

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA**

**ACTIVACIÓN DE DIENOS, ALDEHÍDOS Y ALQUINOS PARA LA  
FORMACIÓN DE IRIDACICLOS, MEDIANTE COMPLEJOS  
ORGANOMETÁLICOS DE IRIDIO Y  $Tp^{Me_2}$**

**T E S I S**

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

**P R E S E N T A**

**L. Q. ROSA MARÍA PADILLA PAZ**

**ASESORES: DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA  
DR. JOAQUÍN TAMARIZ MASCARÚA**

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Usos Especiales del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por los doctores Verónica Salazar Pereda y Joaquín Tamariz Mascarúa y desarrollada con una beca-crédito otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-203333), Beca Santander-Universia (Estancia de Investigación en el Depto. de Química Orgánica-ENCB, IPN) y beca de la Fundación Ludwig K. Hellweg (IPN).

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

1. *Very mild oxidation of C-C bonds of benzoiridacycle*. Rosa Padilla, Verónica Salazar, Margarita Paneque, José G. Alvarado-Rodríguez, Joaquín Tamariz, Héctor Pacheco-Cuvas, Florencia Vattier (aceptado en *Organometallics*).
2. *Reaction of the derivative  $Tp^{Me_2}Ir(CH_2=CH_2)(DMAD)$  with carboxylic acids*. Verónica Salazar, Gloria Sánchez-Cabrera, Francisco J. Zuno-Cruz, Oscar R. Suárez-Castillo, Julián Cruz, Rosa M. Padilla, Martín Hernández, Arián Espinosa, Celia M. Maya, Marco A. Leyva, María J. Rosales-Hoz (enviado a *European Journal of Inorganic Chemistry*).
3. *Formation of Ir(III) metallabicyclic compounds by C-H activation of  $[Tp^{Me_2}Ir(diene)]$  containing *exo*-2-oxazolidinones* (en prensa).
4. *Synthesis and characterization of  $Tp^{Me_2}Ir(acac)(CH_2CH_3)$  [ $Tp^{Me_2}$  = hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate] and  $Tp^{4-Br,Me_2}Ir(acac)Br$  ( $Tp^{4-Br,Me_2}$  = 4-bromo, 3,5-dimethylpyrazolyl)borate]*(en prensa).

**Esta tesis dio lugar a varias participaciones en congresos nacionales y un claustro internacional:**

1. “Activación de alquinos mediante complejos organometálicos de iridio y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ ”, presentado en el marco de las actividades científicas del XLI Congreso Mexicano de Química de la S.Q.M (septiembre del 2006-D.F).
2. “Activación de alquinos mediante complejos organometálicos de iridio y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ ”, presentado en el marco de las actividades científicas del 8° Taller de Química-CINVESTAV “Jóvenes en la investigación” (noviembre de 2006-D.F).
3. “Síntesis y estudio de complejos organometálicos de iridio con *N*-aril-4,5-dimetileno-1,3-oxazolidin-2-onas”, presentado en el marco de la 3ra Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica 2007 (marzo de 2007-UAEH).
4. “Síntesis y estudio de complejos organometálicos de iridio con 1,3-oxazolidin-2-onas *N*-sustituídas” en el 3er encuentro de Química Inorgánica (agosto de 2007-Guanajuato).
5. “Síntesis y estudio de complejos organometálicos de iridio con 1,3-oxazolidin-2-onas *N*-sustituídas” en la 13ª Jornada de Química en la UAEM (julio del 2008-Cuernavaca Morelos).
6. “Síntesis y estudio de complejos organometálicos de iridio con *N*-aril-4,5-dimetileno-1,3-oxazolidin-2-onas”, presentado en el claustro de investigación anual de la Universidad de Sevilla (Sevilla, España Febrero de 2009).
7. “Síntesis y estudio de complejos organometálicos de iridio con 1,3-oxazolidin-2-onas *N*-sustituídas” en el 4to encuentro de Química Inorgánica (agosto de 2009-Toluca Edo. Mex.).

8. “Síntesis y estudio de complejos organometálicos de iridio con 1,3-oxazolidin-2-onas *N*-sustituidas” presentado en el marco de las actividades científicas del XLIV Congreso Mexicano de Química de la S.Q.M (septiembre del 2009-Puebla). (Este trabajo fue acreedor a una mención honorífica).

# ÍNDICE

<b>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	6
<b>1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b>	
1.1 Los ligantes olefínicos y sus enlaces con metales de transición.	8
1.2 Los ligantes olefínicos y su reactividad con el ligante $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .	11
1.3 Síntesis de los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y $[\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	15
1.4 Activación de complejos del tipo dieno frente a bases de Lewis para la formación de metalaciclos de Ir(I) e Ir(III).	16
1.5 Descarboxilación de aldehídos aromáticos mediante complejos derivados de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ con dienos del tipo exo-2-oxazolidinonas.	19
1.6 Activación de alquinos mediante complejos organometálicos y formación de metalaciclos.	20
<b>2. OBJETIVOS</b>	23
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>3.1 CAPÍTULO 1</b>	
3.1.1 Activación de los dienos exo-2-oxazolidinonas con el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ .	24

3.1.1.1 Evidencias espectroscópicas de los complejos <b>46-49</b> .	25
3.1.2 Reactividad de los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$ con benzaldehído: formación de los biciclos de Ir(III).	39
3.1.3 Complejos derivados de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$ ( <b>49</b> ) y benzaldehído.	46

## 3.2 CAPÍTULO 2

3.2.1 Análisis del mecanismo de reacción para la formación de los derivados de Ir(III) mediante marcajes isotópicos empleando $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{D}$ y $\text{C}_6\text{D}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$ .	54
3.2.2 Síntesis de los primeros intermediarios de reacción: aducto $\eta^1$ -aldehído ( <b>61</b> ) e hidroxicarbeno ( <b>62</b> ).	59
3.2.3 Formación de aductos que contienen ligantes del tipo $\eta^1:\eta^1$ -butenodiilo.	61
3.2.4 Generación de un complejo bicíclico de tipo Fischer.	66
3.2.5 Mecanismo de formación del complejo carbeno bicíclico de tipo Fischer.	74
3.2.6 Análisis comparativo de la reactividad con otros aldehídos aromáticos.	78
3.2.7 Formación de la especie oxometalaciclopentadieno.	83

## 3.3 CAPÍTULO 3

3.3.1 Reacción del complejo metalaciclopentadieno <b>76</b> con $\text{Ph-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Ph}$ (DPB)	92
--	----

3.3.1.1 Evidencias espectroscópicas de los isómeros <b>77a</b> y <b>77b</b> .	93
3.3.2.1 Evidencias espectroscópicas del complejo <b>78</b> .	96
3.3.3 Primer intermedio de reacción: un metalacicloheptatrieno de Ir(III).	99
3.3.4 Reacción de oxidación del metalacicloheptatrieno <b>XI</b> y de otros compuestos relacionados	101
<b>4. CONCLUSIONES</b>	107
<b>5. PARTE EXPERIMENTAL</b>	112
<b>6. APÉNDICE</b>	180
Datos cristalográficos de los complejos <b>30b</b> , <b>40</b> , <b>45</b> , <b>51</b> , <b>53a</b> y <b>55</b>	181
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	193

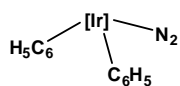


## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

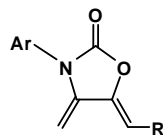
Å	Amstrong
Ar	Arilo
acac	Anión acetilacetato
°C	Grados centígrados
cm <sup>-1</sup>	Centímetros recíprocos
CO	Carbonilo
coe	Cicloocteno
Cp	Grupo Ciclopentadienilo
CpMe <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Grupo Pentametilciclopentadienilo
δ	Desplazamiento químico
d	Doble
dd	Doble de dobles
DMAD	Dimetilacetilendicarboxilato
DPB	Difenilbutadiino
DTAD	Diterbitilacetilendicarboxilato
<i>E</i>	Del alemán <i>entgegen</i> , “opuestos”
g/mol	Gramos por mol
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Del inglés Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
[Ir]	Ligante [Tp <sup>Me2</sup> Ir]
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
L	Ligante
m	Múltiple
CH <sub>3</sub>	Grupo Metilo
mg	Miligramos
mL	Mililitros
MPBD	2,3-dimetil-1,4-difenil-1,3-butadieno

ORTEP	Siglas en inglés de Oak Ridge Thermal Ellipsoids Plot
ppm	Partes por millón
pz	Pirazol
Py	Piridina
q	Cuádruple
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
s	Simple
t	Triple
tBu	Grupo Terbutilo
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
Tp <sup>H</sup>	Hidrotris-(pirazolil) borato
Tp <sup>Me2</sup>	Hidrotris (3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
Z	Del alemán <i>zusammen</i> , “juntos”

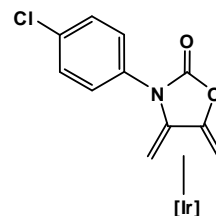
# ÍNDICE DE COMPUESTOS



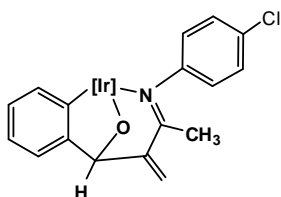
8



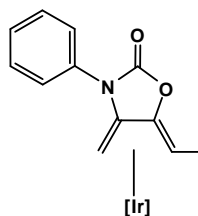
30 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-Cl R = H  
 42 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R = CH<sub>3</sub>  
 43 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*-CH<sub>3</sub> R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 44 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> R = H  
 45 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*m*-CH<sub>3</sub> R = H



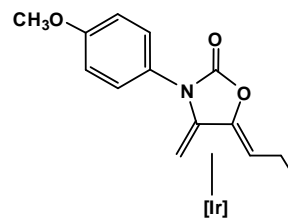
32



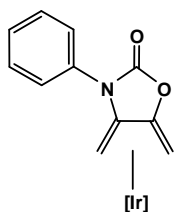
34



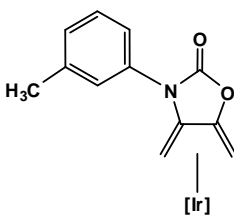
46



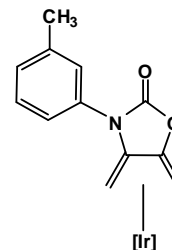
47



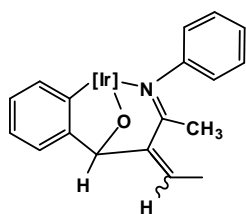
48



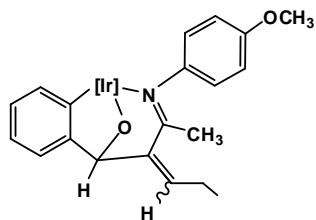
49a



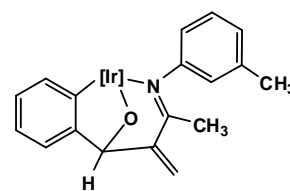
49b



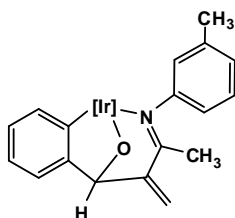
52



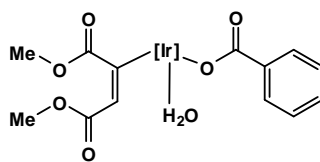
53



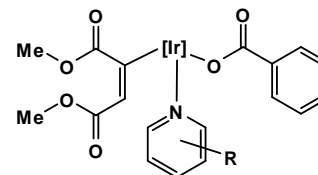
54a



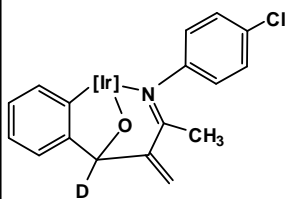
54b



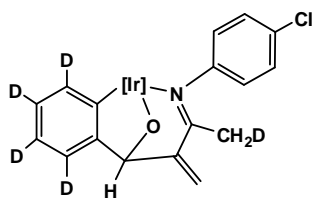
55



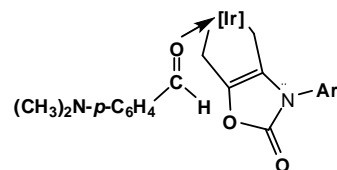
56: R = H  
 57: R = *m*-Br  
 58: R = *m*-Cl



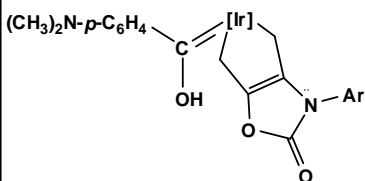
59



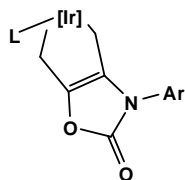
60



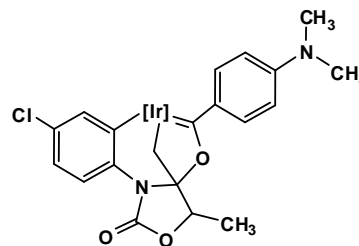
61 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl



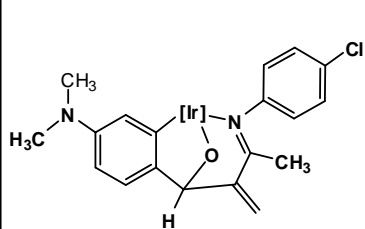
62 Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl



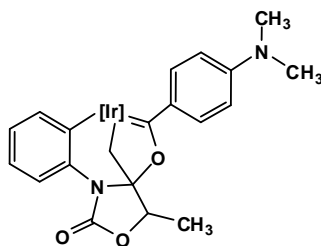
63a: L = Py Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl  
 63b: L = CH<sub>3</sub>CN Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl  
 63c: L = CO Ar = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-p-Cl



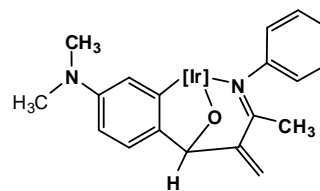
64



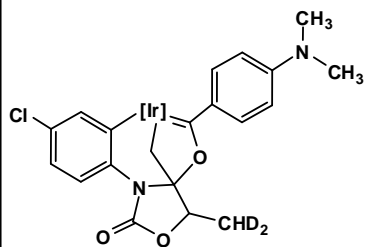
65



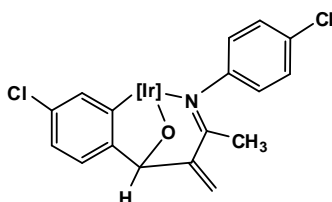
66



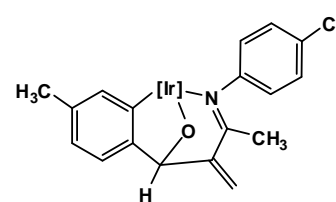
67



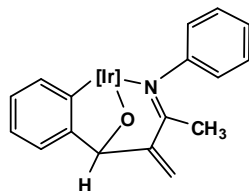
68



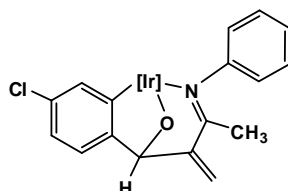
69



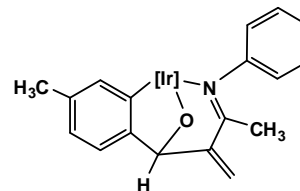
70



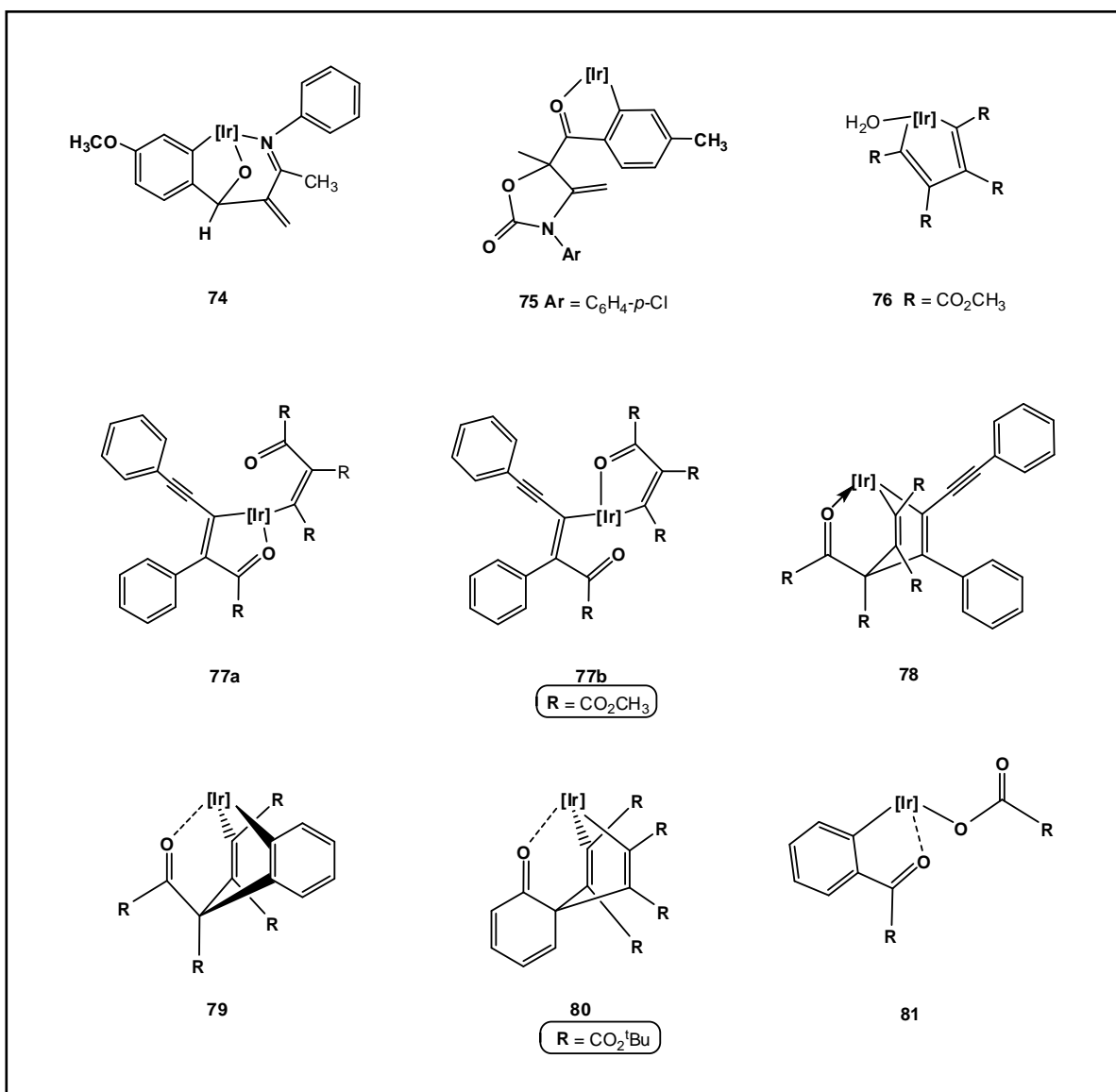
71



72



73



Nota: los derivados **8**, **30**, **32**, **34**, **55**, **79**, **80** y **81** se han preparado en nuestro laboratorio en trabajos anteriores.

## ABSTRACT

A series of Ir(I) complexes of composition  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{diene})]$  **46-49** ( $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  = hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl) borate, and diene = *exo*-2-oxazolidinone) have been prepared in good yields by treating  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  with the appropriate diene and  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$ . This series of complexes were chosen for comparative studies in C-H bond activation reactions with aromatic aldehydes. This process yielded Ir(III) metallabicyclic compounds (**52-54**), whose formation implies C-H activation, C-C bond formation, and decarboxylation of the original diene. The mechanism presented for the overall process relies upon the evidence supported by deuterium labeling studies with  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHO}$ , and  $\text{Me}_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CDO}$ , respectively.

On the other hand, the treatment of the  $\eta^4$ -diene complex  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) with a variety of soft and hard Lewis bases induced an unprecedented change in the binding mode of the diene ligand from  $\eta^4:\pi^2$  to  $\eta^2:\sigma^2$  and formation of the Ir(III) derivatives of composition  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2:\sigma^2\text{-CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O}))(\text{L})]$  (**63**) ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{MeCN}$  and  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). The reactivity of the iridium complex **32** with  $\text{Me}_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  at room temperature afforded a series of intermediates. The first of these was the  $\eta^1$ -aldehyde adduct **61**. When this complex is heated in solution for longer periods of time, it converts into the metallabicyclic Fischer's carbene derivative **64**. Moreover, in the same context, the reaction of complex **32** with  $\text{Me-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  gave the hydride-benzofurane complex **75**.

In this report, the extension of the study about the selective oxidation of Ir(III) complexes derivatives of alkynes such as ditertbutylacetylene dicarboxylate (DTAD) and diphenylbutadiyne (DPB), is also presented showing that the reactions proceed similarly, albeit the oxidation process is much more favorable when it takes place at room temperature and in air, under the appropriate conditions, to give a new series of oxidized derivatives (**77-81**). The latter derive from a set of C-C bond formation, cleavage, and oxidation processes, in which up to three oxygen atoms were incorporated into the carbon skeleton of these molecules.

## RESUMEN

La síntesis de los complejos de Ir(I) de composición  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$  (**46-49**) ( $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  = hidrottris(3,5-dimetilpirazolil) borato, dieno = *exo*-2-oxazolidinonas), se llevó a cabo en buenos rendimientos mediante el tratamiento del dímero de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{-coe})_2]_2$  con el dieno correspondiente y la sal  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$ . Esta serie de complejos fueron elegidos para realizar estudios comparativos de reacciones de activación de enlaces C-H con aldehídos aromáticos. Este proceso generó compuestos metalabíclicos de Ir(III) (**52-54**) cuya formación implica una activación C-H, formación de enlaces C-C y posterior descarboxilación del dieno original. El mecanismo presentado para explicar estos procesos está sustentado sobre la evidencia obtenida mediante estudios de deuteración con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHO}$  y  $\text{Me}_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CDO}$ , respectivamente.

Por otro lado, el tratamiento del complejo  $\eta^4\text{-dieno}[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) con una variedad de bases de Lewis, duras y blandas, indujo un cambio en el modo de coordinación del ligante dieno de  $\eta^4:\pi^2$  a  $\eta^2:\sigma^2$  y la formación de los derivados de Ir(III) de composición  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2:\sigma^2\text{-CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O}))(\text{L})]$  (**63**) ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{MeCN}$  y  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). La reactividad del complejo **32** con  $\text{Me}_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}$  a temperatura ambiente produjo una serie de intermediarios. El primero de ellos fue el aducto  $\eta^1\text{-aldehído}$  **61**. Cuando este complejo se calentó en solución por periodos más prolongados de tiempo (12 h, 90 °C) se convirtió en el carbeno de Fischer **64**. En este mismo contexto, la reacción entre el complejo **32** con  $\text{Me-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  produjo el complejo hidruro-benzofurano **75**.

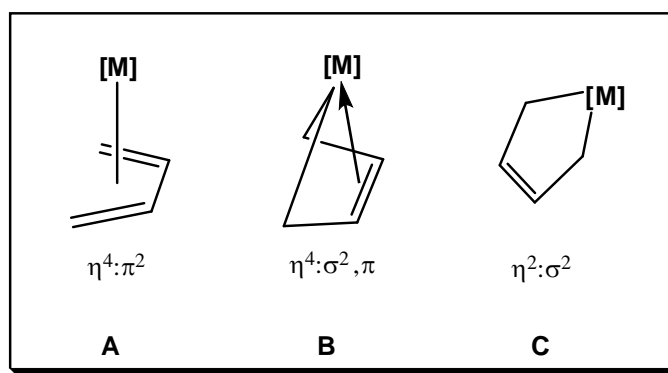
En este trabajo se presenta también un estudio complementario acerca de oxidaciones selectivas de complejos de Ir(III) derivados de los alquinos diterbutilacetilen dicarboxilato (DTAD) y difenil butadiino (DPB), con la finalidad de mostrar que estas reacciones proceden de manera similar, aunque el proceso de oxidación es mucho más favorable si tiene lugar a temperatura ambiente en presencia de aire y bajo condiciones de reacción apropiadas formándose nuevos derivados oxidados (**77-81**). Estos complejos se derivan tanto de la formación y ruptura, así como de la oxidación de enlaces C-C, incorporando tres átomos de oxígeno en el esqueleto de la molécula.

# 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

## 1.1 Los ligantes olefínicos y sus enlaces con metales de transición.

Una de las áreas de la química organometálica que ha tenido mayor desarrollo es la dedicada al estudio de los complejos de metales de transición que contienen olefinas coordinadas. La investigación en este campo ha experimentado un fuerte impulso en las últimas décadas, debido a la importancia que han adquirido muchos de estos compuestos, habiéndose utilizado como intermediarios o como catalizadores en numerosas reacciones.<sup>1</sup>

Históricamente, la química de los complejos de metales de transición del grupo principal con ligantes del tipo dieno fue estudiada por Yasuda y colaboradores, quienes desarrollaron la polimerización estereoespecífica de butadieno e isopreno con novedosos iniciadores organometálicos como son los organomagnesianos.<sup>2</sup> Cabe mencionar que muchos de estos compuestos se han utilizado como materiales de partida para preparar otros dieno-complejos con diversos metales, dentro de los cuales se puede mencionar el aducto  $[\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{thf})_2]$  como uno de los ejemplos más representativos, cuya coordinación puede describirse por la forma **B** (Figura 1). Adicionalmente, se observó que los elementos más pesados del grupo 2 como Ca y Sr tienden a coordinarse de la misma forma que el complejo Mg-dieno.<sup>2</sup>



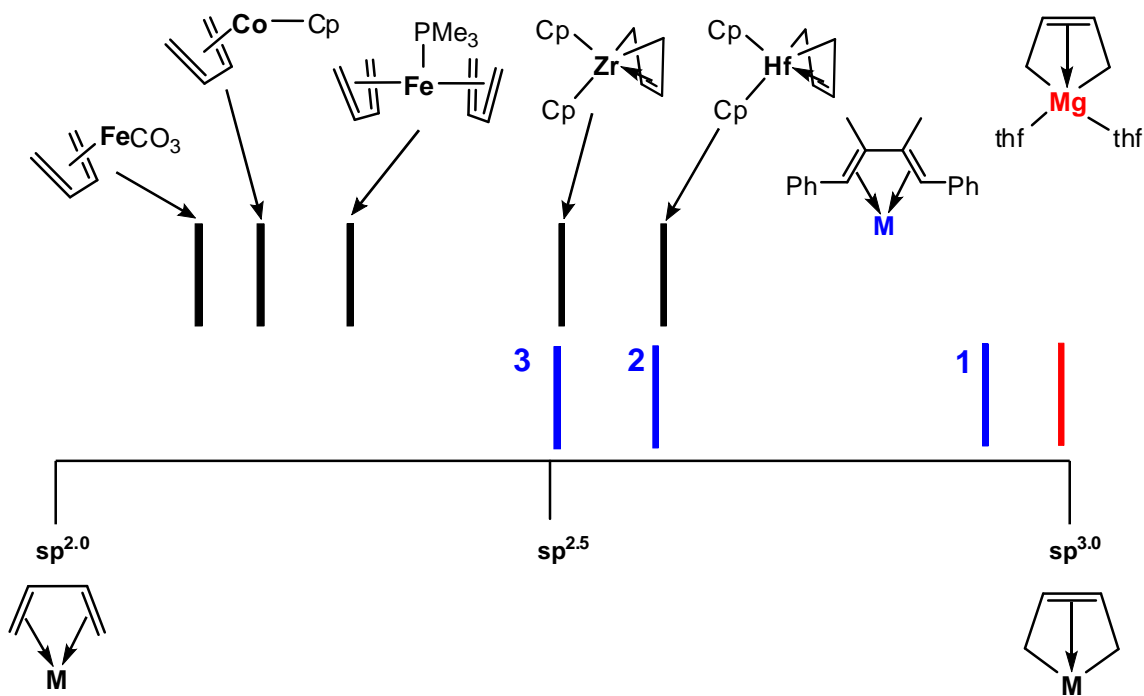
**Figura 1.** Modos de coordinación adoptados por los dienos.

<sup>1</sup> Albinati, A.; Bovens, M.; Rüegger, H.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5991.

<sup>2</sup> Nakamura, A.; Mashima, K. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4552.



