, 138.9, 129.2, 126.2, 109.0, 108.3, 76.6, 70.2, 20.6, 13.9, 13.8, 9.7. IR ν (cm $^{-1}$): 3375 (OH), 2924 (CH_{3Pz}), 1684 (C=C), 1576 (N=C), 1054 (CH-OH), 816 (CH_{Ph}).

Análisis elemental: **Calcd.** $C_{19}H_{24}Cl_3IrN_4O$: C, 36.63, H, 3.85, N, 8.99; **Exp**: C, 35.69, H, 4.43, N, 7.43.

Procedimiento general para la catálisis de transferencia de hidrogeno.

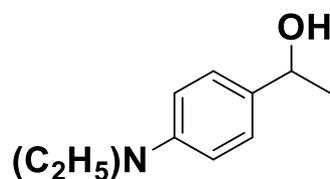
El tubo de reacción es lavado meticulosamente con agua regia, enjuagado con agua destilada, posteriormente con acetona destilada y secado a 100°C para eliminar cualquier impureza del medio.

En un tubo de reacción se adiciona 1 mmol de derivado de carbonil (cetona o aldehído), 50% mol de *t*-BuOK, 0.005% mol del complejo **1** o **2**, en 4 mL de propan-2-ol anhidro. La reacción procede en un baño de aceite a 100°C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se evapora el disolvente bajo presión reducida. El producto resultante se disuelve en CH₂Cl₂ y se filtra por celita. Todos los alcoholes obtenidos han sido purificados mediante columna cromatográfica de sílice, empleando como eluyente éter etílico-éter de petróleo 1:9→4:6, para posteriormente obtener el espectro de RMN de ¹H.

Alcoholes obtenidos

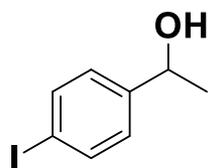
RMN ¹H (400 MHz, δ ppm, CDCl₃) δ 7.30 (s, 4H, CH aromático), δ 4.87 (q, 1H, ³J = 8Hz, CH, alifático), δ 1.47 (d, 3H, ³J = 8Hz, CH₃).

RMN ¹³C (101 MHz, δ ppm, CDCl₃) δ 144.3 (C_{ipso}), δ 133.1 (C_{ipso}), δ 128.6 (CH aromático), δ 126.8 (CH_{aromático}), δ 69.8 (CH-OH), δ 25.3 (CH₃).



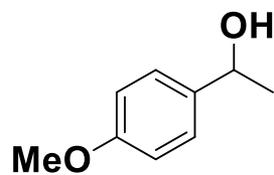
RMN ^1H (400 MHz, δ ppm, CDCl_3). δ 7.21 (d, 2H, $^3J = 8\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{aromatico}}$), δ 6.66 (d, 2H, $^3J = 8\text{Hz}$, $\text{CH}_{\text{aromatico}}$), δ 4.54 (s, 2H, CH_2OH), δ 3.35 (q, 4H, $^3J = 8\text{Hz}$, CH_2N), δ 1.52 (s, 1H, OH), δ 1.16 (t, 6H, $3J = 8\text{Hz}$).

RMN ^{13}C (101 MHz, δ ppm, CDCl_3) δ 147.6 (C_{ipso}), δ 129 ($\text{CH}_{\text{aromatico}}$), δ 127.7 (C_{ipso}), δ 111.8 ($\text{CH}_{\text{aromatico}}$), δ 65.4 (CH_2OH), δ 65.4 (CH_2OH), δ 44.4, δ 65.4 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$), δ 12.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$).



RMN ^1H (400 MHz, δ ppm, CDCl_3) δ 7.55 (d, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatico}}$, $^3J = 8\text{ Hz}$,), δ 6.99 (d, 2H, $\text{CH}_{\text{aromatico}}$ $^3J = 8\text{ Hz}$), δ 4.73 (q, 1H, 4.70, $^3J = 8\text{ Hz}$, $\text{CH}_{\text{alifatico}}$), δ 1.34 (d, 3H, CH_3).

RMN ^{13}C (101 MHz, δ ppm, CDCl_3) δ 145.5 (C_{ipso}), δ 137.5, ($\text{CH}_{\text{aromatico}}$), δ 127.4 ($\text{CH}_{\text{aromatico}}$), δ 92.7 (C_{ipso}), δ 69.8 (CHOH), δ 25.2 (CH_3).



RMN ¹H (400 MHz, δ ppm, CDCl₃). δ 7.18 (d, 2H, $^3J = 8\text{Hz}$, $CH_{aromatico}$), δ 6.79 (d, 2H, $^3J = 8\text{Hz}$, $CH_{aromatico}$), δ 4.49 (s, 2H, CH_2OH), δ 3.71 (s, 3H, OMe) δ 1.99 (br s, 1H).

RMN ¹³C (101 MHz, δ ppm, CDCl₃). δ 159.2 (C_{ipso}), δ 133.2 (C_{ipso}), δ 128.7 ($CH_{aromatico}$), δ 113.9 ($CH_{aromatico}$), δ 64.9 (CH_2OH), δ 55.3 (OMe).