Estos estudios fueron extendidos a los complejos de la serie  $[M(\text{MPBD})(\text{THF})_4]$ , donde  $M = \text{Mg}$  (**1**),  $M = \text{Ca}$  (**2**) y  $\text{Sr}$  (**3**) (MPBD = 2,3-dimetil-1,4-difenil-1,3-butadieno).<sup>3</sup> Estos mostraron una interesante tendencia a adoptar la coordinación  $\eta^4:\sigma^2, \pi$  (**B**) con una importante contribución de la forma **A** (Figura 1). Esto se dedujo de los cálculos de hibridación  $sp^n$  a partir de los valores de constantes de acoplamiento  $J_{\text{C-H}}$  en RMN de  $^{13}\text{C}$ . El ejemplo más conocido es el derivado de estroncio, cuyo valor de hibridación  $sp = 2.5$ , fue el mayor, comparando con los complejos análogos de Mg, Ca e incluso Zr. Las diferencias encontradas fueron atribuidas a un incremento en la esfera de coordinación de los elementos más pesados del grupo 2 de la tabla periódica (Figura 2).



**Figura 2.** Naturaleza del enlace entre el metal y los carbonos terminales de los dienocomplejos de los elementos del grupo 2 y algunos metales de transición, estimados mediante espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

<sup>3</sup> Mashima, K.; Sugiyama, H.; Kanehisa, K.; Kai, Y.; Yasuda, H.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6977.

En general, los dienos conjugados se enlazan a elementos de transición situados a la mitad de la tabla periódica de la forma  $\eta^4:\pi^2$  (Figura 1, forma **A**), pero existen variaciones estructurales tales como la coordinación  $\eta^4:\sigma^2, \pi$  (forma **B**), muy conocida para metales más electropositivos (situados a la izquierda de la tabla periódica) y metales de la familia de los actínidos. En este modo de coordinación, el ligante hidrocarbonado exhibe un considerable carácter  $\sigma^2$ -diilo, pero existe siempre una interacción adicional con el enlace doble C=C.<sup>4</sup> La coordinación del tipo **C**, que se muestra en la Figura 1, puede considerarse como un extremo de **B** y es frecuentemente útil para explicar algunos procesos fluxionales entre **A** y **B**; sin embargo, es muy rara en complejos de metales de transición. También es importante mencionar que aún cuando la adición de bases de Lewis a un complejo  $\eta^4$ -dieno da lugar a la interconversión de la estructura **A** o **B** en **C**, otros reportes precisan que algunos complejos  $\eta^4$ -1,4-diiminobutadienos de cobalto experimentan este tipo de transformación.<sup>5</sup>

De igual forma, los derivados M- $\eta^4$ -dieno son intermediarios reactivos en muchos procesos catalíticos, así como en síntesis orgánica, ya que experimentan una variedad de reacciones que incluyen el acoplamiento con olefinas, acilos u otros fragmentos orgánicos, además de sufrir reacciones de adición nucleofílica y electrofílica.<sup>4</sup> En las transformaciones de complejos metal-carbonilo y 1,3-dienos, estos últimos pueden proveer productos como resultado no sólo de una sustitución carbonílica, sino también de una isomerización, debido a la formación de enlaces C-C y reacciones de ruptura de enlaces C-H.<sup>6</sup>

Los ejemplos de la adición directa de un enlace C-H en un dieno hacia un metal de transición son muy escasos. Esto contrasta con el gran número de complejos que provienen de la activación de enlaces C-H de alquenos. Los complejos de butadienilo son bien conocidos, sin embargo, la metalación hacia C-2 para proveer compuestos con estructura del tipo **D** o **E** es usualmente llevada a cabo mediante desprotonación de derivados catiónicos  $\eta^4$ -butadieno o por otros métodos indirectos.<sup>7,8</sup> En algunos reportes preliminares

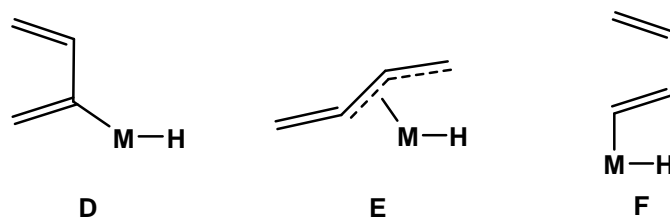
<sup>4</sup> (a) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**. (b) Erker, G.; Krüger, C.; Müller, G. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24. (c) Nakamura, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 35, 400. (d) Yasuda, H.; Nakamura, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 723.

<sup>5</sup> Wakatsuki, Y.; Aoki, K.; Yamazaki, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1193.

<sup>6</sup> Kreiter, C. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, 26, 297.

<sup>7</sup> (a) Selnau, H. E.; Merola, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4008. (b) Wiedemann, R.; Wolf, J.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1244.

se ha descrito la activación de enlaces alquénlicos terminales en 1,3-dienos coordinados para generar complejos con la estructura general **F** (Figura 3).<sup>9</sup>



**Figura 3.** Coordinación de los complejos metálicos con ligantes butadienilo.

Como puede deducirse, el etileno y, en general, las olefinas constituyen un tipo importante de ligantes para la química sintética actual, de tal manera que se conocen un gran número de compuestos de estos hidrocarburos con los metales de transición.<sup>6</sup> Estas especies desempeñan un papel importante en numerosas reacciones que transcurren en fase homogénea catalizadas por compuestos organometálicos de los metales de transición; entre ellas figuran la hidrogenación, oligomerización, polimerización, ciclación, hidroformilación, isomerización y oxidación de olefinas.<sup>10</sup>

## 1.2 Los ligantes olefínicos y su reactividad con el ligante $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .

Estos estudios han sido extendidos a los complejos formados por los aniones hidrotrospirazolilborato  $[\text{Tp}^{\text{R}}]^-$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) estudiados por Trofimenko (Figura 4).<sup>11,12</sup> De manera importante, los complejos derivados de iridio han sido estudiados, debido a la capacidad que tienen para generar especies activas como resultado de la activación o ruptura de enlaces C-H y C-C.<sup>13</sup>

<sup>8</sup> Brisdon, B. J.; Walton, R. A. *Polyhedron* **1995**, *14*, 1259.

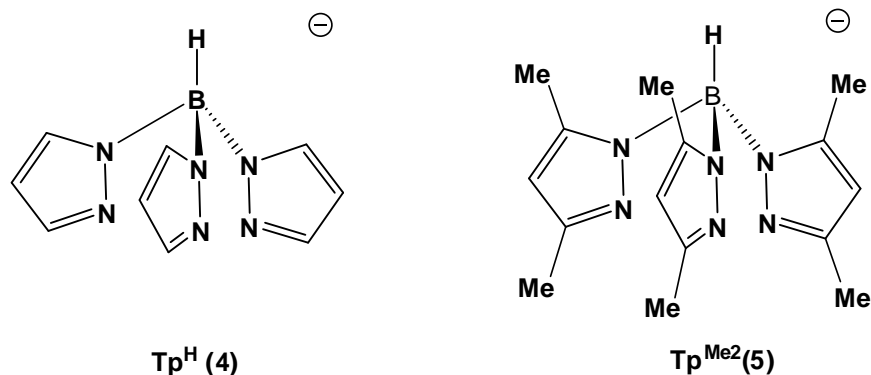
<sup>9</sup> Green, M.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Nation, C. B. M.; Woolhouse, C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1587.

<sup>10</sup> Masters, C. *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*, Chapman and Hall: New York, **1986**.

<sup>11</sup> La nomenclatura usada en este apartado para los ligantes hidrotrospirazolilborato y sus derivados es la establecida por Trofimenko (ver referencia 12):  $(\text{Tp})$  hidrotrospirazolilborato y  $(\text{Tp}^{\text{Me}_2})$  hidrotrospirazolilborato.

<sup>12</sup> Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.

<sup>13</sup> Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.



**Figura 4.** Aniones Tp: hidrottris(pirazolil)borato,  $\text{Tp}^{\text{H}}$  (4) y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  (5), hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato.

La versatilidad de estos ligantes se refleja en las distintas hapticidades que pueden adoptar, las cuales son del tipo  $\eta^2$  o bien  $\eta^3$ , en estado sólido y/o en solución.<sup>14,15,16</sup> En general, el potencial de reactividad para aplicaciones catalíticas de los complejos  $\text{Tp}^{\text{R}}$  depende del número de coordinación y de las geometrías de las especies formadas.<sup>12</sup>

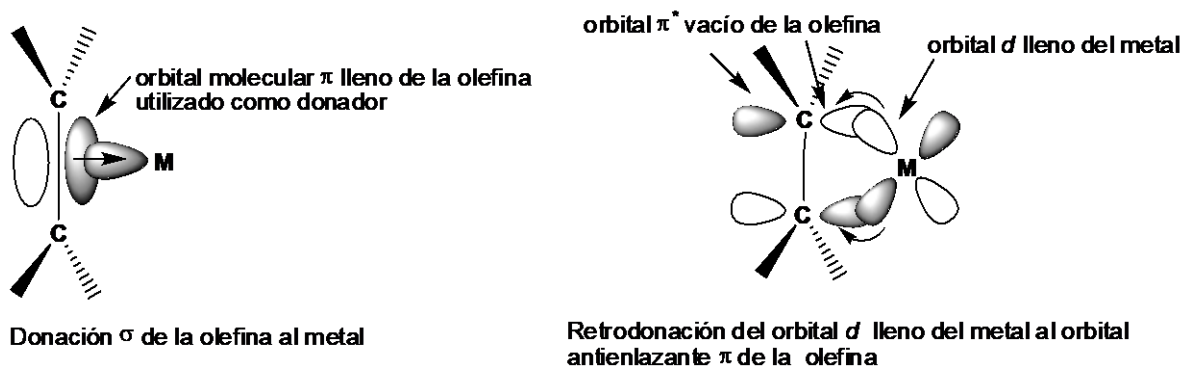
Esta línea de investigación se inició con el estudio de la síntesis y la reactividad de los compuestos de iridio con olefinas, debido a su modo de unión con el metal y cuya descripción más apropiada sigue siendo la que proporciona el modelo de Chatt, Dewar y Duncanson (Figura 5),<sup>17</sup> el cual hace mención de las preferencias conformacionales de los ligantes olefínicos y su comportamiento fluxional, especialmente en compuestos en los que existe más de un ligante olefínico.

<sup>14</sup> Ciriano, M. A.; Fernandez, M. J.; Modrego, J.; J. Rodriguez, M.; Oro, L. A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 249.

<sup>15</sup> Cocivera, M.; Ferguson, G.; Kaitner, B.; Lalor, F. J.; O'Sullivan, D. J.; Parvez, M.; Ruhl, B. *Organometallics* **1982**, 1, 1132.

<sup>16</sup> Bucher, U. E.; Currao, A.; Nesper, R.; Rügger, H.; Venanzi, L. M.; Younger, E. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 66, y referencias ahí citadas.

<sup>17</sup> (a) Dewar, M.J.S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, 79. (b) Chatt, J., Duncanson, L. A. *J. Chem.Soc.* **1953**, 2939.

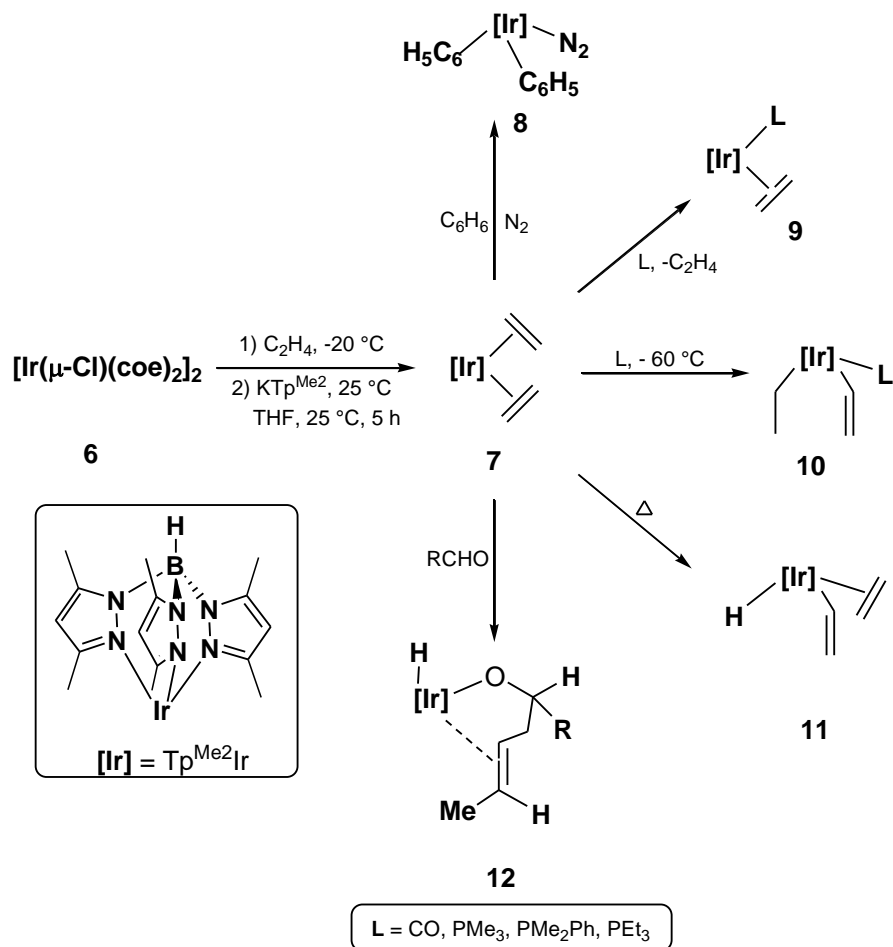


**Figura 5.** Modelo Chatt, Dewar y Duncanson para el enlace metal-olefina.

En cuanto al desarrollo e investigación de este tipo de complejos, el complejo olefínico de Ir(I)  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**7**), sintetizado a partir del dímero de iridio  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  (**6**), es una especie muy reactiva frente a una gran variedad de sustratos. Con bases de Lewis blandas como CO y fosfinas, experimenta reacciones de sustitución con formación de especies de Ir(I) de composición  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

Las bases duras como piridina (Py), (dimetilsulfóxido) DMSO y acetonitrilo (MeCN) no dan lugar a reacciones de sustitución a temperatura ambiente, pues necesitan condiciones más drásticas ( $> 60\text{ }^\circ\text{C}$ ) para obtener los aductos de Ir(III) correspondientes de composición  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{L})(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Et}]$  (**10**).<sup>18</sup> En estos procesos de activación vinílica, el complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) actúa como intermediario activo, dada su facilidad de formar la especie insaturada de 16 electrones  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{L})(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Et}]$  que es atrapada por bases de Lewis. En ausencia de una base L, estos complejos originan especies alílicas mediante un proceso que incluye el acoplamiento de los ligantes con formación de un enlace C-C (Esquema 1).<sup>19</sup>

<sup>18</sup> Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Ruiz, C.; Bianchi, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 860.



**Esquema 1.** Reactividad del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (4).

Otro tipo de procesos que resultan interesantes son aquellos en los que se involucran enlaces C-H susceptibles de sufrir activaciones en compuestos tales como THF,<sup>19</sup> tiofeno<sup>20</sup> o aldehídos.<sup>21</sup> El complejo **7** reacciona incluso con sustratos como el benceno que, en principio, son poco aptos para coordinarse al centro metálico.<sup>19</sup>

De estos y otros estudios se ha deducido que las especies de Ir(III) están favorecidas respecto a las de Ir(I), atribuyéndose este hecho a la presencia del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , cuya geometría favorece la coordinación octaédrica alrededor del metal, a la vez que su

<sup>19</sup> Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Chem Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.

<sup>20</sup> (a) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Taboada, S.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Ruiz, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 139. (b) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; Salazar, V. *Dalton Trans.* **2005**, *8*, 1422.

<sup>21</sup> Alías, F. M.; Daff, J. P.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; Pérez, P. J.; Salazar, V.; Alvarado, Y.; Atencio, R.; Sánchez-Delgado, R. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5132.

naturaleza de base dura estabiliza preferentemente el estado de oxidación (III). Por otra parte, los complejos olefínicos de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{I})$  son muy propensos a experimentar reacciones de intercambio de tipo asociativo, debido a la facilidad de cambio del tipo de coordinación del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , de  $\eta^3$  a  $\eta^2$  en este estado de oxidación. Estos factores son de gran importancia para describir el comportamiento diferente del sistema  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  cuando se le compara con aquel basado en el ligante  $\text{Cp}^*$  (pentametilciclopentadienilo,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).<sup>12</sup>

### 1.3 Síntesis de los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ y $[\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

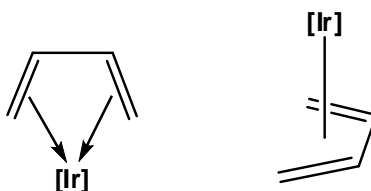
La facilidad de obtención del derivado  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (7) y de su análogo  $[\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  sugiere que los dienos conjugados deben coordinarse a los fragmentos metálicos de Ir(I) que contienen ligantes  $\text{Tp}^{\text{H}}$  y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ . La reacción del dímero  $[\text{Ir}(\text{coe})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  con la sal de  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  del anión  $\text{Tp}^{\text{H}}$  o  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  en presencia del dieno correspondiente (Figura 6) conduce a la formación de los productos de Ir(I) coordinados de manera  $\eta^4:\pi^2$ , los cuales se obtienen en buenos rendimientos de reacción.

Tipo de Tp	$\text{Tp}^{\text{H}}$	$\text{Tp}^{\text{H}}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$	$\text{Tp}^{\text{Me}_2}$
Dieno $\text{L}_2$								
	13	14	15	16	17	18	19	20

**Figura 6.** Combinación de ligantes dieno,  $\text{Tp}^{\text{H}}$  y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .

Estos compuestos son sólidos blancos que cristalizan en general con gran facilidad en sus disoluciones con éter dietílico.<sup>22</sup> Los estudios espectroscópicos que se comentan en esta tesis están de acuerdo con las estructuras que se presentan en la Figura 7.

<sup>22</sup> Tesis Doctoral. Olivier Boutry. *Contribución a la Química Organometálica de los Elementos de níquel e iridio*. Universidad de Sevilla, España, 1997.



**Figura 7.** Estructuras tipo de la coordinación de iridio a un dieno.

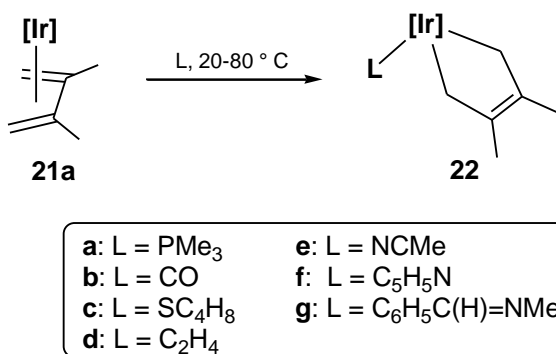
#### 1.4 Activación de complejos del tipo dieno frente a bases de Lewis para la formación de metalaciclos de Ir(I) e Ir(III).

Muchos complejos de metales de transición tienen la capacidad de promover la formación o ruptura de enlaces C-C o C-H en moléculas orgánicas.<sup>13</sup> Los complejos derivados de la agrupación  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir(III)}$  han mostrado ser muy activos en este tipo de reacciones.<sup>23</sup> Un ejemplo de estas activaciones ocurre con el complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$ , **21a**, el cual contiene 2,3-dimetil-1,3-butadieno coordinado de manera  $\eta^4:\pi^2$ . Dicho derivado reacciona rápidamente con una gran variedad de bases de Lewis para formar aductos de Ir(III) de 18 e<sup>-</sup>. En la mayoría de los casos, un exceso del ligante (L, > 10 eq) conduce a la formación de aductos de estructura general **22**, en donde la coordinación original del dieno  $\eta^4:\pi^2$  cambia a  $\eta^2:\sigma^2$ -diilo (Esquema 2).<sup>24</sup>

<sup>23</sup> (a) Diversi, P.; Iacononi, S.; Ingrosso, G.; Laschi, F.; Lucherini, C.; Pinzino, C.; Uccello-Barreta, G.; Zanello, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 3275. (b) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462. (c) Luecke, H. F.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11538. (d) Wakefield, J. B.; Stryker, J. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2428. (e) Niu, S.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6169.

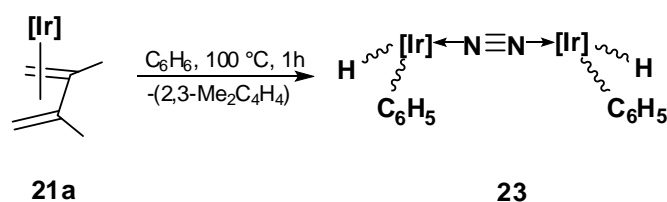
<sup>24</sup> Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *Organometallics* **2000**, *19*, 3120.





**Esquema 2.** Formación de las especies  $\eta^2:\sigma^2$ -diilo.

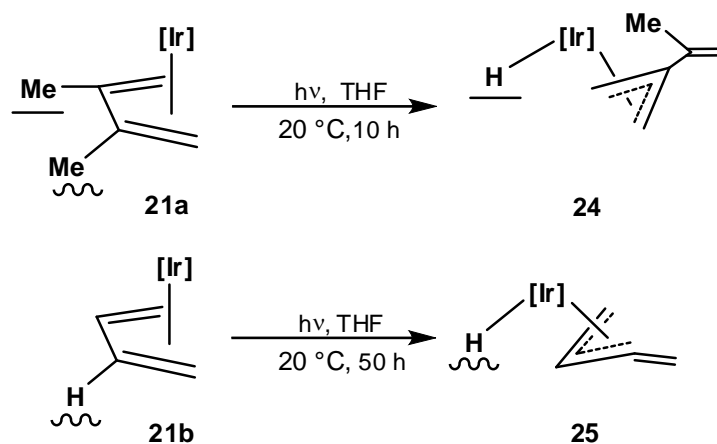
Este compuesto de Ir(I)  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$  (**21a**) es térmicamente muy estable, pero reacciona con benceno a 100 °C bajo atmósfera de nitrógeno, con formación del derivado  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\mu\text{-N}_2)$  (**23**) (Figura 8).<sup>25</sup>



**Figura 8.** Reactividad del complejo **21a** con benceno a 100 °C.

Se ha comprobado que los complejos de dienos tienen una reactividad bastante diferente a aquellos de las olefinas como el etileno. Por ejemplo, el complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**7**) experimenta una activación térmica de enlaces C-H para formar un hidruro-vinil derivado. Mientras que en los dienos conjugados dichos enlaces no se activan con facilidad. Sin embargo, tal activación se puede llevar a cabo fotoquímicamente, con lo cual no sólo se consigue la ruptura de enlaces C-H diénicos, sino también la de los enlaces de grupos metilo, cuando los hay (Esquema 3).<sup>25</sup>

<sup>25</sup> Boutry O.; Poveda L. M.; Carmona E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 143.

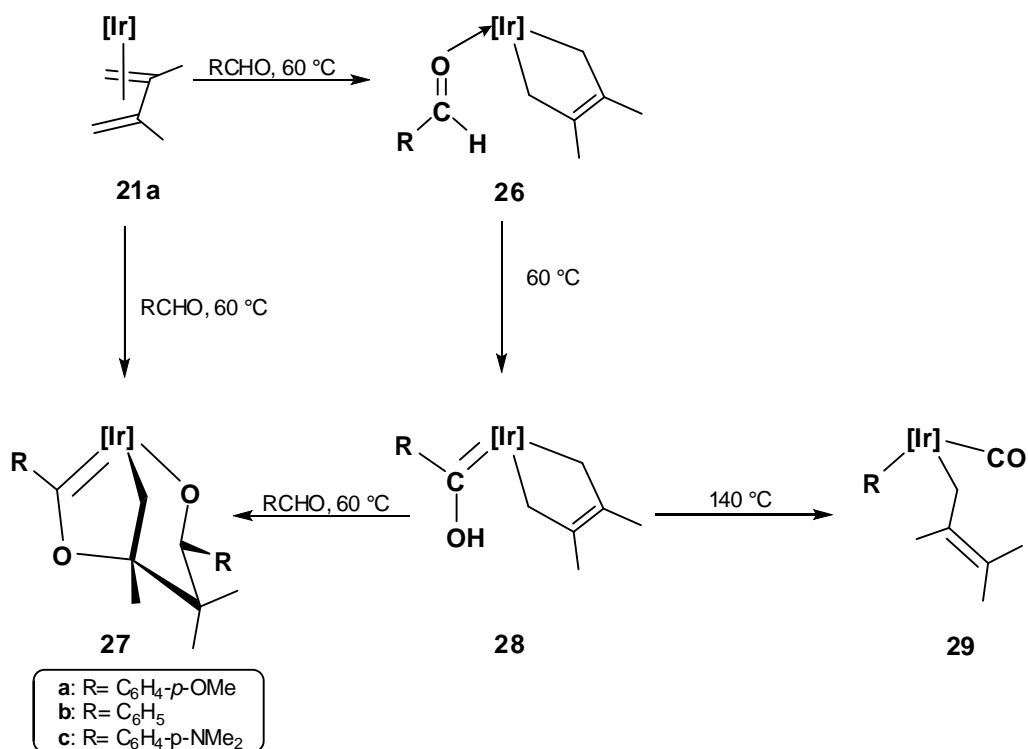


**Esquema 3.** Activación fotoquímica C-H de complejos  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\eta^4\text{-1,3-dieno})]$ .

El complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  (**21a**) participa también en una serie de transformaciones al reaccionar con aldehídos aromáticos, en una reacción que comienza del mismo modo que las anteriores, pero continúa a través de distintas etapas (Esquema 4),<sup>26</sup> que incluyen pasos de activación C-H y una subsecuente descarbonilación del fragmento CHO del aldehído. La descarbonilación de aldehídos es una reacción de gran relevancia en síntesis orgánica.<sup>27</sup> Esta transformación se produce a elevadas temperaturas, pero, en condiciones más suaves, se estableció que la obtención del producto final se lleva a cabo a través de la formación de una serie de intermedios cinéticos que lograron ser identificados (Esquema 4).

<sup>26</sup> Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 248.

<sup>27</sup> Abu-Hasanayn, F.; Goldman, M. E.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2520.



**Esquema 4.** Reactividad del complejo [Tp<sup>Me2</sup>Ir(CH<sub>2</sub>=C(Me)C(Me)=CH<sub>2</sub>)] (**21a**) con aldehídos aromáticos.

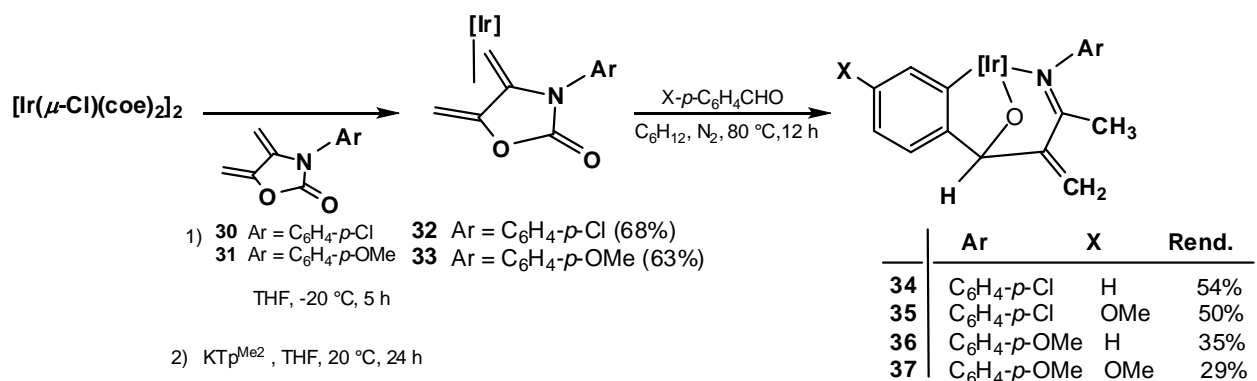
De esta forma, se lograron determinar las distintas etapas involucradas durante el proceso. Sin entrar en detalles de este mecanismo, conviene resaltar que las primeras especies que se forman son derivados que tienen un fragmento metalaciclopenteno derivado del dieno original. La transformación del butadieno en butenodiilo parece ser entonces un paso clave en la reactividad de estos complejos.<sup>26</sup>

### 1.5 Descarbonilación de aldehídos aromáticos mediante complejos derivados de Tp<sup>Me2</sup> con dienos del tipo *exo*-2-oxazolidinonas.

Los dienos *exo*-2-oxazolidinonas **30** y **31** se han utilizado exitosamente en la síntesis de complejos organometálicos de Ir(I) [Tp<sup>Me2</sup>Ir(η<sup>4</sup>-1,4-dieno)] (Tp<sup>Me2</sup> = hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato, dieno = *exo*-2-oxazolidinonas) (**32-33**) en

rendimientos moderados (Esquema 5). La coordinación con el centro metálico es forzosamente *cis* debido a la rigidez que presenta el anillo de la oxazolidinona.

En este trabajo se discute el estudio de síntesis y reactividad de los complejos de Ir(I) del tipo dieno, cuya activación térmica (80 °C) de un enlace C-H olefínico da pauta a la formación de complejos de Ir(III) (Esquema 5). Así los complejos derivados de las exo-2-oxazolidinonas **32** y **33** reaccionan con aldehídos para producir los derivados bicíclicos **34-37**, como resultado del acoplamiento del átomo de carbono del carbonilo del aldehído con el dieno original y posterior descarboxilación y ortometalación del anillo aromático del aldehído (Esquema 5).<sup>28</sup>



**Esquema 5.** Síntesis de los derivados bicíclicos **34-37**.

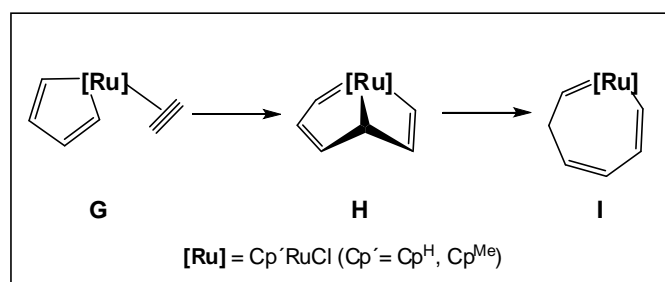
## 1.6 Activación de alquinos mediante complejos organometálicos y formación de metalaciclos.

Es bien conocido el empleo cada vez más frecuente de un amplio número de compuestos de coordinación u organometálicos de metales de transición, utilizados tanto de forma estequiométrica como catalítica.<sup>29</sup> Uno de los procesos que adquiere singular atención es la ciclotrimerización de alquinos, que es una reacción en la que se forman nuevos enlaces C-C y que transcurre vía la formación de complejos de tipo metalaciclo.

<sup>28</sup> Salazar, V.; Suárez-Castillo, O. R.; Padilla, R.; Macías, P. J.; Méndez-Rojas, M. A.; Tamariz, J.; Benavides, A. *Organometallics* **2006**, *25*, 172.

<sup>29</sup> Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, **2001**.

La ciclotrimerización de alquinos es una ruta eficiente y selectiva para producir bencenos sustituidos, lo cual ha adquirido relevancia en síntesis orgánica.<sup>30</sup> En este punto, Kirchner y colaboradores<sup>31,32</sup> han realizado estudios teóricos del mecanismo de ciclotrimerización de alquinos involucrando al complejo  $[\text{Cp}^{\prime}\text{RuCl}]$  ( $\text{Cp}^{\prime} = \text{Cp}^{\text{H}}, \text{Cp}^{\text{Me}}$ ) para generar un novedoso intermediario rutenabicyclo [3.2.0] heptatrieno **H** (Esquema 6).



**Esquema 6.** Intermediario rutenabicyclo [3.2.0] heptatrieno **H**.

Se ha reportado una estructura de un complejo organometálico de Ir análogo al intermediario **G** (Esquema 6), la cual sufre una transformación reversible a un derivado iridacicloheptatrieno **I**.<sup>33</sup> La reacción del complejo organometálico  $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  (**21a**) con 2 equivalentes de DMAD (acetilendicarboxilato de dimetilo) produce el iridacicloheptatrieno **39**, el cual se estabiliza por la coordinación de una molécula de agua.<sup>34</sup> Así mismo, **38** reacciona con un exceso de 2-butino para generar los complejos **39** y **40** con un rendimiento mayor al 80%, los cuales a su vez se interconvierten fácilmente uno en el otro por una simple variación en la cantidad de agua presente en el medio de reacción (Esquema 7).<sup>34,35</sup>

Sin embargo, cuando la reacción de **38** con fenilacetileno ( $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ ) se lleva a cabo, se genera la transformación del metalaciclo de partida en una mezcla de derivados, de los cuales **41** se forma con un rendimiento aproximado del 60%. En la estructura de dicho

<sup>30</sup> Saito, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901.

<sup>31</sup> Kirchner, K.; Calhorda, M. J.; Schmid, R.; Veiros, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11721.

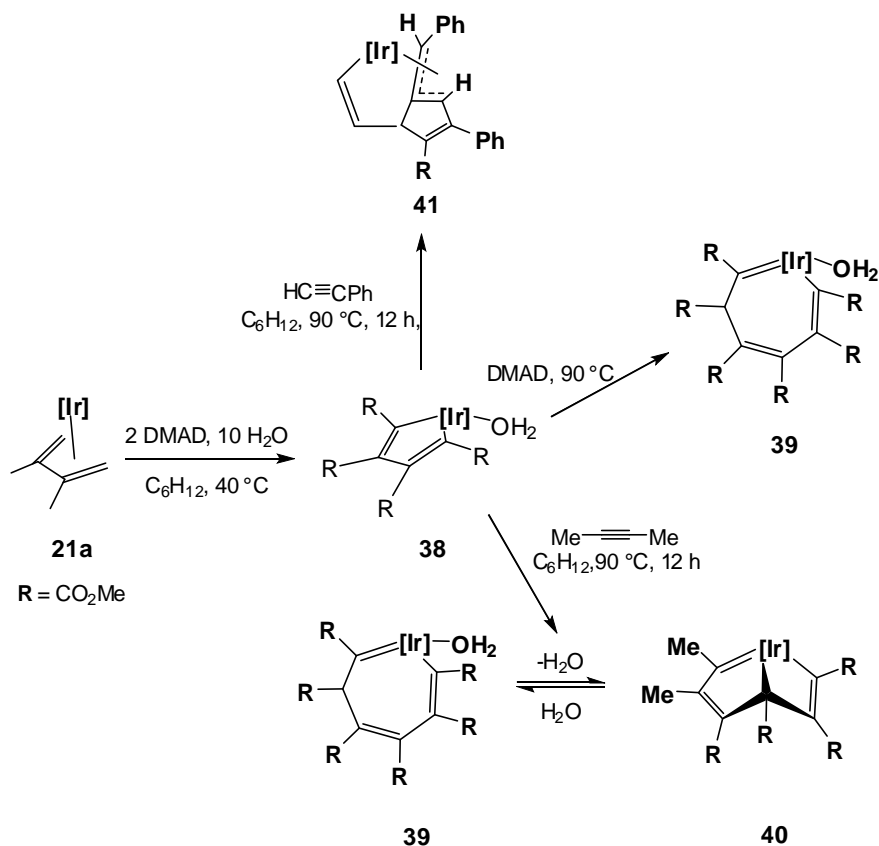
<sup>32</sup> Yamamoto, Y.; Arakawa, T.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12143.

<sup>33</sup> Paneque, M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Mereiter, K. *J. Am. Chem.* **2004**, *126*, 1610.

<sup>34</sup> Alvarez, E.; Gómez, M.; Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Santos, L. L.; Rojas-Lima, S.; Salazar, V.; Mereiter K.; Ruiz, C. *J. Am. Chem.Soc.* **2003**, *125*, 9310.

<sup>35</sup> Tesis Doctoral. Rendón N. *Reactividad de alquinos frente a complejos de Ir y  $\text{Tp}^{\text{Me}2}$* . Sevilla España, **2005**.

complejo destaca la existencia de un ligante alilo coordinado al Ir, el cual está constituido por tres átomos de carbono que provienen de dos moléculas de  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  que se han insertado durante el proceso de reacción (Esquema 7).<sup>35</sup>



**Esquema 7.** Reactividad del complejo **38** con diferentes alquinos.

En general, los alquinos reaccionan con complejos de metales de transición formando productos cíclicos, con preferencia sobre los lineales. Esto es debido a que los mecanismos que conducen a productos lineales implican la inserción de las especies metálicas en el enlace terminal C-H del alquino, lo cual no parece estar particularmente favorecido si se compara con la ruta que conduce a la ciclación. Los productos cíclicos formados más comúnmente incluyen ciclobutadienos, arenos, ciclooctatetraenos, metalaciclos, ciclopentadienonas o quinonas entre otros.<sup>35</sup>

## OBJETIVO GENERAL

Contribuir al conocimiento de la reactividad de los complejos de iridio de tipo metalaciclo a través de la activación de los enlaces C-H en dienos, aldehídos y alquinos que en un futuro puedan ser aplicados en síntesis orgánica.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

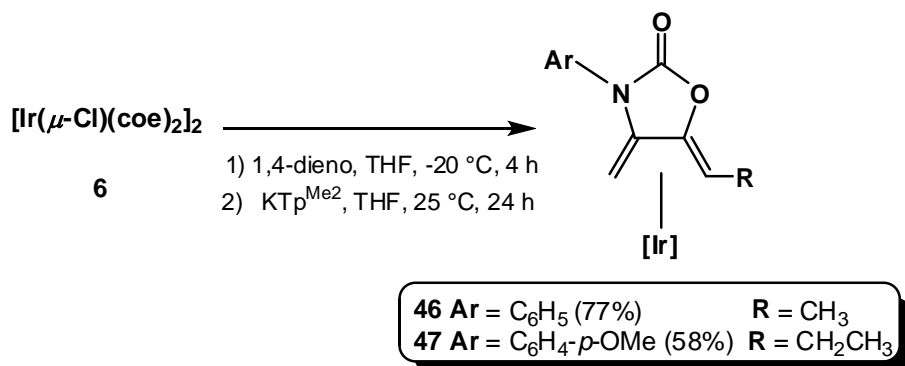
1. Llevar a cabo la síntesis de los dienos *exo*-2-oxazolidinonas sustituidas (**42-45**).
2. Evaluar la reactividad de los dienos *exo*-2-oxazolidinonas (**42-45**) frente al ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ .
3. Estudiar la reactividad de los complejos de composición  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$  (**46-49**) (dieno = *exo*-2-oxazolidinonas) con aldehídos aromáticos.
4. Elucidar los mecanismos de reacción implicados en la formación de los iridaciclos, mediante estudios de deuteración con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CHO}$  y  $\text{Me}_2\text{N-}p\text{ C}_6\text{H}_4\text{CDO}$ , respectivamente.
5. Estudiar la reactividad de los compuestos  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N})_2$  (**8**) y  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})(\text{H}_2\text{O}))]$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ) (**76**) con alquinos como el DTAD y DPB, respectivamente.

### 3.1 CAPÍTULO 1

#### 3.1.1 Activación de los dienos *exo*-2-oxazolidinonas con el complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ .

Desde hace algún tiempo nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo el estudio de reactividad de complejos derivados de dienos exocíclicos de Ir(I) y la posterior activación con aldehídos aromáticos.<sup>28</sup> Con base en los resultados obtenidos y continuando con estos interesantes sistemas, se realizó el estudio estructural de los complejos de iridio análogos **46-47**. A diferencia de los que se mencionan en la parte de los antecedentes de este trabajo, los compuestos **46** y **47** presentan sustituyentes metilo y etilo en uno de los grupos metilénicos del fragmento dieno. La finalidad de este estudio es evaluar el efecto de los sustituyentes en el grupo metilénico sobre la estabilidad y reactividad de los complejos con iridio.

La síntesis de los complejos de Ir(I) de composición  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$  (dieneo = *exo*-2-oxazolidinonas) **46-47**, se realizó a partir de la reacción del dímero de  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$  con la sal  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$  en presencia del dieno correspondiente (Esquema 8), promoviendo la formación de los complejos de Ir(I) coordinados de manera *cis*  $\eta^4:\pi^2$ , cuyos complejos se obtienen con rendimientos moderados.

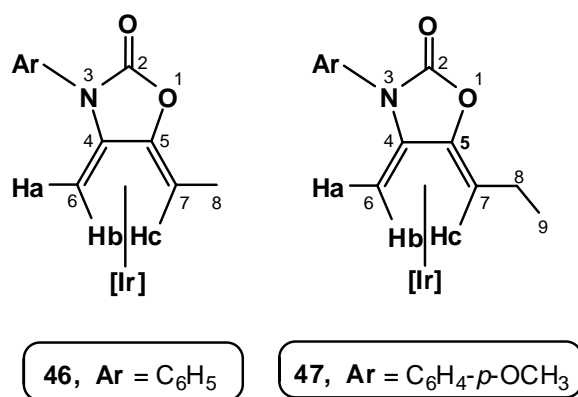


**Esquema 8.** Síntesis de los complejos  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$  **46-47**.



### 3.1.1.1 Evidencias espectroscópicas de los complejos 46-49.

Los datos analíticos y espectroscópicos de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  revelan una analogía en cuanto a los desplazamientos químicos de los protones vinílicos en todos los casos. Por lo tanto, la formulación propuesta para este tipo de complejos es la que se muestra en la Figura 9. En la Tabla 1, se enlistan los datos obtenidos por RMN de  $^1\text{H}$  de los derivados exocíclicos **46** y **47**.



**Figura 9.** Complejos derivados de los dienos exocíclicos **46-47**.

Con base en los datos espectroscópicos se observa lo siguiente en RMN de  $^1\text{H}$  para **46**: a frecuencias bajas, las señales correspondientes a los protones vinílicos en 3.21 ppm (H6a), en 1.28 ppm (H7c) y 0.51 ppm (H6b), respectivamente. Las señales atribuidas a H7c y H6b presentan desplazamientos químicos a frecuencias más bajas comparadas con los del protón H6a, esto se explica por el hecho de que los primeros están más próximos a la esfera de coordinación del metal en el sistema diénico (Figura 10).<sup>36</sup> El efecto que tiene el iridio en el complejo hace que los protones del sistema diénico se desplacen a frecuencias bajas comparados con los protones que presenta el complejo en general.<sup>37</sup>

<sup>36</sup> Pettit, R.; Emerson, G.F. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 1-46.

<sup>37</sup> Wilkinson, G.; Green, M. L. H.; Pratt, I. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753.

Para este compuesto, es muy interesante el espectro de  $^{13}\text{C}$  (Figura 11), porque el carbono del grupo carbonilo del aminoéster presenta un desplazamiento químico en 155.9 ppm, lo cual es común en este tipo de complejos organometálicos.<sup>28</sup> Las señales correspondientes al sistema aromático se encuentran en la región de 129.4-123.5 ppm. Los carbonos cuaternarios del anillo oxazolidínico aparecen en 109.9 y 90.5 ppm, respectivamente. En 14.3 se localizó la señal correspondiente a C8. Mientras que en 1.1 ppm se encontró la señal para C7 y en -11.9 ppm se observó la señal atribuida al carbono vinílico terminal C6. La diferenciación de los carbonos cuaternarios y los carbonos del anillo bencénico se llevó a cabo mediante los diagramas de correlación HMQC y HMBC.

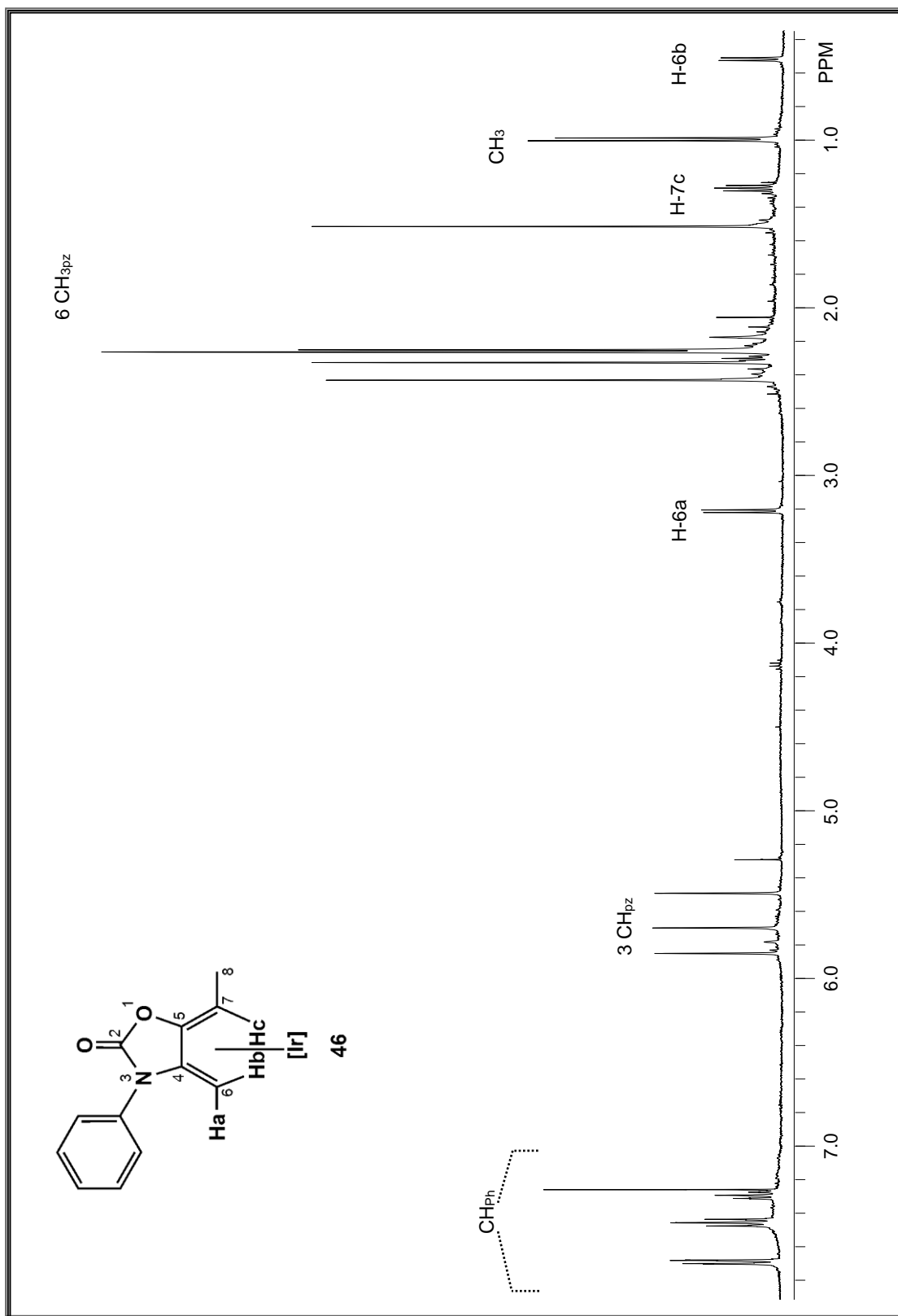
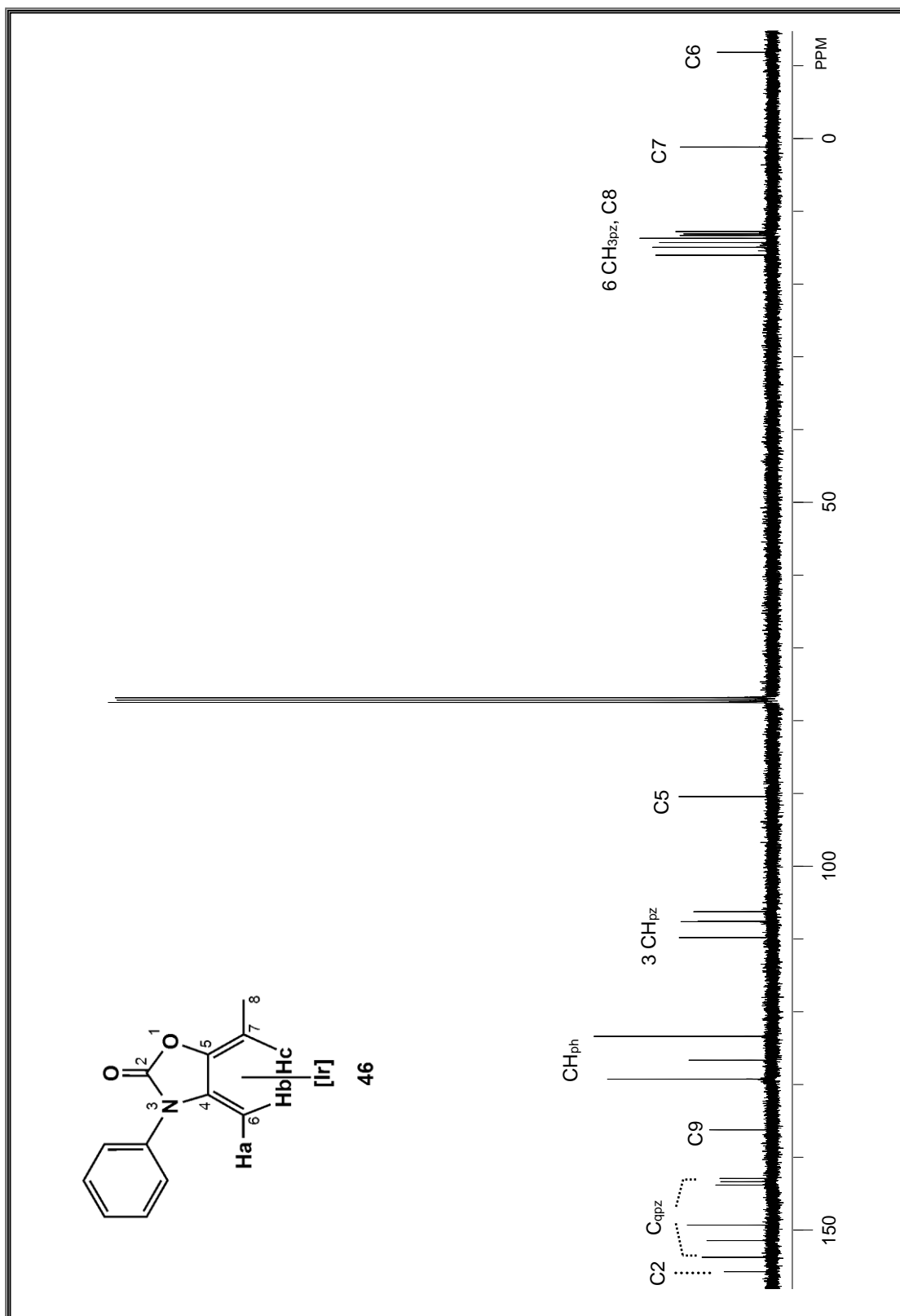
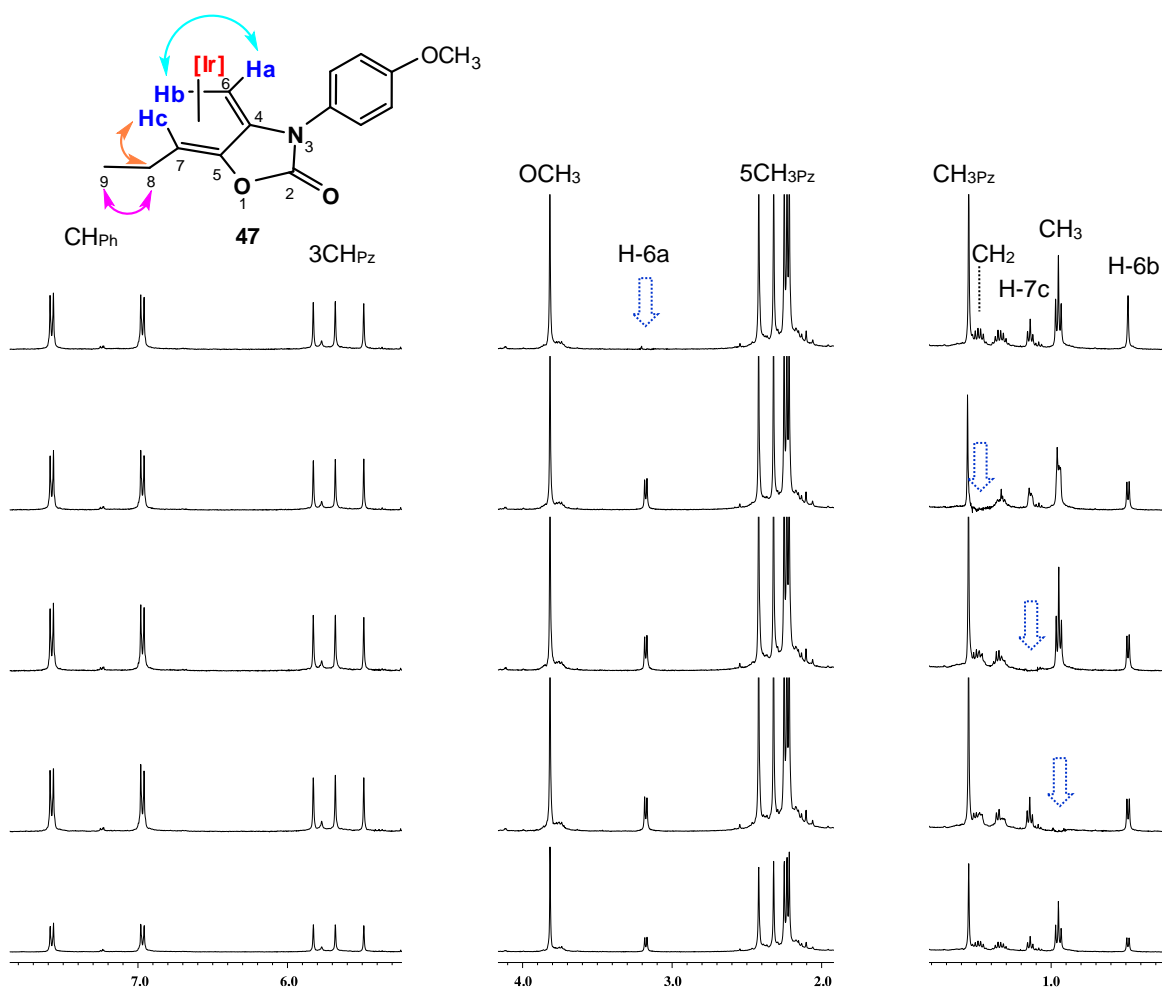


Figura 10. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **46** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).



**Figura 11.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **46** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).

Las señales de RMN de  $^1\text{H}$  para los complejos **46** y **47** muestran gran similitud en los desplazamientos químicos de los protones vinílicos en ambos casos. Así, se observa para el complejo **47** la señal en 0.49 ppm como doblete, correspondiente al protón H6b, en 1.14 ppm se observa una señal triple para H7c, y en 0.95 ppm se muestra la señal triple que integra para tres protones correspondientes al grupo  $\text{CH}_3$ . La señal en 3.18 ppm se observa como doblete asignada a H6a; los protones metilénicos son diastereotópicos y cada uno de ellos genera una señal doble de doble de cuartetos, observándose como señal múltiple, los cuales presentan desplazamientos químicos en 1.48 y 1.34 ppm. Cabe señalar que uno de los metilos del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  se traslapa con uno de los protones del metileno unido al fragmento olefínico. La asignación de **47** fue confirmada mediante una serie de experimentos NOE que serán descritos a continuación (Figuras 12 y 13).



**Figura 12.** Irradiación selectiva de  $^1\text{H}$  de la región alifática del complejo **47**.

Cuando se irradia la señal triple de los protones del grupo CH<sub>3</sub> en 0.95 ppm, provoca un efecto NOE sobre la señales del grupo CH<sub>2</sub>. Por otra parte, al irradiar la señal del protón H7c en 1.14 ppm se aprecia un cambio en las señales del metileno. Mientras que al irradiar una de las señales múltiples del grupo CH<sub>2</sub> en 1.48 ppm se observó un efecto NOE sobre la señales de los protones H7c, CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>, respectivamente. Por último, la irradiación selectiva realizada sobre H6a en 3.18 ppm demuestra la cercanía espacial con H6b (Figura 12).

En la Tabla 1 se muestran los de desplazamientos químicos de los compuestos organometálicos **46-49**, confirmando nuevamente que la distribución espacial del grupo etilo unido al C7 en posición vecinal al oxígeno presenta una configuración Z, y que es la misma que posee el ligante libre.<sup>38</sup> Esto implica que no se afecta la configuración del dieno durante la coordinación hacia el centro metálico y tampoco se observa un efecto estérico importante por la presencia de los grupos metilo y etilo sustituidos en el fragmento dieno.

La asignación de las señales en el espectro de RMN <sup>13</sup>C de **47** (Figura 14) se realizó con ayuda de los diagramas de correlación en dos dimensiones HMQC y HMBC. En 158.1 ppm se observa la señal correspondiente al carbonilo del aminoéster, mientras que los carbonos del anillo aromático aparecen entre 124.9 y 114.5 ppm; cerca de estos se encuentran las señales para los carbonos cuaternarios C5 y C4 en 109.2 y 91.4 ppm, respectivamente. En 22.4 y 13.7 ppm se observan las señales correspondientes a los carbonos del grupo etilo (C8 y C9), en 9.5 ppm la señal para C7 y a -12.3 ppm se localiza la señal correspondiente a C6.

---

<sup>38</sup> Existen reportes preliminares acerca de la configuración de los complejos derivados de dienos exocíclicos, en donde los datos de rayos X confirman la configuración Z del dieno coordinado a Fe(CO)<sub>3</sub>: (a) Ortega-Jiménez, F.; Benavides, A.; Delgado, F.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Tamariz, J. *Organometallics* 2010, 29, 149 (b) Tesis de Maestría. Benavides, A. *Reactividad de dienos exocíclicos de 2-oxazolidinonas: síntesis de complejos de Fe(CO)<sub>3</sub> y oxo-heterodienos*. México, 1998.

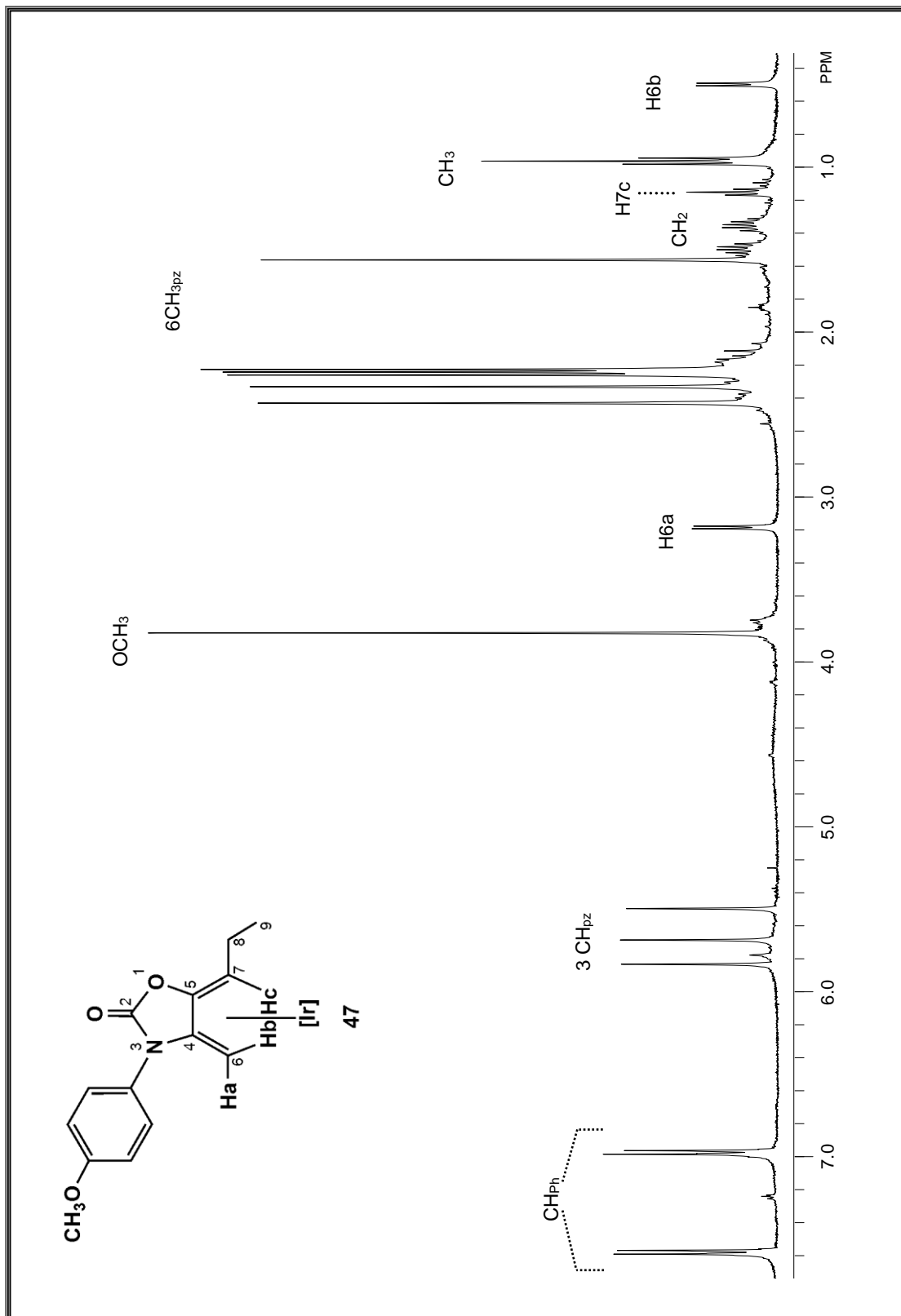
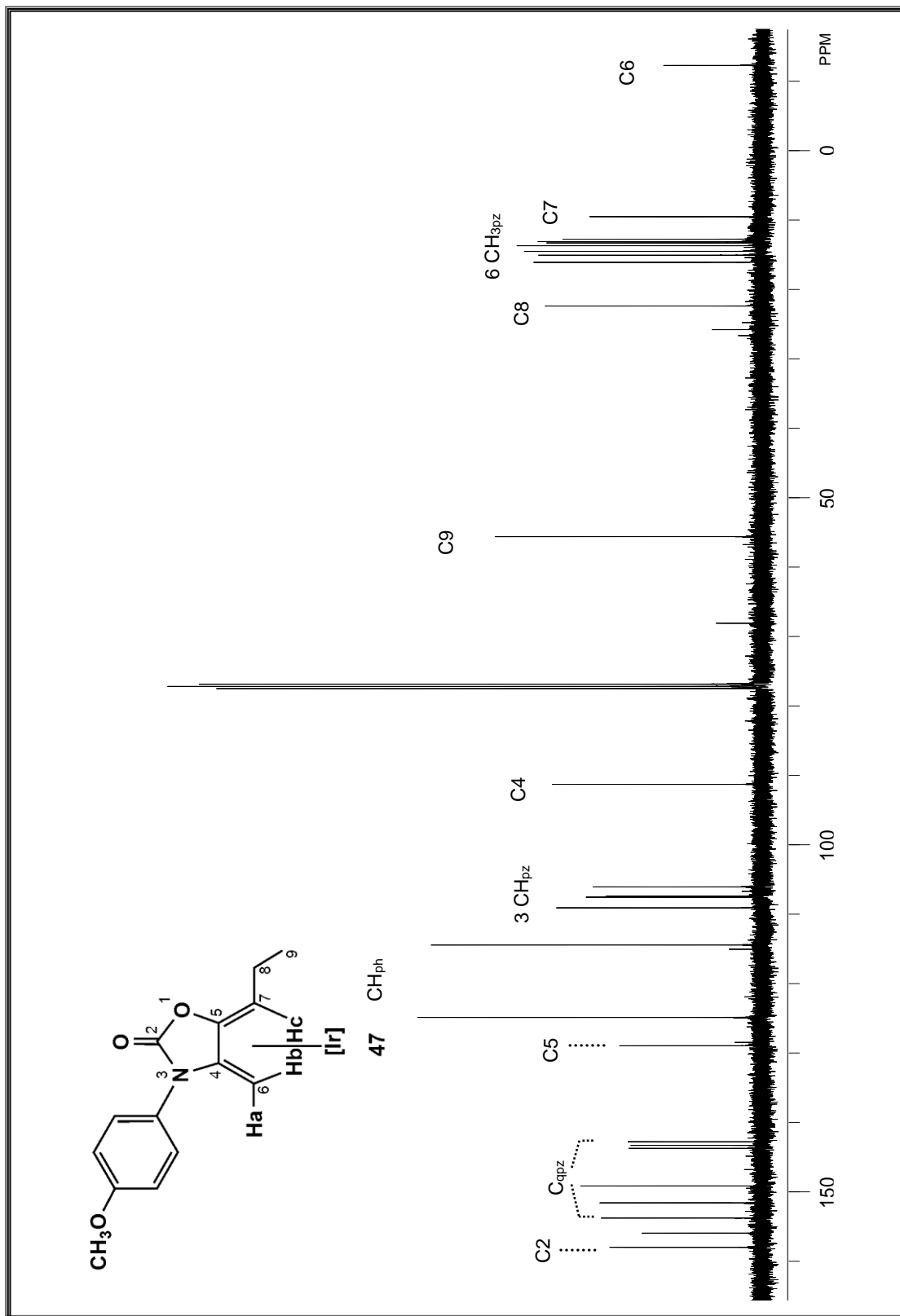


Figura 13. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **47** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ MHz}$ ).



**Figura 14.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **47** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 400 MHz).



**Tabla 1.** Desplazamientos químicos en RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **46-49**.

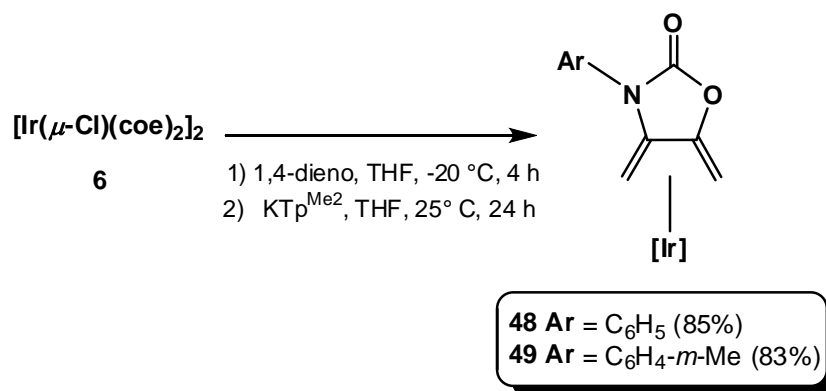
RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , 400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)								
	H-6a <sup>a</sup>	H-6b <sup>b</sup>	H-7d ó CH <sub>3</sub>	H-7c <sup>c</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>d</sup>	CH <sub>3pz</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>Ph</sub>
<b>46</b>	3.21	0.51	0.99	1.28	-	5.85, 5.70, 5.49	2.43, 2.32, 2.26, 2.24,	7.69, 7.46, 7.29
<b>47</b>	3.18	0.49	0.95	1.14	1.48, 1.34	5.83, 5.68, 5.49	2.42, 2.32, 2.25, 2.23,	7.58, 6.97
							1.51	
							2.22, 1.55	
<b>48</b>	3.30	0.67	3.32	0.97	-	5.82, 5.70, 5.53	2.38, 2.33, 2.32,	7.72, 7.47, 7.30
							2.27, 2.21, 1.57	
<b>49*</b>	3.31	0.68	3.34	0.99	-	5.84, 5.72, 5.55	2.42, 2.38, 2.34, 2.30,	7.54, 7.52, 7.36,
							2.23, 1.60	7.13

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( $\delta$ , 400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)								
	C2	CqPz	CqPh	CH <sub>Ph</sub>	C4-C5	CH <sub>3pz</sub>	CH <sub>3</sub>	C6-C7
<b>46</b>	155.9	153.9, 151.6, 149.5,	136.4	129.4, 126.8,	109.9, 90.5	107.7, 107.6,	16.0, 14.9, 13.7,	14.3
		143.9, 143.5, 143.0		123.5		106.3	13.3, 13.1, 12.7	1.1, -11.9
<b>47</b>	158.1	153.9, 151.7, 149.3,	156.1,	124.9, 114.5	109.2, 91.4	107.6, 107.5,	16.0, 15.0, 14.5,	13.7
		143.8, 143.4, 142.9	129.0			106.1	13.3, 13.1, 12.7	9.5, -12.3
<b>48</b>	156.0	153.6, 151.8, 149.7,	136.3,	129.3, 123.4	106.9, 98.6	107.8, 107.3,	15.0, 14.4, 13.0,	-
		144.2, 143.6, 143.2	130.7			106.7	12.6, 12.1	-11.0,
								-11.8
<b>49*</b>	155.9	153.6, 152.4, 149.6,	140.4	128.8, 127.4,	106.1, 98.9	107.6, 107.1,	14.9, 14.2, 12.8,	21.5
		143.2, 143.0, 142.9		123.9, 120.3		106.4	12.4	-11.2,
								-12.1

<sup>a</sup> como doblete, ca.  $J = 6.1$  Hz. <sup>b</sup> Como doblete ca.  $J = 6.1$  Hz. <sup>c</sup> Como doblete ca.  $J = 6.6$  Hz. <sup>d</sup> Como señal múltiple. \* RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  a 500 MHz).

Adicionalmente, se llevó a cabo la síntesis de los complejos **48** y **49** con la finalidad de evaluar la formación de complejos  $\eta^4$ - $\pi^2$  y complementar la serie de compuestos propuestos para que de esta forma se puedan evaluar las posibles diferencias estructurales y químicas cuando se efectúa la activación con aldehídos aromáticos. La síntesis de **48** y **49** se realizó por tratamiento del dímero de iridio con los dienos **44** ó **45** y posterior adición del anion  $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$ , dando los complejos deseados en buenos rendimientos (Esquema 9).



**Esquema 9.** Síntesis de los complejos  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$  **48-49**.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **49** muestra en general señales múltiples. Sin embargo existe gran similitud con respecto a los derivados **32** y **33** presentados en los antecedentes. Cabe destacar que los protones de los metilenos del complejo **49** se muestran en 0.68 ppm como una señal doble, correspondiente al protón H6b; un doblete en 0.99 ppm que corresponde al protón H7c. Por otro lado, en 3.34 ppm se observa una señal doble que integra para un protón correspondiente a H7d y la señal correspondiente a H6a se observa como un doblete en 3.31 ppm (Figura 15).

Los isómeros **49a** y **49b** muestran un espectro complejo en RMN de  $^{13}\text{C}$ . En 155.9 ppm, se observa la señal correspondiente al carbonilo del aminoéster (C2). Las señales correspondientes al sistema aromático se encuentran en la región de 129-120 ppm (ver Tabla 1). Los carbonos cuaternarios del anillo oxazolidínico aparecen en 106.1 para (C5) y 98.9 ppm para (C4). Por último, las señales para los carbonos vinílicos C7 y C6 se observan en -11.2 y -12.1 ppm, respectivamente (Figura 16). Los valores de las constantes de

acoplamiento  $^1J_{\text{CH}}$  para este tipo de dienos coordinados esta en el intervalo de 156 a 153 Hz, los cuales corresponden a los valores típicos de complejos de Ir(I), con una importante retrodonación proveniente del centro metálico hacia el dieno coordinado. Esta asignación se realizó mediante los diagramas de correlación heteronuclear HMQC y HMBC.

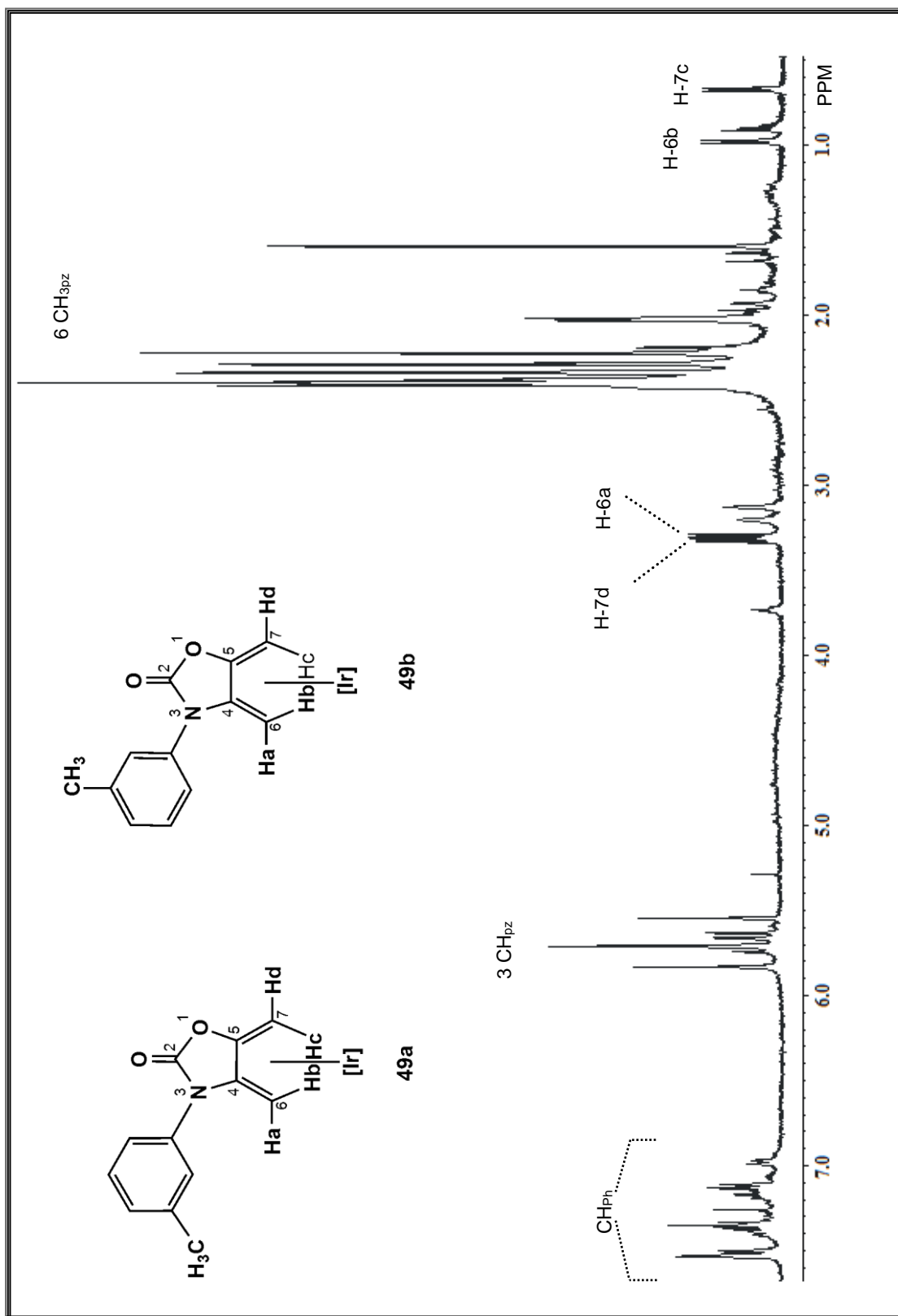
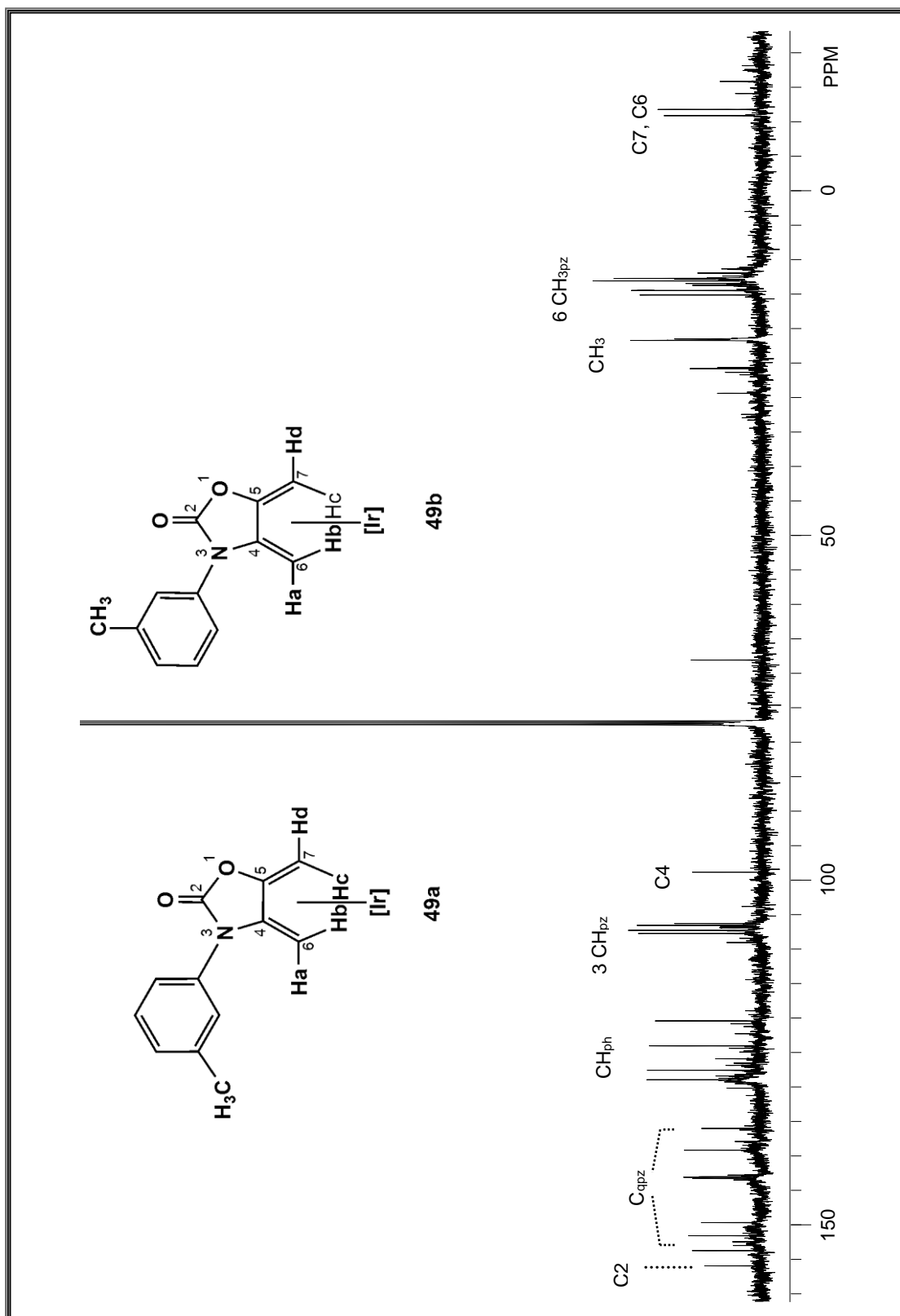
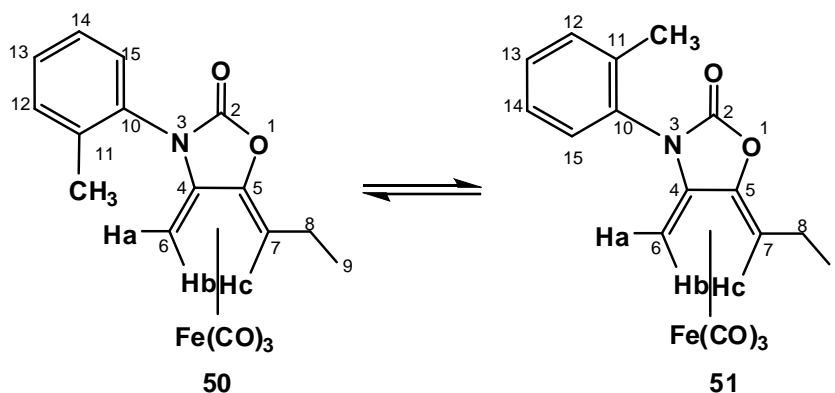


Figura 15. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **49a** y **49b** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ MHz}$ ).



**Figura 16.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los compuestos **49a** y **49b** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 500 MHz).

Es evidente que en algunos casos se observan señales adicionales, debido a que esta molécula se encuentra en equilibrio rotacional entorno al enlace N-Ar dando lugar a los atropoisómeros **49a** y **49b**. Este comportamiento ha sido ya reportado por Tamariz y colaboradores en complejos  $\eta^4$ -dieno-Fe(CO)<sub>3</sub> que contienen dienos exocíclicos en su estructura (Figura 17).<sup>38</sup> Los *N*-aril complejos *orto*-sustituídos **50** y **51** se obtienen en mezcla de atropoisómeros con una proporción relativa 64:36. El análisis estructural en estos complejos, no proporciona evidencia alguna acerca de la configuración del isómero mayoritario pero se puede suponer que es el isómero que tiene el metilo en posición anti con respecto al grupo Fe(CO)<sub>3</sub>.



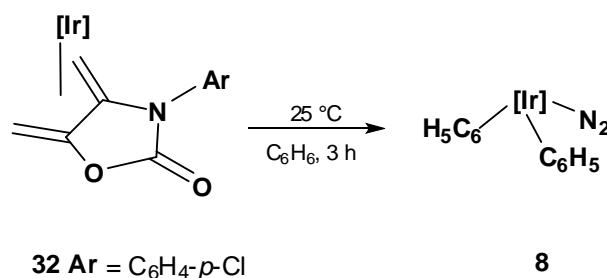
**Figura 17.** Mezcla de atropoisómeros presentes para complejos de Fe(CO)<sub>3</sub>.

En este tipo de procesos se han descrito algunos atropoisómeros como los bifenilos tetra *orto*-sustituídos cuya barrera energética de giro libre en torno a enlaces simples C-C es de alrededor de 25 kcal/mol.<sup>39</sup> En nuestro caso puede esperarse un valor menor, ya que sólo existe un sustituyente en la posición meta del anillo aromático, lo que permite un giro más libre; sin embargo, debe tomarse en consideración que los complejos **49a** y **49b** no son estables en solución pues tienden a descomponerse, por lo cual su estudio se vuelve aún

<sup>39</sup> Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of organic Compounds*, Wiley, J. & Sons, Inc.; New York. **1994**.

más complicado. Otro punto a considerar es el tamaño del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , ya que influye de manera importante en la formación de uno u otro isómero.

En este mismo contexto, es importante mencionar que los complejos de Ir(I) que contienen los dienos exocíclicos son térmicamente estables, pero reaccionan con benceno a 25 °C bajo atmósfera de nitrógeno, con formación del derivado  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N})_2]$  (**8**) (Esquema 10). Sin embargo, la interacción de los complejos de Ir(I) con aldehídos conduce a la descarbonilación de dichos sustratos, a través de mecanismos bastante complejos que serán descritos en el siguiente capítulo.



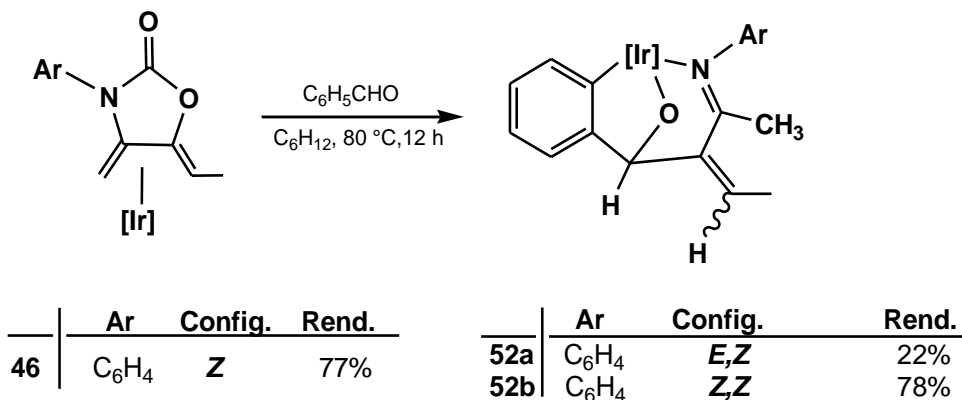
**Esquema 10.** Formación del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N})_2]$  (**8**).

### 3.1.2 Reactividad de los complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$ con benzaldehído: formación de biciclos de Ir(III).

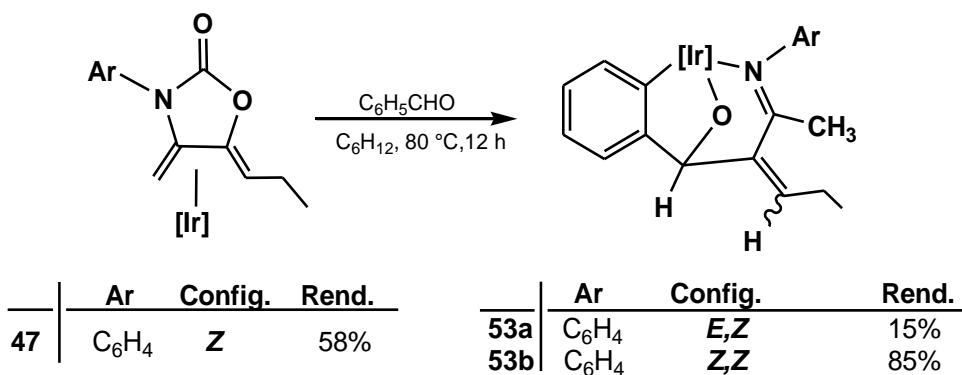
En esta parte se discuten los resultados obtenidos del estudio de reactividad de los diversos complejos de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$  con  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$ . Las condiciones de reacción fueron similares a las utilizadas en la reacción de activación C-H mostradas en los antecedentes para los complejos **32-33** con aldehídos.<sup>28</sup> Los complejos se purificaron mediante cromatografía en columna con sílica gel utilizando una mezcla hexano:éter etílico (Esquema 11 y 12).

La activación de los complejos  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CHCH}_3)]$  (**46**), y  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)]$  (**47**) con benzaldehído genera los aductos de Ir(III) **52a-52b** y **53a-53b**, respectivamente (Esquema 11). Estos últimos parecen obedecer a un comportamiento general, en el cual no hay retención de la configuración del enlace doble en el proceso de coordinación hacia el metal; debido a esto,

se generaran mezclas de isómeros en los biciclos de Ir(III) (Esquemas 11-12). Cabe señalar que la proporción de estos complejos se estimó de manera relativa a partir del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  después de llevar a cabo la cristalización.



Esquema 11. Síntesis de los complejos **52a** y **52b**.



Esquema 12. Síntesis de los complejos **53a** y **53b**.

El complejo **47** contiene un sustituyente más voluminoso unido al enlace olefínico, lo cual, permitió observar más claramente la mezcla de isómeros geométricos en configuración (*Z,E*) (**53a**) y (*Z,Z*) (**53b**), respectivamente (Figura 18).

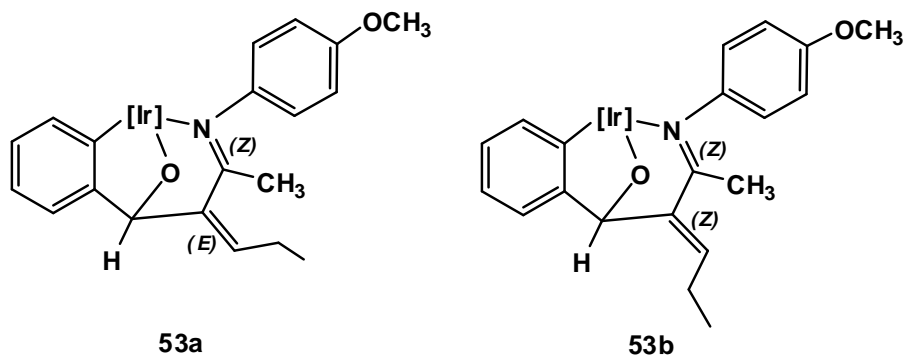


Figura 18. Estructura de los isómeros **53a** y **53b**.



Los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran la existencia de la mezcla de ambos isómeros **53a/53b** en una proporción relativa de 85:15, respectivamente.

La asignación del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de los compuestos **53a** y **53b** se llevó a cabo considerando que los desplazamientos químicos de los protones contenidos en estas estructuras son similares a aquellos reportados en la literatura para compuestos de estructura análoga.<sup>28</sup>

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  se observa el isómero mayoritario **53b** (con señales de resonancia en  $\delta$  7.33 ( $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, He), 6.98 ( $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 1.0$  Hz, Hf), 6.96 ( $^3J_{\text{HH}} = 7.4, 1.0$  Hz, Hh) y 6.89 ( $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 1.1$ Hz, Hg), asignables a los protones aromáticos de la función aldehídica RCHO coordinada. Las señales debidas a los protones aromáticos del fragmento N-Ar son observadas a 6.70, 6.64 ( $^3J_{\text{HH}} = 6.6, 7.2$  Hz, Hc, Hd), 6.36 ( $^3J_{\text{HH}} = 6.4, 2.5$  Hz, Hb), y 6.04 ( $^3J_{\text{HH}} = 9.2, 2.5$  Hz, Ha), como una consecuencia del ambiente químico diferente propio de la coordinación del átomo de N hacia el centro metálico.

El grupo vinílico exocíclico se observa como señal simple en 5.77 ppm. Los protones alílicos del metileno son diasterotópicos y cada uno de ellos genera una señal doble de doble de cuartetos, observándose como una señal múltiple con desplazamientos en 2.91 y 2.75 ppm; la señal del metilo se observa como triplete en 1.44 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), como se observa en la Figura 19.

A partir del espectro de  $^1\text{H}$  ya asignado y con base al experimento HMQC se asignaron en el espectro de  $^{13}\text{C}$  las señales correspondientes de los carbonos protonados =CH, O-CH, OCH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>-C=N en 140.7 ( $J_{\text{CH}} = 153.8$  Hz), 81.4 ( $J_{\text{CH}} = 140.9$  Hz), 55.4 ( $J_{\text{CH}} = 143.8$  Hz), 23.5 ppm ( $J_{\text{CH}} = 129.6$  Hz), respectivamente (Figura 20). Las señales para los carbonos cuaternarios del biciclo y del ligante Tp<sup>Me2</sup> se asignaron con la ayuda del experimento HMBC como se muestra en la Figura 21.

Es importante señalar que los desplazamientos químicos del isómero **53a** son muy similares y por ello se han omitido en esta discusión.

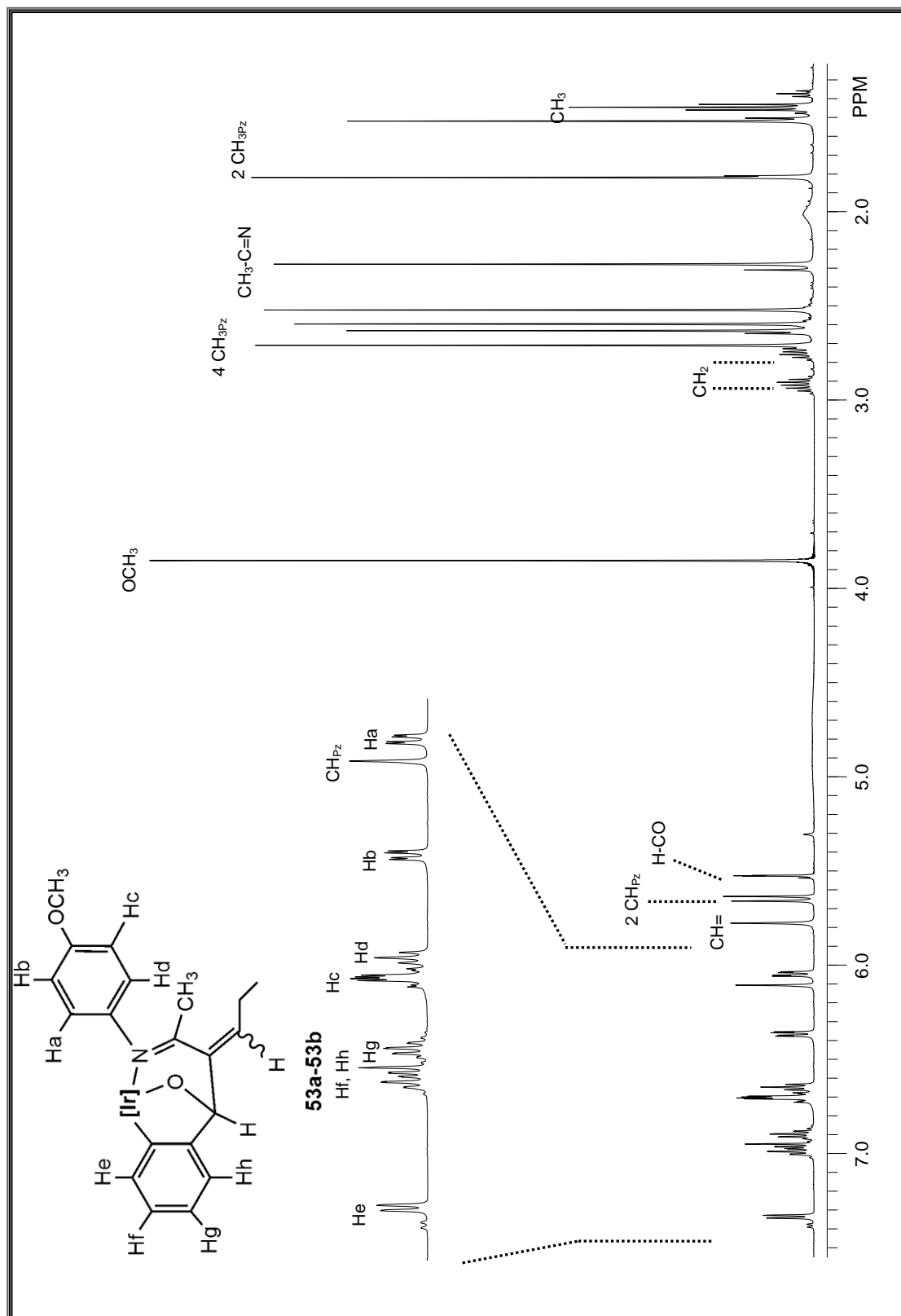
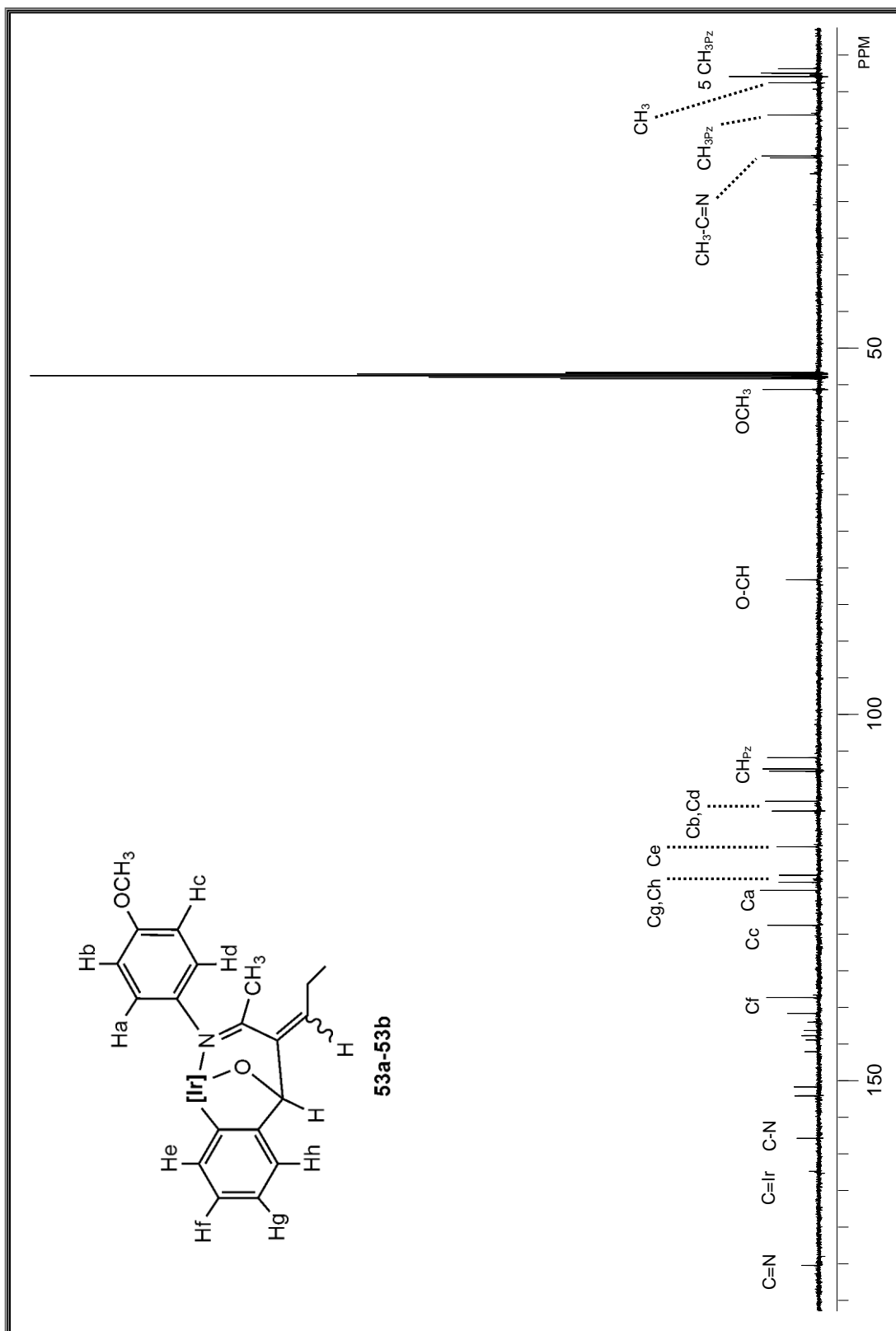


Figura 19. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de **53a** y **53b** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $400\text{ MHz}$ ).



**Figura 20.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la mezcla **53a** y **53b** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, 400 MHz).

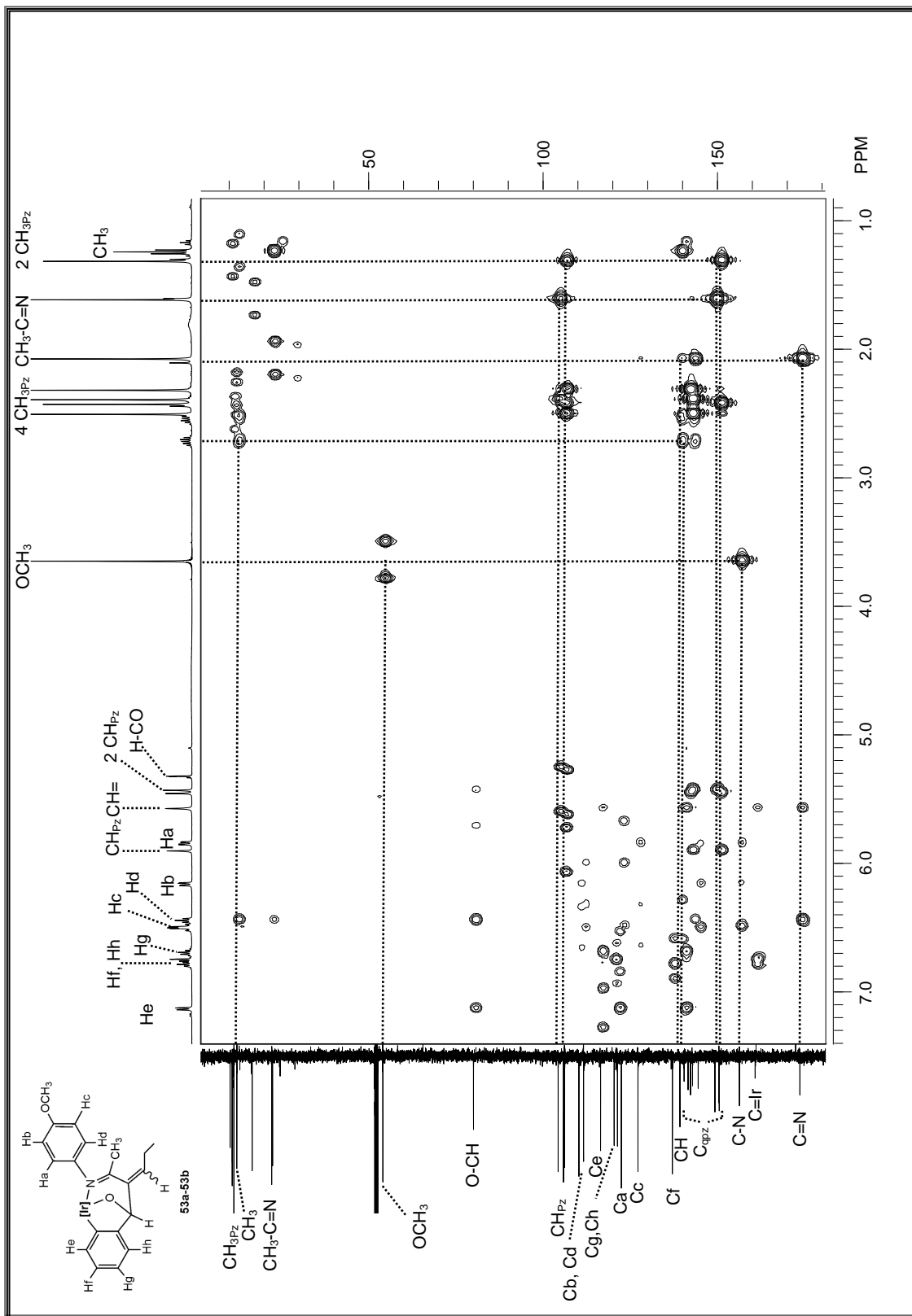


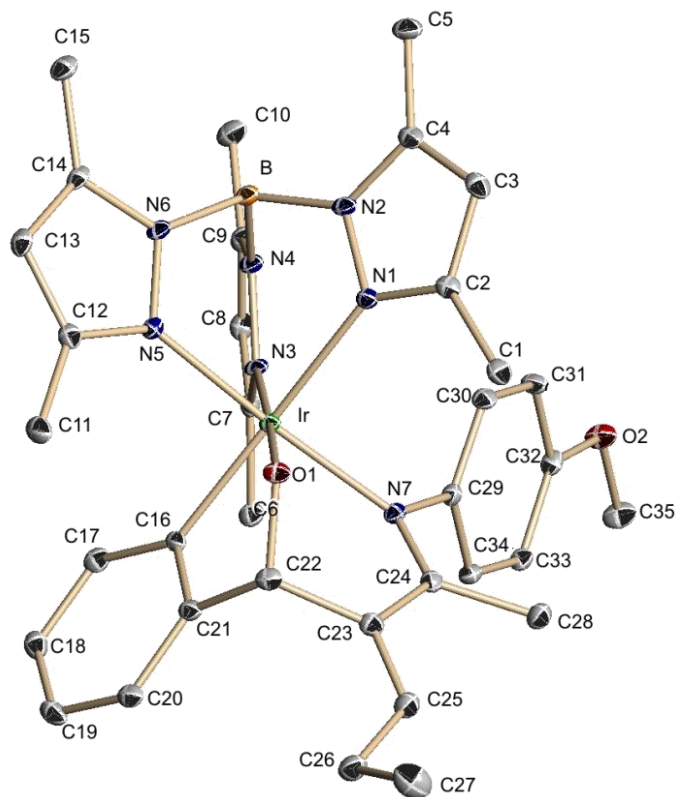
Figura 21. Diagrama de correlación HMBC para la mezcla de isómeros **53a** y **53b**.

La difracción de rayos X de monocristal para el isómero **53b** (*Z,Z*) se muestra en la Figura 22 y los datos más representativos se recopilan en las Tablas A1-A3.

La geometría local en el átomo de Ir(III) es descrita como un octaedro ligeramente distorsionado. La razón de esta distorsión se debe a la tensión que se genera con la formación del iridaciclo de cinco miembros con el benzaldehído. El ángulo que forman los átomos O(1)-Ir(1)-C(16) tiene un valor de  $82.3^\circ$ , siendo menor con respecto a la que presentaría un octaedro sin distorsión con valor de  $90^\circ$ .

Otros ángulos involucrados en la unidad bicíclica están próximos al valor ideal entre los átomos O(1)-Ir(1)-N(7) con  $86.4^\circ$ . Referente al enlace exocíclico de este complejo, éste muestra una distancia de enlace entre los carbonos tricoordinados C(23)-C(25) de  $1.34(4)$  Å. Este valor es indicativo de un enlace doble.

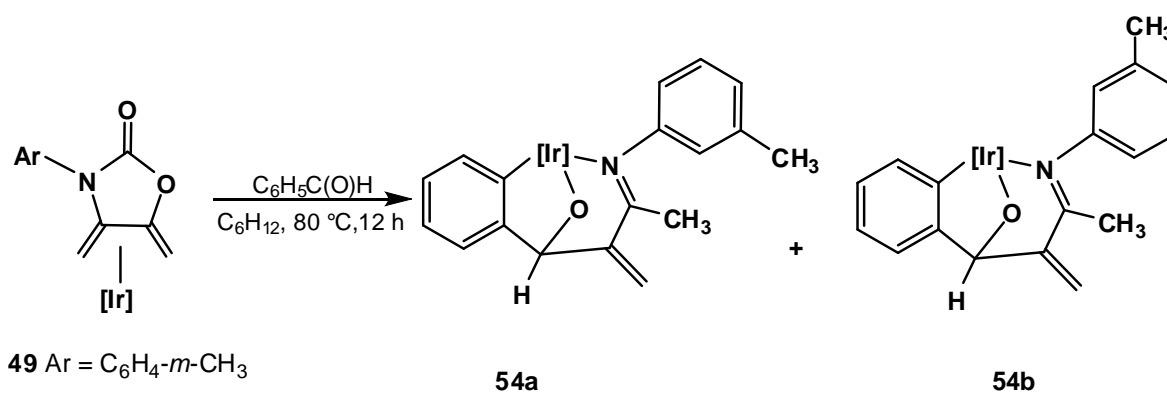
El efecto estérico del ligante arilo en posición *trans* a uno de los anillos del pirazol se refleja en la distancia de enlace Ir-N(1) de  $2.167(2)$  Å la cual es mayor que la distancia de los enlaces Ir-N(3) e Ir-N(5) con valores de  $2.076(2)$  y  $2.061(2)$  Å, respectivamente.



**Figura 22.** Representación ORTEP del isómero **53b** (*Z,Z*) (elipsoides con el 50% de probabilidad).

### 3.1.3 Complejos derivados de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{3-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$ (**49**) y benzaldehído.

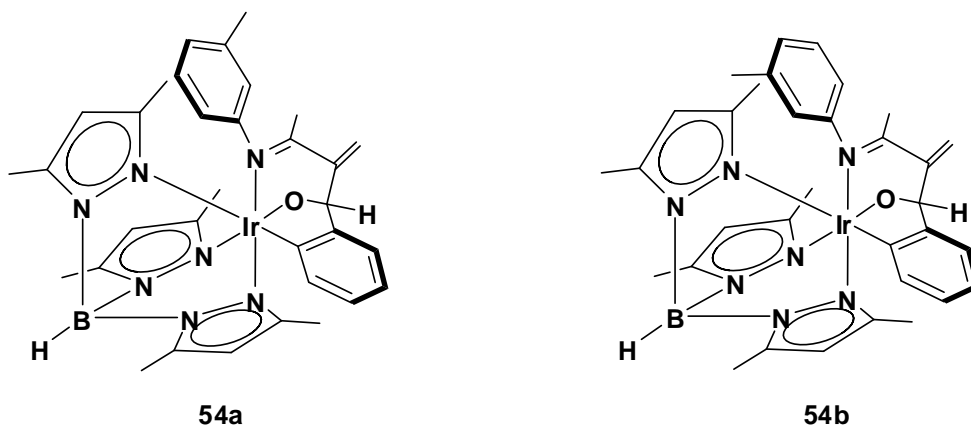
Como parte del estudio de reactividad de los derivados  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-1,4-dieno})]$ , se realizó la reacción entre el complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{3-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)-\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**49**) y benzaldehído, para dar la formación de los derivados bicíclicos **54a** y **54b** (Esquema 13) con un 22% de rendimiento en mezcla. Estos dos complejos se intentaron separar por cromatografía en sílica gel, pero los resultados fueron infructuosos, ya que presentan un Rf muy parecido entre ellos.



**Esquema 13.** Formación de los complejos **54a** y **54b**.

Los datos de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente mostraron la presencia de diferentes señales para el anillo unido al N, indicando que la rotación del enlace N-Ar está restringida. Este hecho pone de manifiesto la observación de los derivados **54a** y **54b**, como una consecuencia de la disposición próxima del grupo  $\text{CH}_3$  con respecto al ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  (Figura 23), lo que impide la rotación y, al mismo tiempo, la complejidad de sus espectros.

Estudios de RMN a temperatura variable (de 25 a 70 °C) mostraron que no existe un intercambio entre los dos isómeros y la proporción relativa entre ambos es de 2:1, lo que implica que una especie es predominante en este intervalo de temperaturas (**54a**). Por lo tanto, la formación de ambos isómeros no se debe a procesos fluxionales, este comportamiento ya es conocido para otro tipo de sistemas los cuales serán presentados al final de este apartado.



**Figura 23.** Estructura de los isómeros **54a** y **54b**.

La ortometalación del anillo bencénico para el isómero mayoritario **54a** se pone de manifiesto por la presencia de sólo cuatro señales en RMN  $^1\text{H}$  (Figura 24) correspondientes a los protones aromáticos que aparecen como dos señales simples y una múltiple en 6.98 (Hh), 6.89 (Hf-Hg) y 6.36 (He) ppm que se asigna al fragmento (Ir-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). Las señales para los protones del fragmento N-Ar aparecen en 7.24 (Hd), 6.83 ppm ( $^1J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, Hb), 6.75 (Hc) y 5.66 (Ha) ppm (véase parte experimental). En el intervalo de 5.90-5.30 ppm se observan las tres señales simples de los grupos CH de los anillos de pirazol, mientras que, en 2.50-1.36 ppm se asignan las señales correspondientes a los metilos.

Con respecto a los protones del metalaciclo, las señales simples en 6.14 y 5.93 ppm se asignaron al grupo =CH<sub>2</sub> exocíclico. La señal simple en 5.23 ppm correspondió al protón del fragmento O-CH. Así mismo los grupos metilo del fragmento imino y del anillo aromático se observaron a 2.12 y 1.43 ppm, respectivamente.

La asignación inequívoca en  $^{13}\text{C}$  (Figura 25) se llevó a cabo a partir del experimento de correlación HMBC. Se asignaron los carbonos que corresponden al anillo aromático ortometalado en 139.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 157.6$  Hz, Cg), 125.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 163.7$  Hz, Ch), 124.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 154.5$  Hz, Ce) y 122.6 ppm ( $^1J_{\text{CH}} = 157.6$  Hz, Cf). Los carbonos del sustituyente arilo provenientes de la oxazolidinona se asignaron a las señales en 127.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 159.9$  Hz, Cc), 126.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 159.9$  Hz, Cb), 124.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.3$  Hz, Ca) y 118.5 ppm ( $^1J_{\text{CH}} = 153.0$  Hz, Cd).

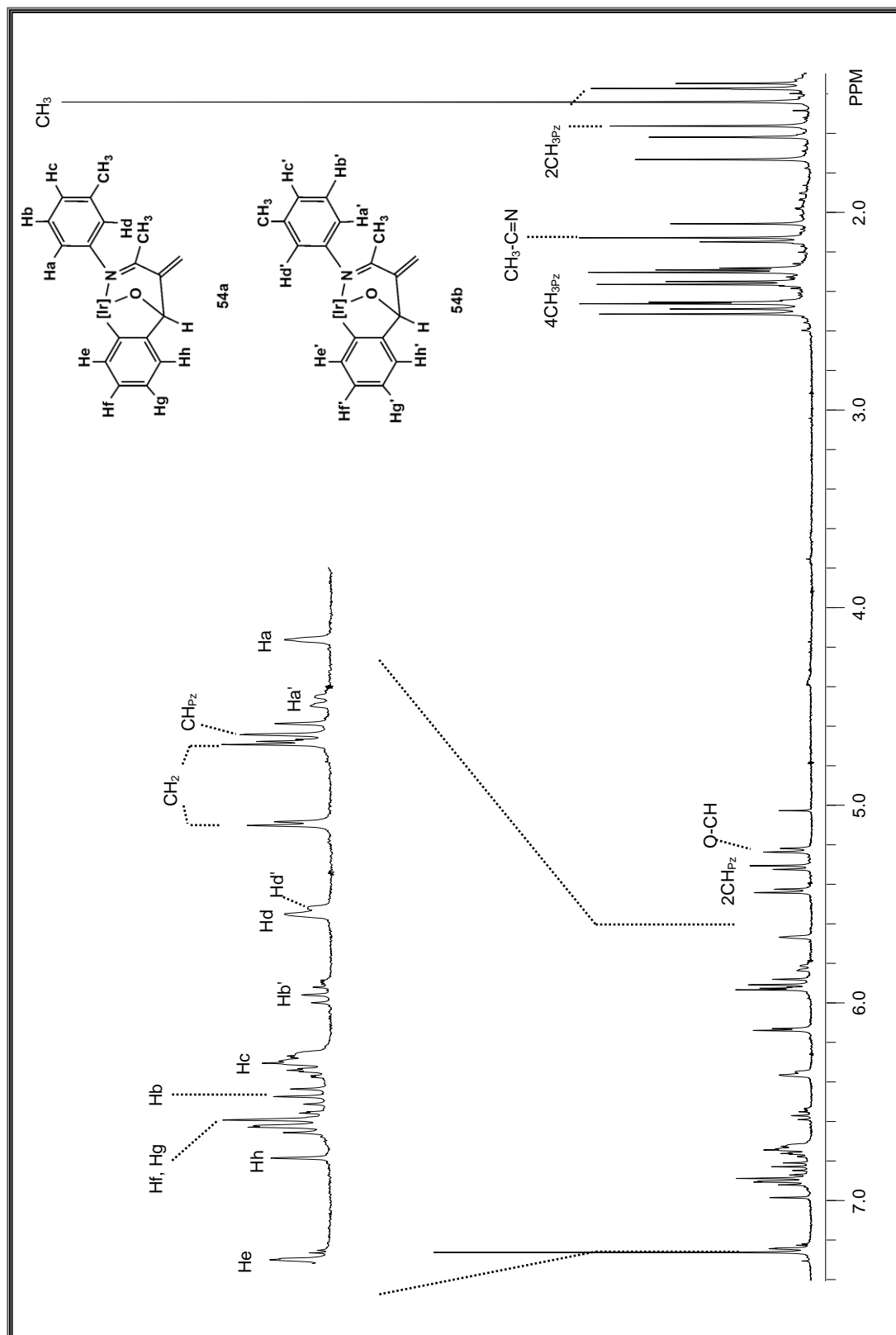
Los carbonos cuaternarios se asignaron con ayuda del experimento de correlación HMBC (Figura 28). Las señales en 107.9, 107.6 y 106.0 ppm se asignaron a los carbonos

de  $\text{CH}_{\text{pz}}$ , ya que muestran correlación a tres enlaces con las señales en 2.50, 2.45, 2.35, 2.29, 1.55 y 1.36 ppm debido a los protones de los  $\text{CH}_3$  de los anillos de pirazol.

Por otro lado, las señales localizadas entre 152.1 y 143.0 ppm corresponden a los carbonos cuaternarios de los anillos de pirazol, pues correlacionan con las señales de los protones de los  $\text{CH}_3$  de pirazol a dos enlaces.

Otras señales observadas en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  son: en 174.6 ppm la señal que corresponde al carbono del grupo  $\text{C}=\text{N}$  (imino), en 160.7 ppm la señal correspondiente al carbono cuaternario del anillo aromático coordinado al átomo de iridio y en 141.5 ppm se asignó la señal del fragmento  $\text{CC}(\text{H})\text{O}$ . El carbono metilénico se evidenció a 121.5 ppm ( $^1J_{\text{CH}} = 158.4$  Hz) y las señales en 89.0 ppm, 30.6 y 23.4 ppm se asignaron a los átomos de carbono de los grupos  $\text{O}-\text{CH}$ ,  $\text{Ar}-\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$ , respectivamente.





**Figura 24.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la mezcla de **54a** y **54b** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).

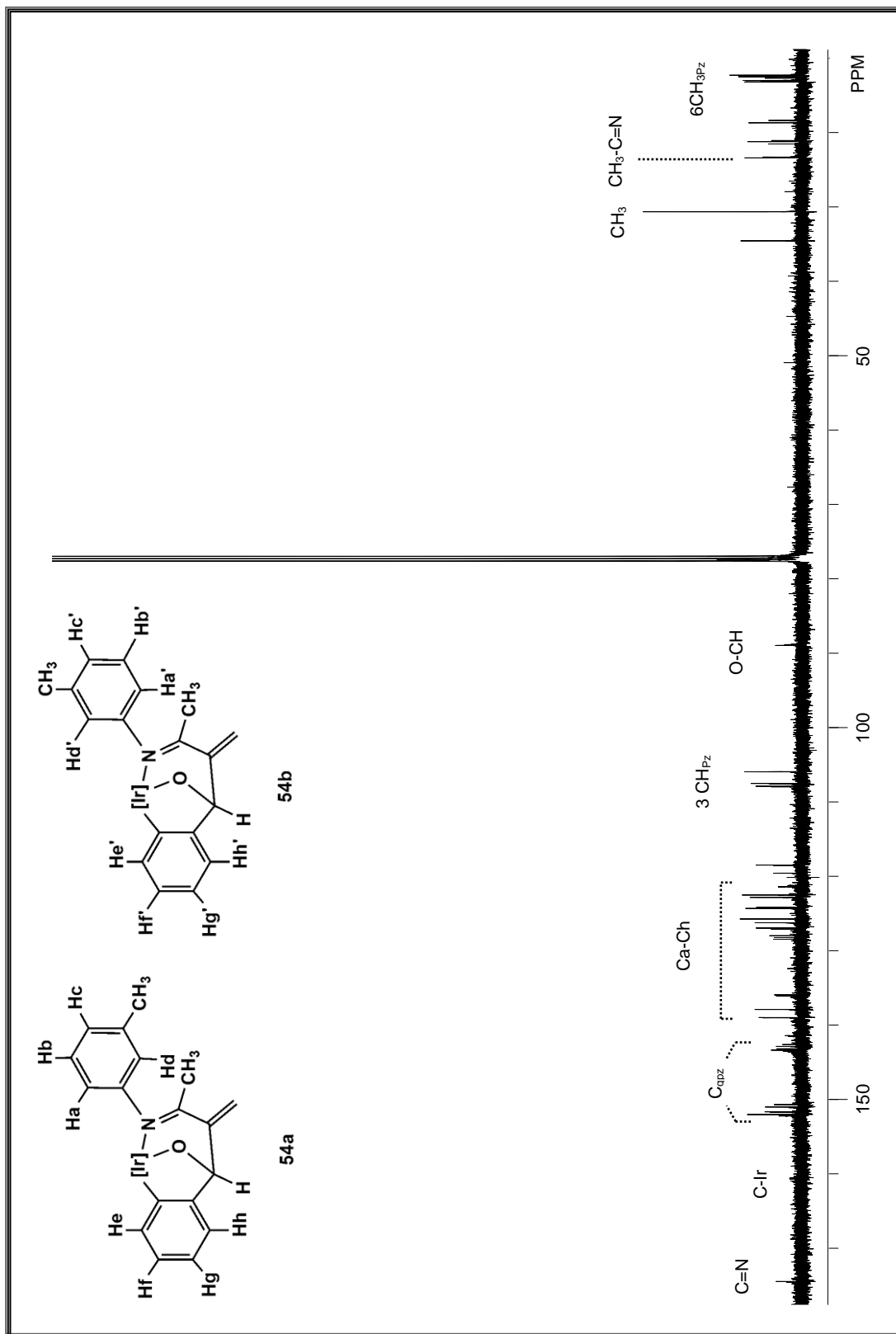
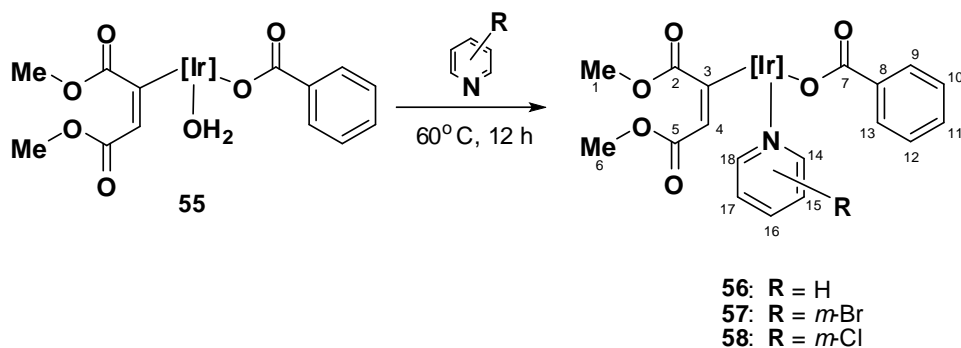


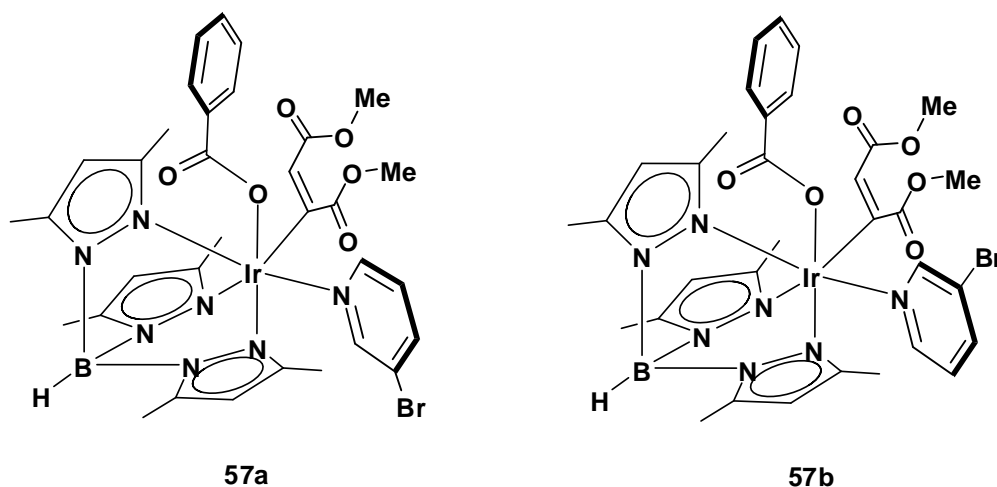
Figura 25. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para **54a** y **54b** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).

Con base en estos resultados, se llevó a cabo un estudio adicional con un sistema que proviene de la activación del complejo **55** derivado de un ácido carboxílico con piridina, tal y como se muestra en el Esquema 14. Estos complejos de fórmula general  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{R})(\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**57**: *m*-Br; **58**: *m*-Cl), han mostrado un comportamiento análogo a los complejos **57a** y **57b** provenientes de la activación de las *exo*-2-oxazolidinonas y benzaldehído.



**Esquema 14.** Síntesis de los derivados **56-58**.

En este caso, el sustituyente en la posición *m* del anillo aromático podría tener aparentes equilibrios fluxionales entorno al enlace Ir-Py, tal y como se muestra en la Figura 26. Para descartar esta posibilidad, se realizó la optimización geométrica y el estudio teórico DFT de las barreras rotacionales de **57a** empleando el plano O-Ir-N<sub>Py</sub>-C<sub>Py</sub> para generar los atropisómeros correspondientes con gradientes de 20°.



**Figura 26.** Estructuras de los atropisómeros **57a** y **57b**.

El análisis de energía potencial de superficie (PES) mostró una diferencia de 0.5 kcal mol<sup>-1</sup> entre los dos atropoisómeros de más baja energía. El atropoisómero más estable (estructura **IV**, Figura 27) fue encontrado a 340°, en donde el átomo de bromo del anillo piridínico está localizado cerca del grupo benzoato. El segundo atropoisómero (estructura **II**, Figura 27) fue encontrado a un ángulo de 160°, en este caso el bromo está en posición opuesta al grupo benzoato. Los otros dos conformeros de más alta energía (**I** y **III**) se aprecian a 40 y 240°, respectivamente.

Los rotámeros más estables etiquetados como **II** y **IV** tienen una barrera energética de 13.8 kcal mol<sup>-1</sup>, lo cual indica que la interconversión entre ambos es considerablemente difícil, debido al impedimento estérico existente entre el anillo de piridina y los ligantes cercanos a ésta. Esto coincide con las observaciones en los experimentos de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable, deduciendo que ambas especies deben formarse de manera independiente destacando que el conformero mayoritario es el que corresponde a la estructura **IV** (**57b**). Se espera que este comportamiento también aplique para los atropoisómeros clorados **58a** y **58b**.

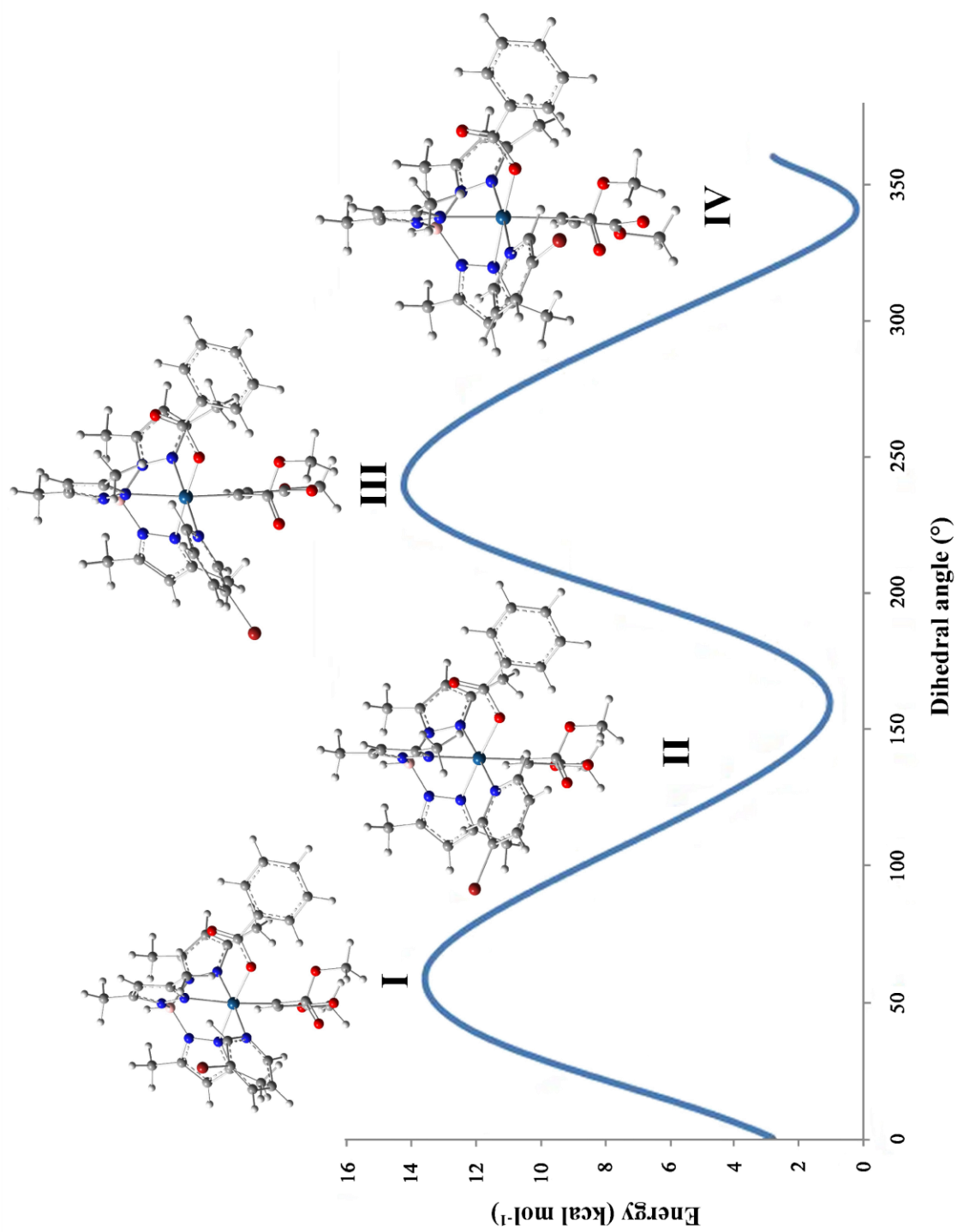
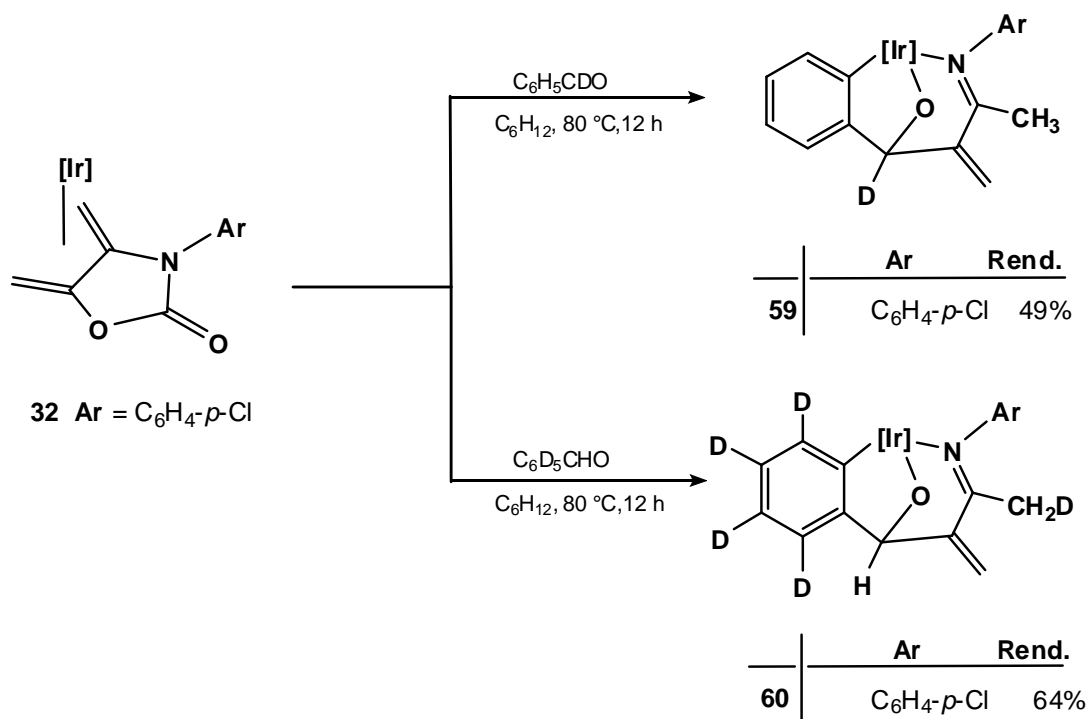


Figura 27. Perfil energético de los rotámeros I-IV.

## 3.2 CAPÍTULO 2

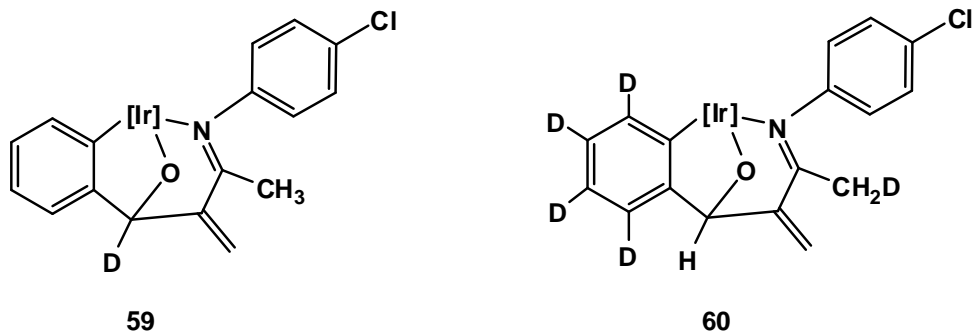
3.2.1 Análisis del mecanismo de reacción para la formación de los derivados de Ir(III) mediante marcajes isotópicos empleando  $C_6H_5CDO$  y  $C_6D_5CHO$ .

Dada la importancia de la ruta mecanística involucrada en el proceso de activación de los dienos exocíclicos, se realizaron marcajes isotópicos en los biciclos de Ir(III) mediante el uso de agentes deuterados  $C_6H_5CDO$  y  $C_6D_5CHO$ . Estos complejos fueron sintetizados a partir de la reacción entre el complejo  $[Tp^{Me_2}Ir(CH_2=C(N(4-ClC_6H_4)-C(O)O)C=CH_2)]$  (**32**) y un exceso del aldehído correspondiente (Esquema 15).



Esquema 15. Marcajes isotópicos en los derivados **59** y **60**.

Los datos espectroscópicos de estos derivados están de acuerdo con las estructuras esperadas. En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de deuteración observados por RMN  $^1H$  para cada uno de los complejos marcados, el cual fue determinado mediante la magnitud de las integrales.



**Tabla 2.** Porcentajes de deuteración en los complejos de Ir (III) (**59** y **60**).

Complejo	% D	
	CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> D	[Ir]-O-CH/[Ir]-O-CD
<b>59</b>	93/7	0/100
<b>60</b>	64/36	96/4

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos **34** (no deuterado), **59** y **60**, muestran las señales típicas de los protones correspondientes al ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ . Si se compara el espectro de **59** con el del complejo **34**, se puede observar que en este último se halla una señal simple en 5.2 ppm correspondiente al protón del puente  $\text{C}(\text{O})\text{Ir}$ , la cual no es observada en el espectro del complejo deuterado **59**, esto indica que esta posición es la que ha sido deuterada. De igual forma, para **60** se aprecia una disminución considerable en la señal perteneciente al  $\text{CH}_3$  unido al fragmento imino, lo que implica la incorporación de aproximadamente un 36% del D en este grupo funcional (Figura 28).

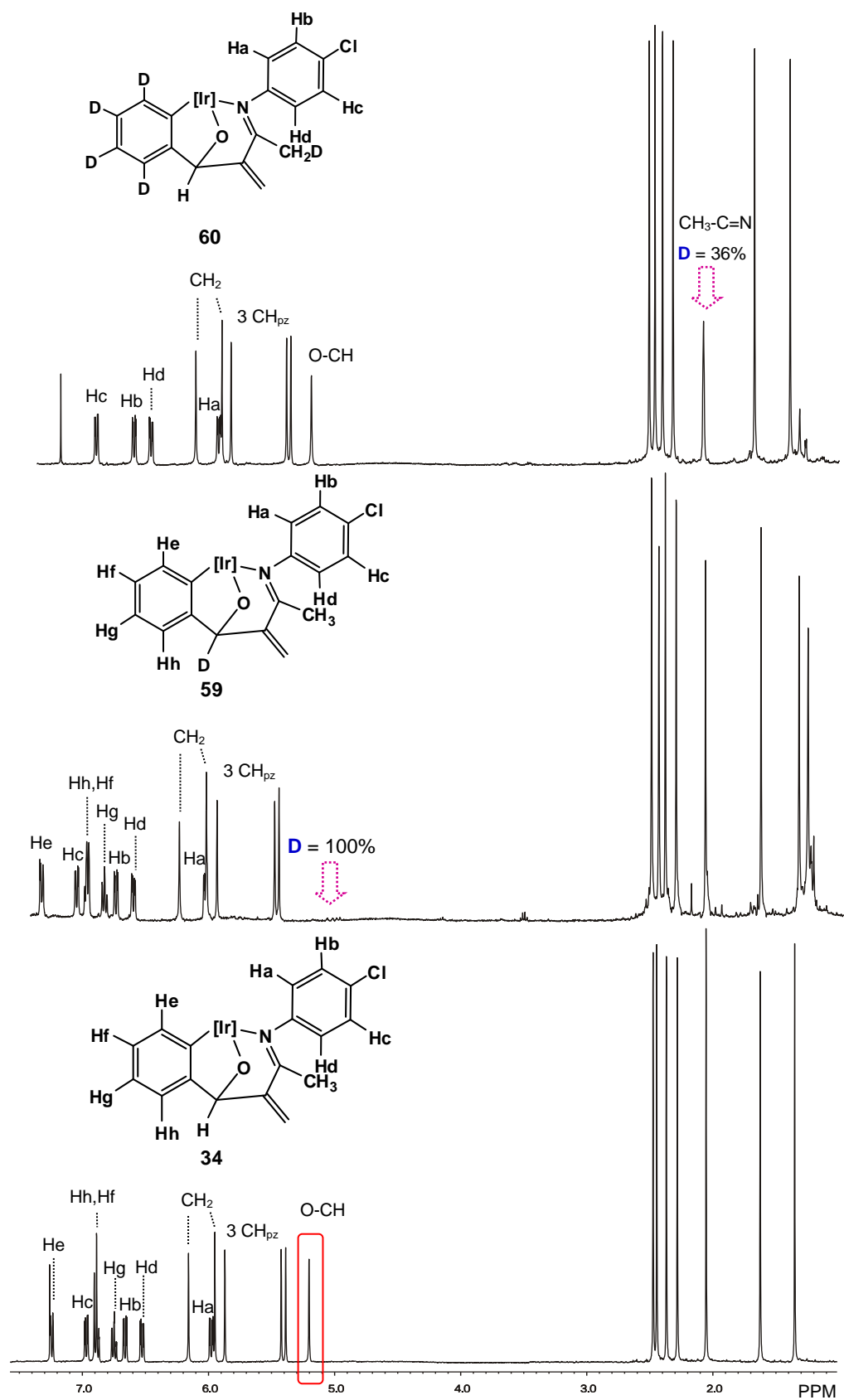


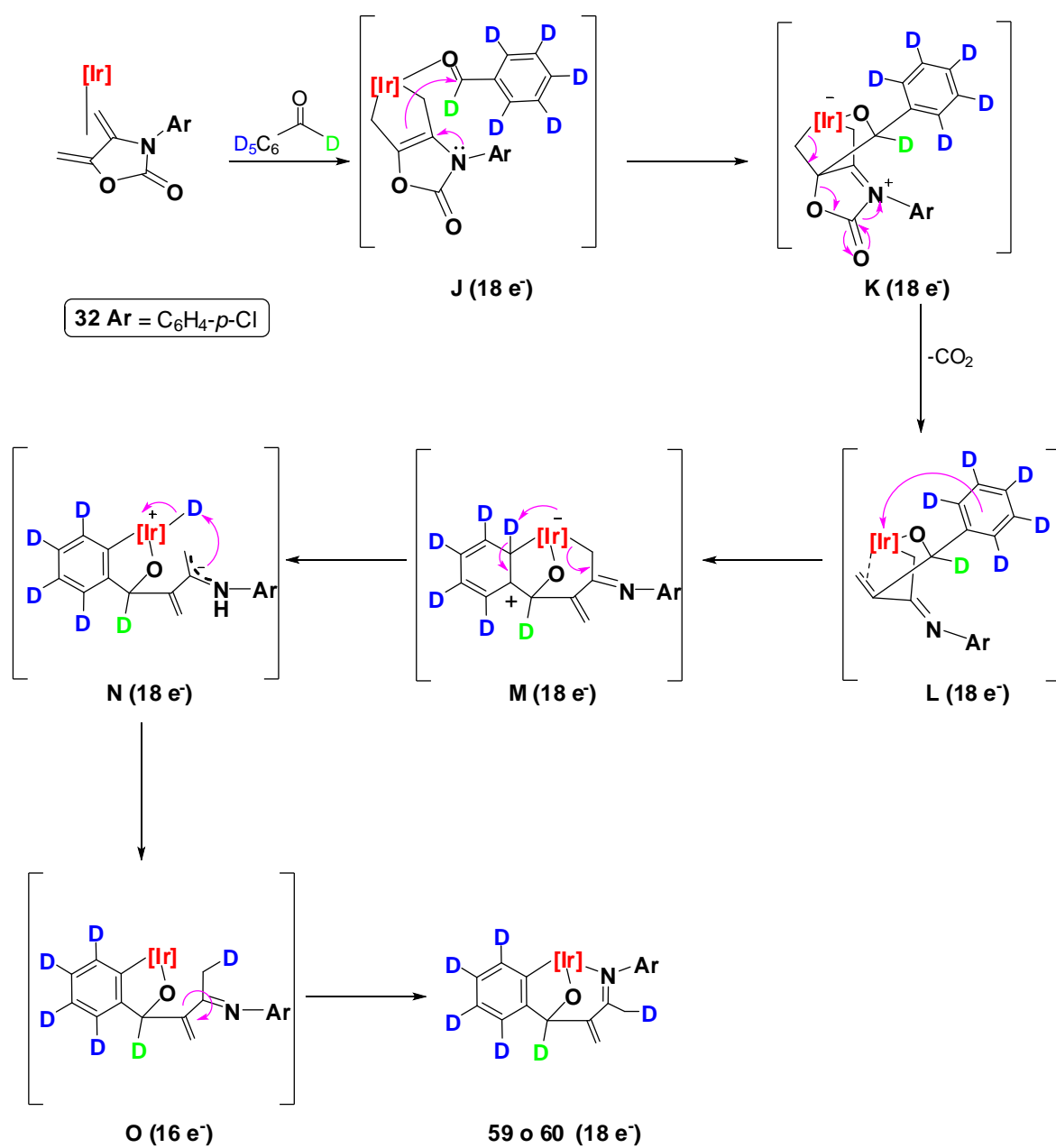
Figura 28. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  para los complejos 34, 59 y 60.



De acuerdo con estos experimentos de marcaje, la formación de los complejos **59** y **60** se puede explicar mediante el mecanismo que se ilustra en el Esquema 16, en el que se han incluido además los resultados de los experimentos realizados usando  $C_6D_5CHO$  como sustrato.

En primera instancia, existe una coordinación  $\eta^1$  por parte del aldehído hacia el complejo **32**, propiciando un cambio en la coordinación del fragmento dieno que va de  $\eta^4$  a  $\eta^1:\eta^1$  butenodiilo (**J**). Posteriormente, esta especie se reacomoda mediante un ataque del enamídico cuaternario al átomo de carbono del grupo formilo, promovido por el par de electrones del átomo de nitrógeno, generándose la especie **K** ( $18e^-$ ). Ésta, por su elevada inestabilidad, sufre la pérdida de  $CO_2$  dando lugar a **L** ( $18e^-$ ), que posteriormente experimenta una ortometalación dando pauta a la formación de la especie **M** ( $18e^-$ ). El exceso de densidad electrónica adquirida por el metal induce la migración del deuterio como hacia éste para generar **N**, con el previo rompimiento del enlace Ir-C, formando un azaenolato o iminoenolato. La captura del deuterio por este último conduce a la formación de la especie insaturada **O**. Esta última se estabiliza por coordinación del par de electrones del grupo imino al metal, dando origen a los complejos **59** o **60**.

La formación de los complejos **59** y **60** parece ser que transcurre entonces a través de una serie de intermediarios entre los cuales destaca un aducto  $\eta^1$ -aldehído, cuya transformación involucra un acoplamiento del átomo de carbono del carbonilo del aldehído, posterior descarboxilación y por último un proceso de ortometalación del grupo arilo proveniente del mismo aldehído.



Esquema 16. Ruta mecanística, basada en los marcajes isotópicos de **59** y **60**.

### 3.2.2 Síntesis de los primeros intermediarios de reacción: aducto $\eta^1$ -aldehído (61) e hidroxicarbeno (62).

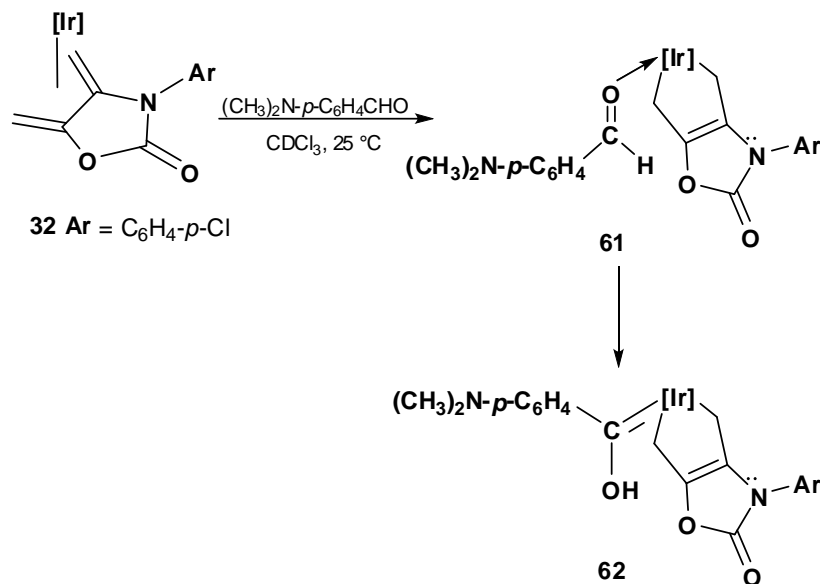
Con el fin de evaluar la demanda electrónica de los sustituyentes en el anillo aromático del aldehído en el proceso de formación de complejos de tipo **59** y **60**, e intentar el aislamiento de alguno de los intermediarios propuestos en el mecanismo ilustrado en el Esquema 16, se llevó a cabo la reacción de **32** con el 4-dimetilaminobenzaldehído (Esquema 17).

Así, cuando el complejo **32** se hace reaccionar en presencia de  $(\text{CH}_3)_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_5$  CHO (1:10) en ciclohexano a 25 °C se obtiene el complejo **61**, que podría ser denominado como el primer intermediario de reacción (un aducto de aldehído  $\eta^1\text{-OC(H)R-Ir}$ , R=  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-N(CH}_3)_2$ ). Para conocer más detalles acerca de la reacción, se llevó a cabo un seguimiento mediante RMN de  $^1\text{H}$  a diferentes temperaturas en  $\text{CDCl}_3$ .

El primer intermediario se caracterizó por un singulete correspondiente al grupo carbonilo del aldehído en la región de 9 ppm en  $^1\text{H}$  y en 197.7 ppm en  $^{13}\text{C}$ . Es importante señalar que es posible que dicho intermediario evolucione rápidamente al hidroxicarbeno **62**, el cual fue observado a frecuencias altas en  $^1\text{H}$  (11.45 ppm) y cuyo átomo carbénico origina una señal a 235.9 ppm en  $^{13}\text{C}$ . Los datos de resonancia encontrados para estas dos especies están de acuerdo con las estructuras propuestas para los mismos en el Esquema 17, por analogía con otras especies preparadas previamente en la bibliografía.<sup>40</sup>

---

<sup>40</sup> O'Connor J. M.; Pu, L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6232.



**Esquema 17.** Generación de los aductos **61** y **62**.

Los datos analíticos y espectroscópicos indican que el complejo **61** es un aducto de aldehído, en el que el átomo de H del fragmento  $\text{-CHO}$  ha emigrado al átomo de oxígeno, dando lugar a un ligante hidroxycarbena de la subclase de tipo Fischer<sup>41</sup> **62** que se postula como una especie intermedia en la reacción de Fisher-Tropsch.<sup>42</sup> Existen dos aspectos de interés en esta transformación que deben destacarse: en primer lugar, la transposición del aducto  $\eta^1$ -aldehído, considerado como un hecho poco frecuente. El segundo aspecto consiste en el modo de coordinación  $\eta^1:\eta^1$  del ligante dieno. Estas especies también denominadas metalaciclopenten-3-enos, se han postulado en numerosas ocasiones como intermediarios de reacción o de procesos dinámicos de los complejos  $\eta^4$ -butadienos, aunque existen muy pocos ejemplos de este tipo de enlace en metales de transición.<sup>4</sup> Sin embargo, los pocos compuestos con un ligante de tipo  $\eta^1:\eta^1$ -butenodiilo descritos no se han preparado, en ningún caso, a partir de un complejo  $\eta^4$  y una base de Lewis,<sup>43</sup> y con pocas

<sup>41</sup> (a) Gallop, M. A.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121. (b) Casey, C.P.; Audett, J. D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 339. (c) Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Hayashi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4189 (d) Gerish, M.; Bruhn, C.; Vyater, A.; Davies, J. A.; Steinborn, D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3101.

<sup>42</sup> Maitlis, P.M.; Long, H. C.; Quyoum, R.; Turner, M. L.; Wang, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1.

<sup>43</sup> Algunos ejemplos de adiciones de bases de Lewis L a complejos de 14 y de 16  $e^-$  se pueden encontrar en los siguientes trabajos: (a) Blenkens, J.; Hessen, B.; Van Bolhouis, F.; Wagner, A. J.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 459. (b) Hessen, B.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 135. (c) Beatty, R. P.; Datta, S.; Wreford, S. S. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3139. En ningún caso se modifica sustancialmente la coordinación  $\eta^4$  del dieno. Cuando  $L = \text{CO}$ , se ha observado la inserción del monóxido de carbono en el enlace M-butadieno: (d) Hessen, B.; Blenkens, J.; Teuben, J. H.; Helgesson, G.; Jagner, S. *Organometallics* **1989**, *8*, 2809.

excepciones, que corresponden a los metales electrófilos de los primeros grupos de las series de transición. Una interacción de esta clase, origina generalmente la salida del ligante dieno, sin que varíe el estado de oxidación del metal.<sup>43</sup>

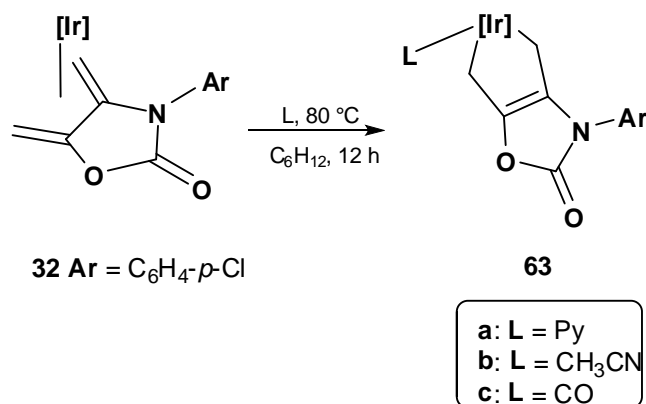
Como se ha indicado en el párrafo anterior, los aductos de aldehído evolucionan rápidamente a 25 °C y originan un segundo tipo de especie de existencia igualmente efímera. Aunque se conocen algunos compuestos de metales de transición que contienen un ligante hidroxycarbeno,<sup>42</sup> por lo general son compuestos poco estables y su producción por transposición de un aldehído no tiene precedentes en la bibliografía. La reacción contraria, es decir, la descomposición de hidroxycarbenos metálicos con liberación de una molécula de aldehído es, sin embargo, bien conocida.<sup>44</sup> Los esfuerzos por aislar los intermediarios descritos anteriormente mediante cromatografía en columna resultaron infructuosos, por lo que se buscó la manera de demostrar que dichas especies existen. Para tal fin, se analizó el comportamiento químico de los dieno complejos hacia bases de Lewis (tanto duras como blandas), observando que este tipo de reacciones produce la formación de los derivados  $\eta^1:\eta^1$ -enodiilo **63**, tal y como se discutirá a continuación.

### 3.2.3 Formación de aductos que contienen ligantes del tipo $\eta^1:\eta^1$ -butenodiilo.

Como se indicó en el apartado anterior, la reacción del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) con  $(\text{CH}_3)_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  suministra aductos efímeros en donde el modo de coordinación del ligante hidrocarbonado cambia desde  $\eta^4$  a  $\eta^1:\eta^1$  (Esquema 18). Sin embargo, al emplear bases de Lewis se genera este aducto de manera general. Como base blanda, se utilizó CO (complejo **63c**), y como bases duras, figuran  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  y  $\text{CH}_3\text{CN}$  (derivados **63a** y **63b**). Bajo condiciones apropiadas, la formación de estos derivados es cuantitativa. En presencia de un exceso de reactivo, la formación de la mayoría de los aductos **63** es completa en cuestión de horas a 80 °C. Sin embargo, con  $\text{CH}_3\text{CN}$  la reacción es más lenta, requiriendo un tiempo aproximado de 12 h para formar el aducto a esa temperatura. Probablemente la velocidad de reacción sigue el orden de reactividad  $\text{CO} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{CH}_3\text{CN} > \text{ArCHO}$ , de acuerdo con datos cinéticos estudiados con anterioridad.<sup>24</sup> Por otro lado, estos aductos poseen alta estabilidad, ya que

<sup>44</sup> Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1.

todos los complejos se recuperan inalterados al calentarlos a 120 °C. Con lo anterior, se propone que el desplazamiento de estas bases de Lewis requiere un intervalo de tiempo mayor o la presencia de otro sustrato que eleve la reactividad de los complejos **63a-63c**.



**Esquema 18.** Síntesis de los aductos  $\eta^1:\eta^1$ - enodiilo.

A la vista de estos resultados, parece obvio que el anillo de oxazolidinona puede sufrir el proceso de descarboxilación cuando se lleva a cabo la formación de una especie de elevada estabilidad. Esto debe ocurrir después de la coordinación del centro metálico con el carbonilo del aldehído, en el proceso global de la formación de los biciclos de Ir(III), pues el aducto  $\eta^1:\eta^1$ - enodiilo podría desestabilizarse y se induciría la pérdida de CO<sub>2</sub>. La coordinación  $\eta^2:\sigma^2$  fue corroborada a partir del análisis realizado mediante RMN. En el espectro de <sup>13</sup>C de **63a** (Figura 30), los grupos CH<sub>2</sub> dan origen a señales en -13.09 ppm y en -15.43 ppm, como consecuencia de la coordinación de éstos hacia el centro metálico. El valor de la constante de acoplamiento (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129.0 Hz) encontrado para el enlace C-H coincide con la hibridación sp<sup>3</sup> de estos átomos de carbono. Estos datos son similares a los reportados para los fragmentos Tp<sup>Me2</sup>Ir(III)-alquilo.<sup>19</sup> Por su parte, en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, los protones metilénicos fueron identificados como un sistema AB a 3.12 (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.8 Hz, Hb), 3.04 (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.4 Hz, Hd) y 2.54 (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14.8 Hz, Ha) (Figura 29). Todas estas asignaciones fueron llevadas a cabo con la ayuda de los experimentos HMQC y HMBC.

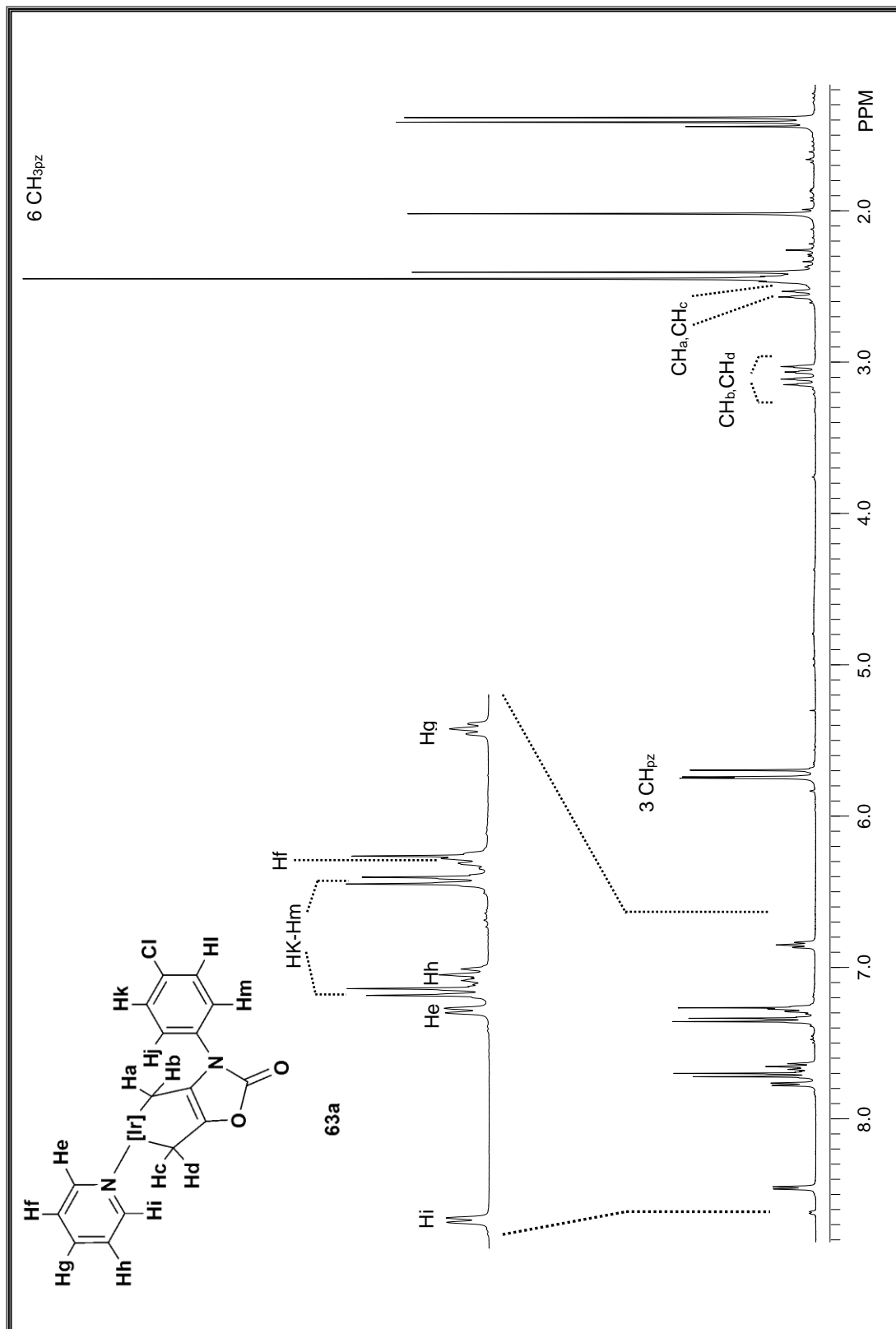
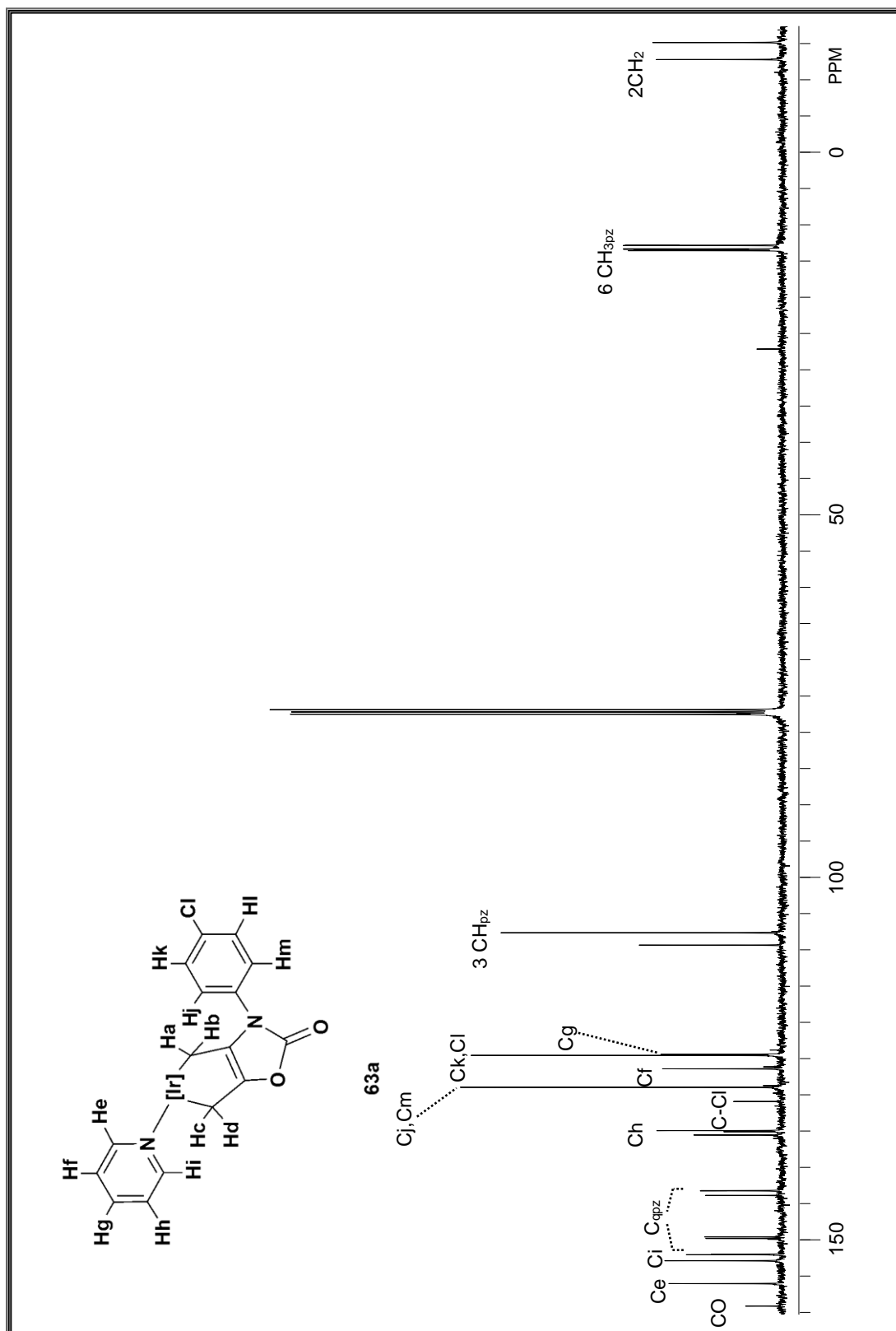


Figura 29. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **63a** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 400MHz).



**Figura 30.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del compuesto **63a** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).

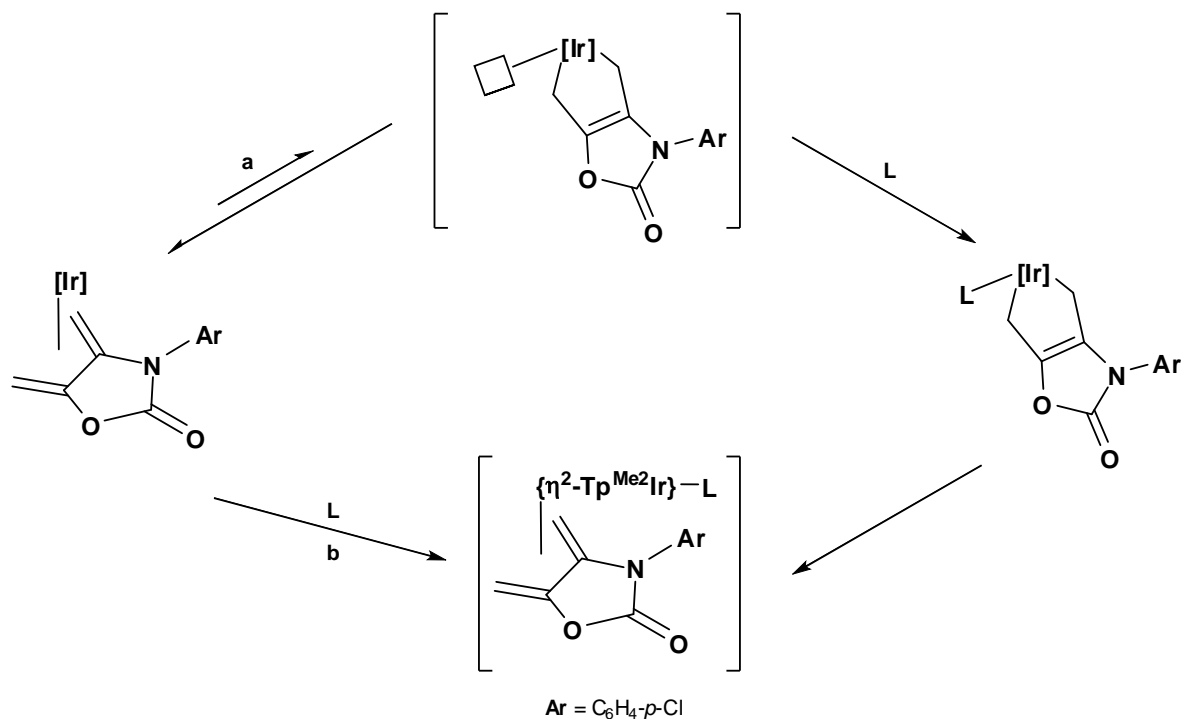


Se pueden considerar en principio dos caminos de reacción diferentes para la transformación de los complejos de Ir(I) y  $\eta^4$ -dieno en los correspondientes de Ir(III) y ligante butenodiilo. En el primero de ellos (Esquema 19, ruta **a**) se postula un equilibrio con una especie insaturada de Ir(III) que es atrapada con posterioridad por la base de Lewis. En la segunda alternativa (ruta **b**) se propone un mecanismo de asociación del ligante L que requiere un cambio en el modo de coordinación del  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  desde  $\eta^3$  a  $\eta^2$  (o alternamente, aunque parece menos probable, la descoordinación de uno de los dobles enlaces del dieno). La transformación del ligante diénico original en el  $\eta^1:\eta^1$ -butenodiilo iría acompañada de la restauración de la coordinación trihapto del  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .

Ambas rutas estarían de acuerdo con la observación de la dependencia de la velocidad de la reacción con la concentración de L, pero los datos disponibles no permiten distinguir entre estas propuestas mecanísticas y resultan, hasta cierto punto, contradictorios. La mayor facilidad, por motivos estéricos y electrónicos, con que el complejo **32** del ligante oxazolidinona participa en este tipo de procesos, en comparación con el butadieno [ $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2\text{=CMeCMe=CH}_2)$ ] **21a**, aun menos propenso que el anterior, parecería apoyar la ruta **a**, en la cual el intermedio de Ir(III) se forma sin intervención directa de la base de Lewis y es capturado posteriormente por ésta. Por el contrario, la mayor facilidad de los complejos de Ir(I) para reaccionar con las bases de Lewis blandas que con las duras estaría más de acuerdo con el camino **b**, que por otro lado parece ser el que opera en las reacciones análogas de sustitución del etileno del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  por las bases blandas CO y  $\text{PMe}_3$ . Dado que este último complejo reacciona con las bases duras y con  $\text{SC}_4\text{H}_8$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$  a través de intermediarios insaturados de Ir(III), los cuales son más propensos a reaccionar con acenitrilo que con  $\text{PMe}_3$  o CO, parece lógico pensar que la ruta **b** sería operativa con bases más blandas y la ruta **a** con las duras.<sup>24</sup>

Cualquiera que sea el mecanismo de esta reacción es importante destacar que el estudio de la reactividad del complejo [ $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2\text{=C(N(4-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{-C(O)O)C=CH}_2)$ ] (**32**) frente a las bases de Lewis proporcionó evidencias sobre la viabilidad del proceso de conversión [ $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir(I)}\text{]}\rightarrow\text{[Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir(III)]}$ , infiriendo que los complejos de Ir(III) son termodinámicamente más estables que los de Ir(I) y sus reacciones implican sólo intermediarios de Ir(III) pero no de Ir(I). Los factores que definen este comportamiento podrían estar asociados con la gran estabilidad de la unión Ir(I) con el ligante quelatante

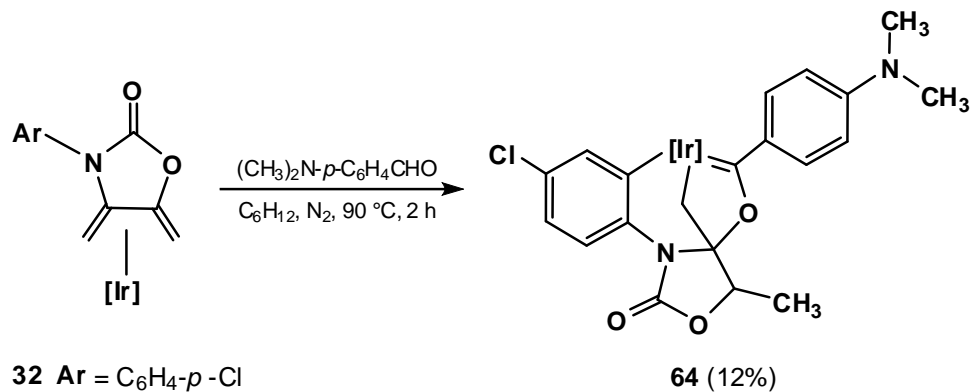
dieno. La mayor estabilidad termodinámica del aducto CO frente al de CH<sub>3</sub>CN es el reflejo de la elevada fuerza del enlace Ir(III)-CO que parece caracterizar a los sistemas organometálicos de Ir(III).



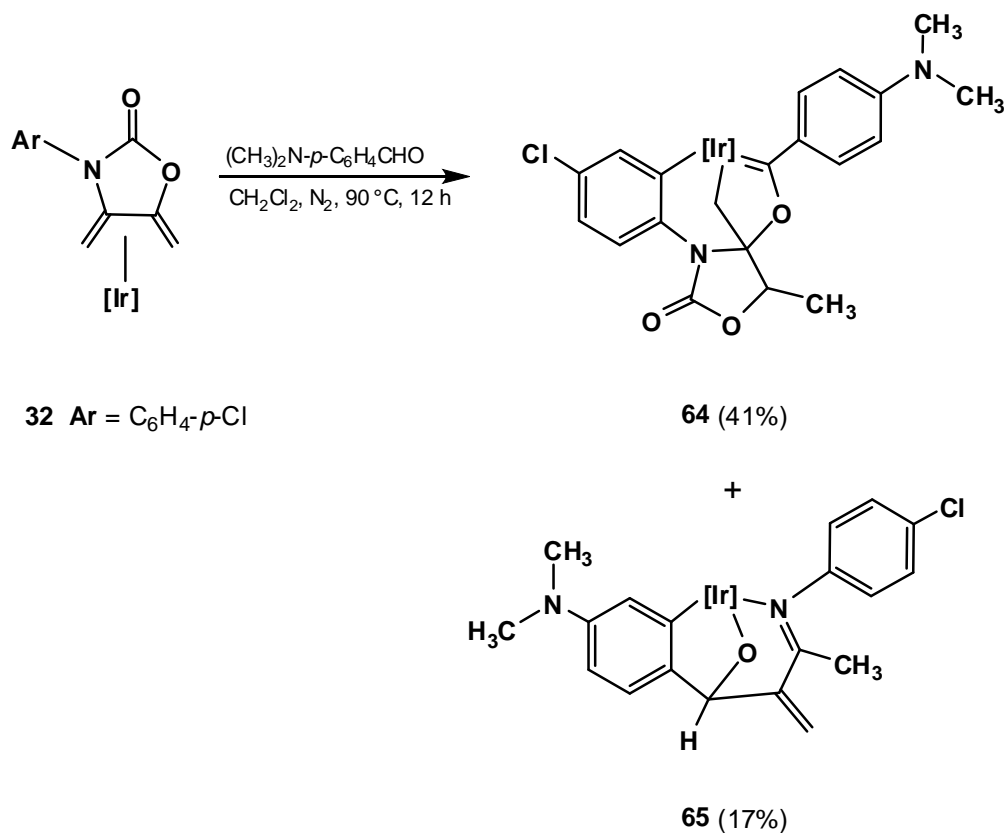
**Esquema 19.** Transformación del complejo de Ir(I) en especies butenodiilo de Ir(III).

### 3.2.4 Generación de un complejo bicíclico de tipo Fischer.

A temperaturas elevadas, se observa la generación de un carbeno de la subclase Fischer, cuyo rendimiento varía según las condiciones de reacción. Todas las reacciones se llevaron a cabo con un exceso (10 equiv.) del aldehído. En la reacción de **32** con (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO en C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (2 h de reacción a 90 °C), se obtiene sólo el complejo **64** con un rendimiento bajo (Esquema 20). Sin embargo, cuando el complejo **32** se hace reaccionar con (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO, en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 90 °C por 12 h, se observó la producción simultánea del carbeno **64** y el biciclo **65** (Esquema 21).

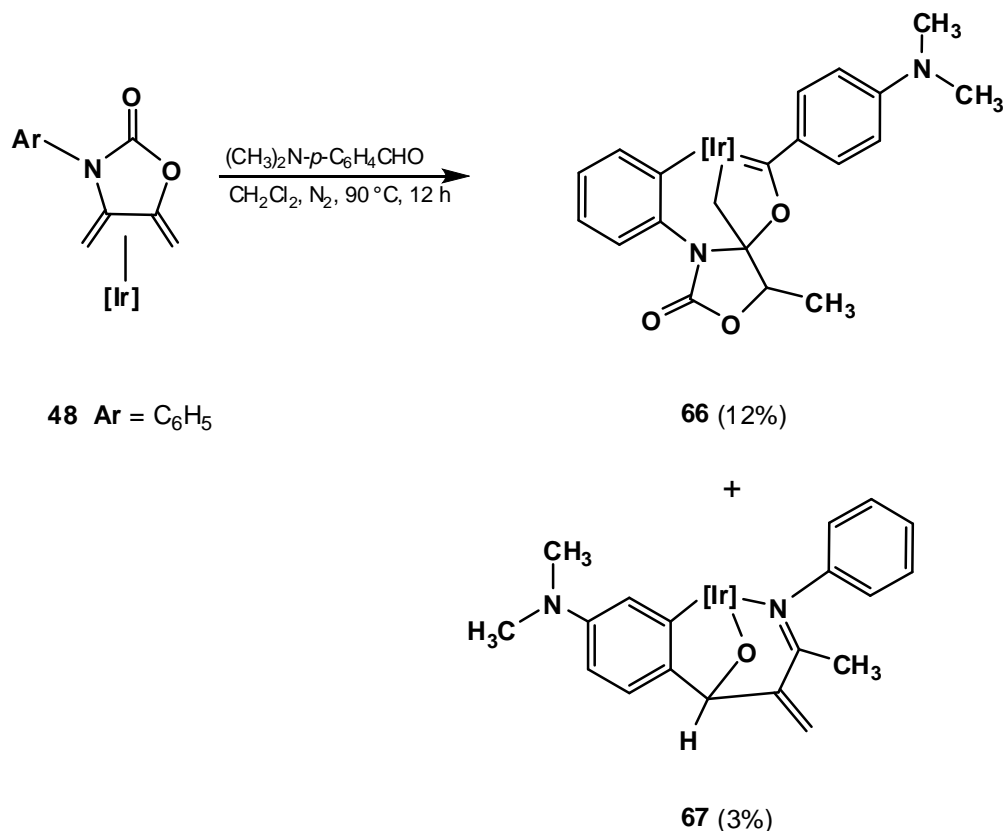


**Esquema 20.** Síntesis del carbeno **64** en C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> a 2h de reacción.



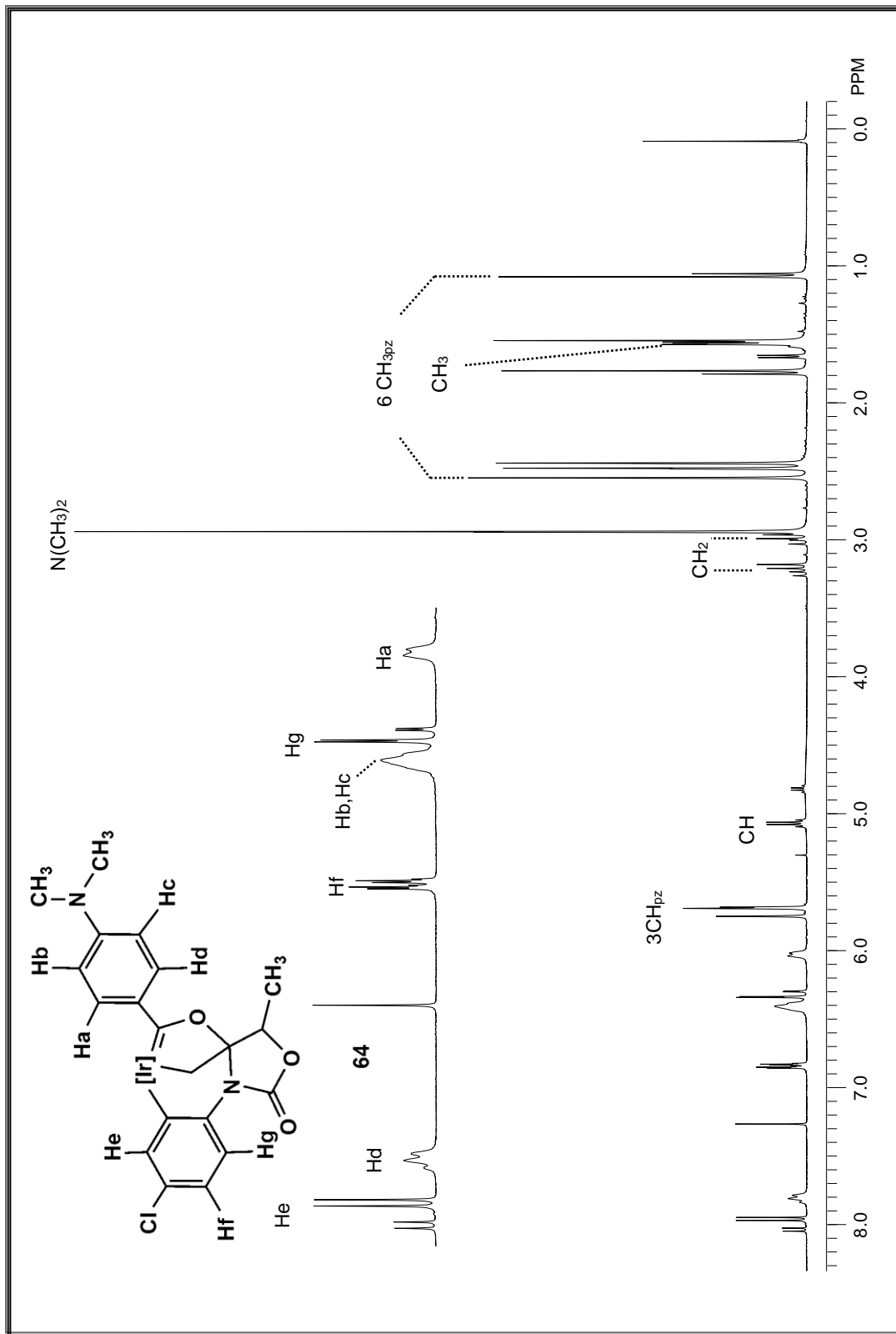
**Esquema 21.** Síntesis de los complejos **64** y **65** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

De forma análoga, la reacción del derivado [Tp<sup>Me2</sup>Ir(CH<sub>2</sub>=C(N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-C(O)O)C=CH<sub>2</sub>)] **44** con (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO permitió sintetizar el carbeno **66** y el biciclo **67** (Esquema 22).

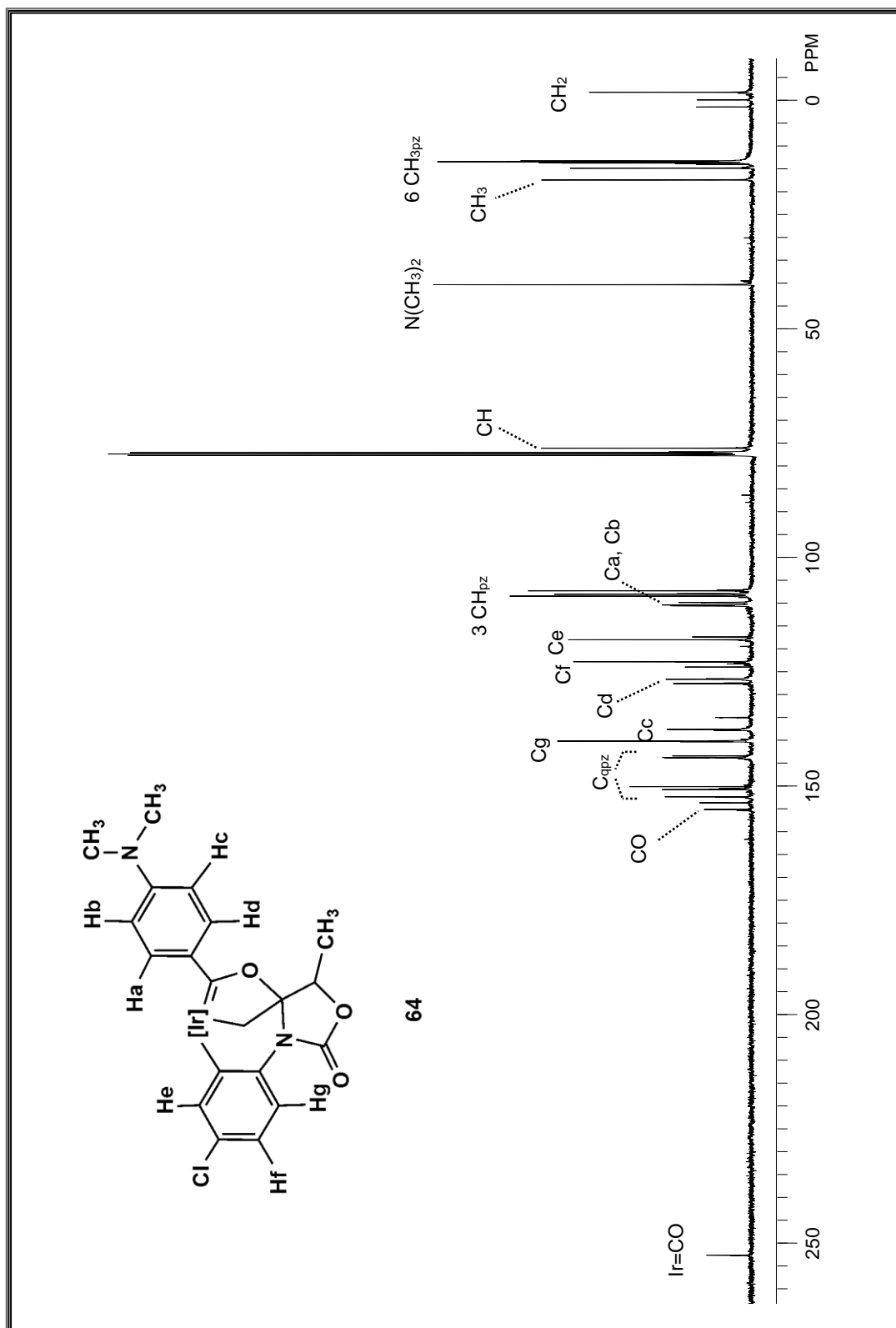


**Esquema 22.** Síntesis del carbeno **66** y el biciclo **67**.

La incorporación de la molécula de aldehído a este carbeno es irreversible, de tal manera que el calentamiento de las disoluciones de los complejos **64** o **66** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, o bien en presencia de una cantidad adicional de (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO, no conduce a la formación de los derivados bicíclicos **65** ó **67**, respectivamente. La formulación de los nuevos complejos carbénicos se basa en un análisis exhaustivo de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (Figuras 31 y 32). Por ejemplo, el complejo **64** muestra una resonancia de <sup>13</sup>C a frecuencias bajas a -2.2 ppm (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 130.5 Hz) atribuible al grupo metileno unido al centro metálico; la señal del carbono carbénico unido a Ir aparece a 252.5 ppm. Como puede observarse, se formaron los dos esteroisómeros en la reacción, aunque existe una notable diferencia en sus proporciones. Es interesante destacar también que, a temperatura ambiente, la rotación alrededor del enlace Ar-C<sub>carbeno</sub> es lenta, en la escala de tiempo del experimento de la resonancia. La asignación de todas las señales para este complejo fue realizada con ayuda de los experimentos HMQC y HMBC (Figuras 33 y 34).



**Figura 31.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz) del compuesto **64**, como mezcla de diastereoisómeros (53:47).



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz) del compuesto **64**, como mezcla de diastereoisómeros (53:47).

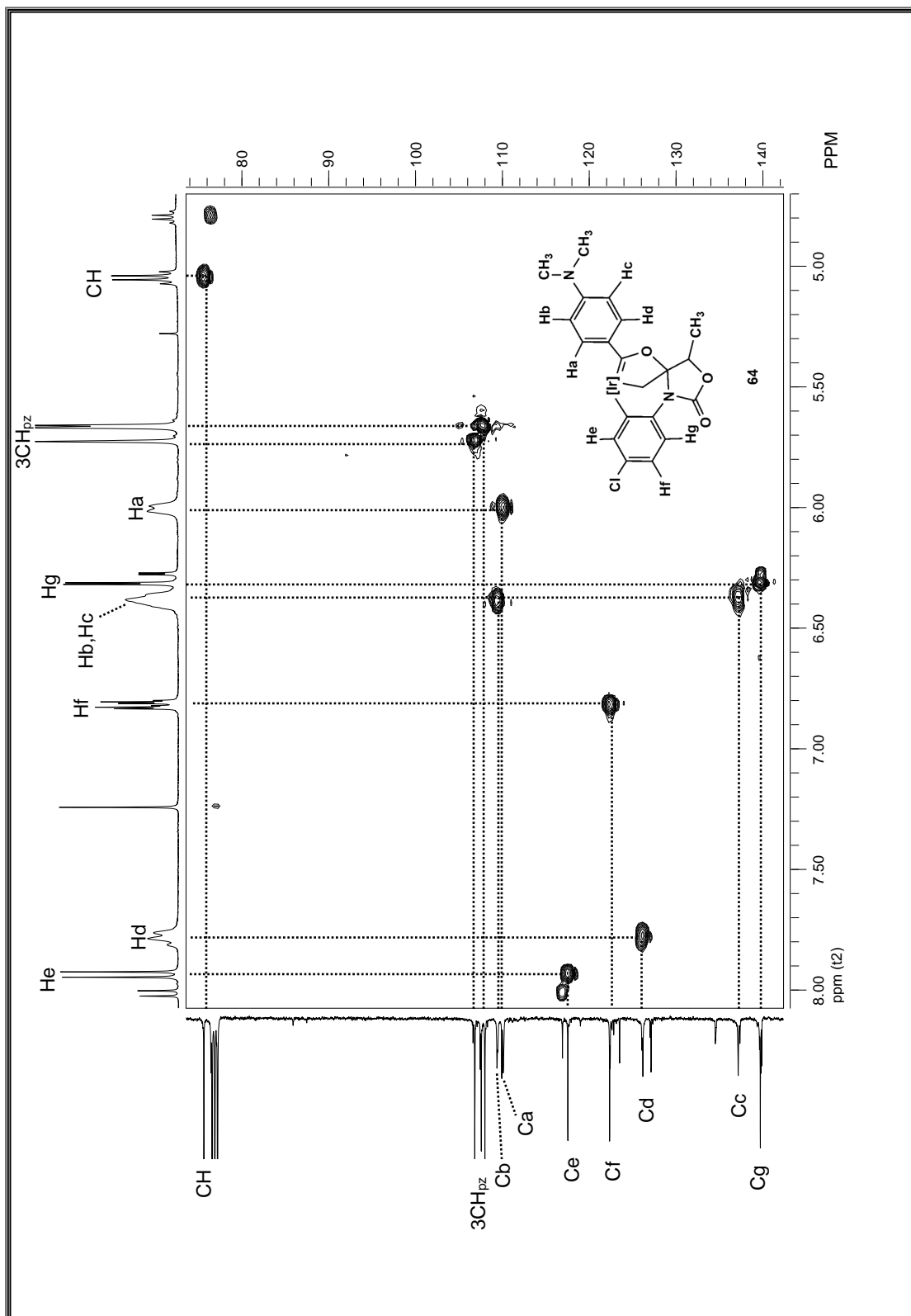
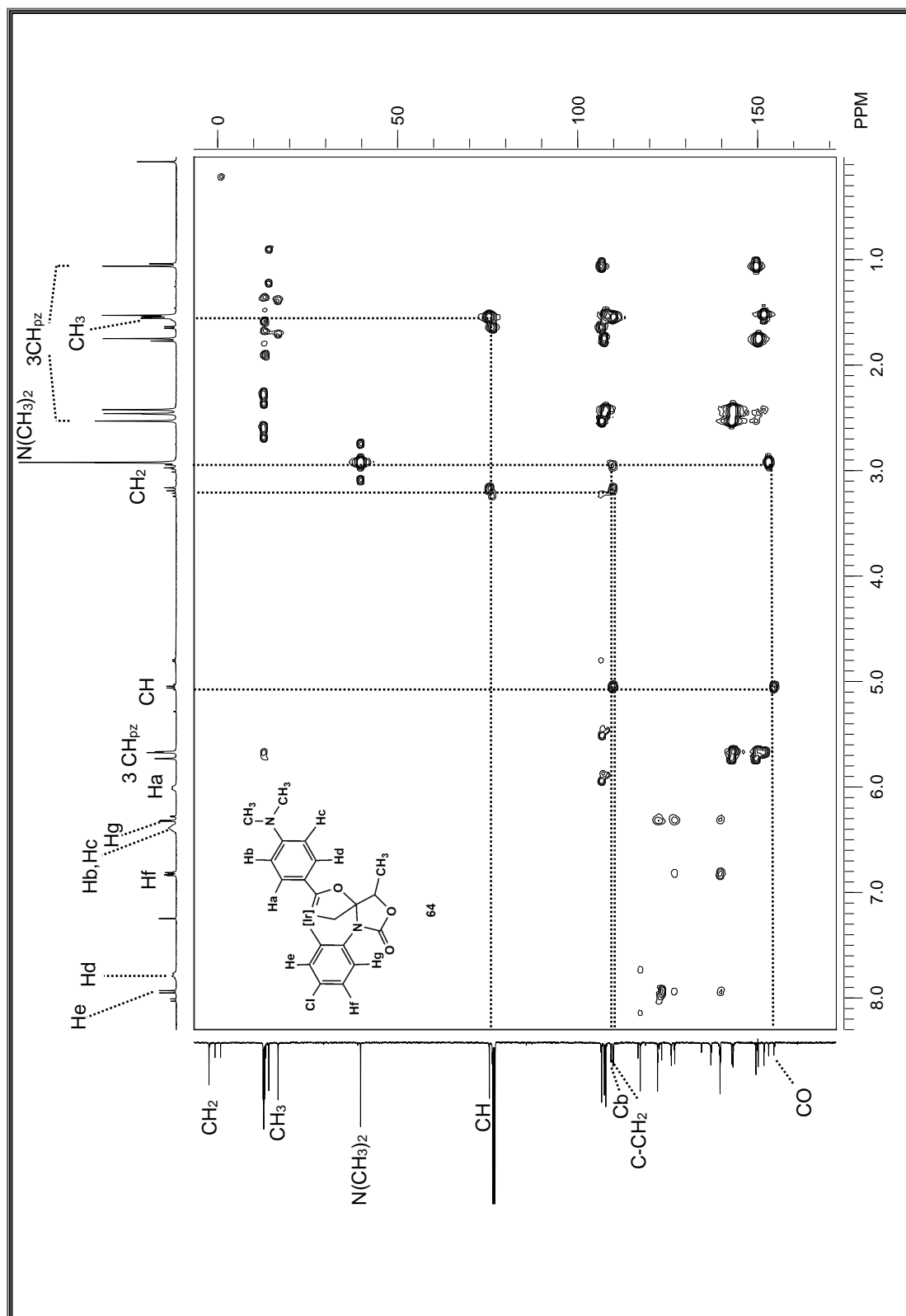


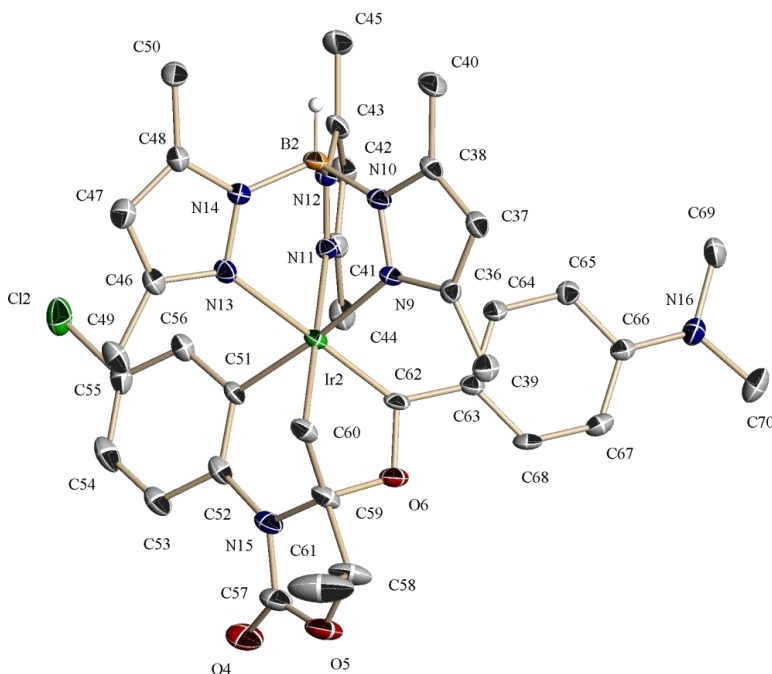
Figura 33. Diagrama de correlación HMBC para **64**.



**Figura 34.** Diagrama de correlación HMBC para el complejo **64**.



Los resultados de los estudios de difracción de rayos X de monocristal para el derivado **64** se resumen en la representación ORTEP de su estructura molecular que se muestra en la Figura 35, así como en las distancias y ángulos más relevantes que se incluyen en las Tablas A5-A6.



**Figura 35.** Representación ORTEP del carbeno **64** (elipsoides con el 50% de probabilidad).

La distancia de 1.898(7) Å encontrada para el enlace Ir(2)-C(62) está en completa concordancia con su carácter de enlace doble. Las otras dos distancias, Ir(2)-C(60) (2.096(6) e Ir(2)-C(51)(2.052(6) Å, corresponden a enlaces sencillos; en este caso, la segunda es la esperada para un enlace Ir-C(sp<sup>2</sup>), mientras que la primera es apreciablemente más larga que las normalmente encontradas en enlaces Ir-C(sp<sup>3</sup>), y este hecho puede ser atribuible a la tensión del anillo bicíclico. El ángulo de enlace C(60)-Ir(2)-C(62) 79.9(3)° en el anillo de cinco miembros es significativamente inferior al correspondiente ángulo de enlace C(51)-Ir(2)-C(60) del anillo de seis miembros que es de 85.5(3)°.

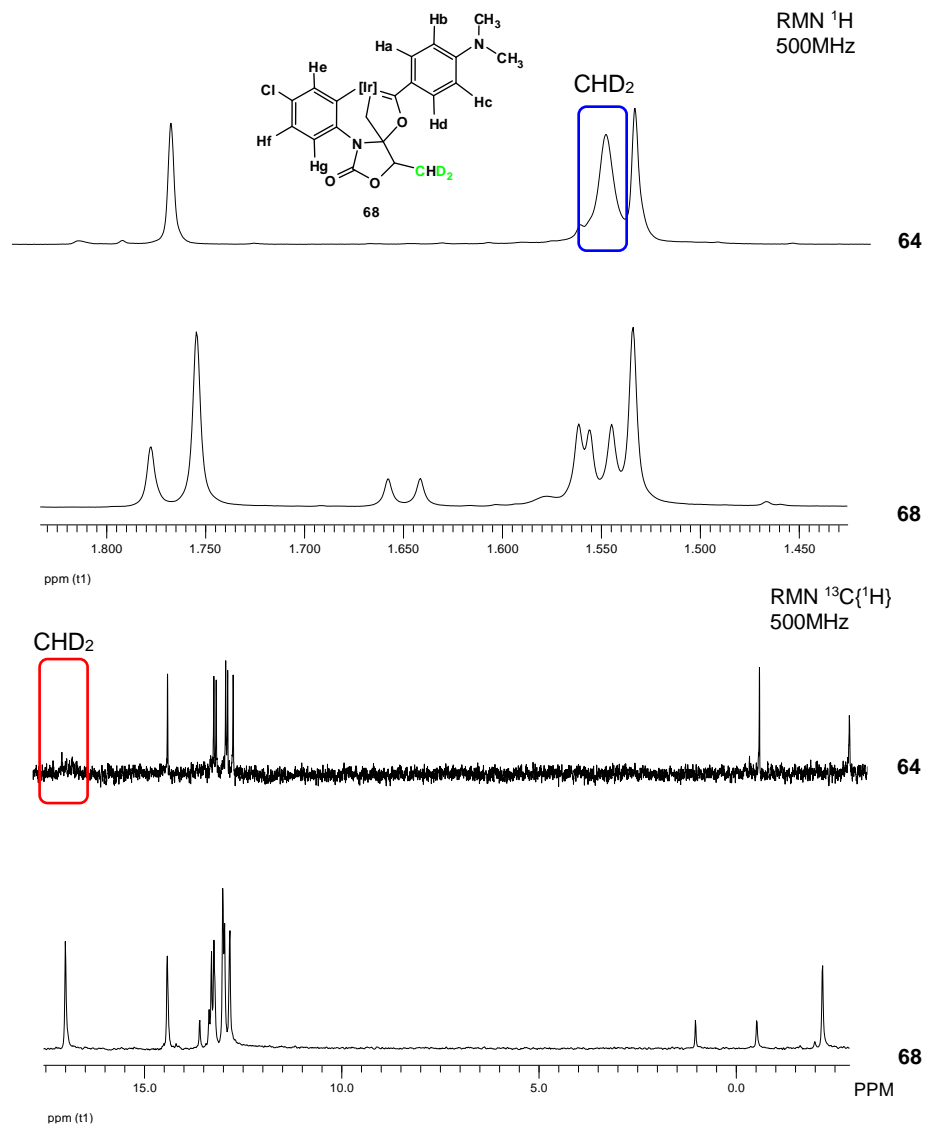
### 3.2.5 Mecanismo de formación del complejo carbeno bicíclico de tipo Fischer.

De acuerdo con el experimento de atrapamiento, la formación de los complejos **64** y/o **66** se puede explicar mediante el mecanismo que se ilustra en el Esquema 22, en el que se han incluido los resultados de los experimentos de deuteración realizados usando 10 eq. de  $(\text{CH}_3)_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CDO}$  como sustrato.

La formulación de la especie marcada isotópicamente se basa en el análisis de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  (Figura 36) en donde se observó que el átomo de D está localizado en la posición del metilo; no se observa ningún porcentaje de D en la posición CH del biciclo ni en el grupo  $\text{CH}_2$  unido al centro metálico.

Al comparar el espectro del carbeno deuterado **68** con el del complejo **64**, se puede observar que en este último se halla una señal doble en 1.56 ppm correspondiente al grupo metilo unido al anillo heterocíclico de seis miembros, la cual es observada como una señal simple ancha en el espectro del complejo deuterado **68** en 1.54 ppm. Esto sugiere que esta posición es la que ha sido deuterada. De igual forma, para comprobar esta aseveración, se decidió analizar el espectro de  $^{13}\text{C}$ , en el cual se aprecia una disminución considerable en la señal perteneciente al  $\text{CH}_3$  en 17.0 ppm, lo que implica la distribución de deuterio en este grupo funcional (Figura 36).

Conviene señalar que únicamente se ha podido observar en la mezcla de reacción el complejo carbénico **68** y el rendimiento de esta transformación es moderado, dado que la reacción se lleva a cabo de manera lenta y aún cuando se elevó la temperatura a 100 °C, empleando como disolventes una mezcla de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{-CH}_2\text{Cl}_2$  (5:5), no se logró observar el complejo análogo al biciclo **65**.



**Figura 36.** RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el carbeno deuterado **64** y no deuterado **68**.

Este experimento clarifica varios aspectos mecanísticos, estableciendo que en una primera etapa, el aldehído se incorpora a la esfera de coordinación del metal como un ligante  $\eta^1$  (**P**). Esta coordinación induce la conversión del ligante  $\eta^4$ -butadieno en un ligante bidentado  $\eta^1:\eta^1$ , en el que la interacción con el metal es exclusivamente de tipo  $\sigma$ . La transformación es probablemente reversible, e implica una oxidación del complejo de butadieno de Ir(I) de partida a una especie de Ir(III) de  $18 e^-$  (Esquema 22).

Posteriormente, este intermediario se transfiere a la especie **Q** para luego reacomodarse mediante un ataque del enamídico cuaternario hacia el grupo formilo,

formando el intermediario **R**, en el cual el centro metálico tiene un exceso de carga electrónica y existe también el rompimiento del enlace Ir-C. Esta carga negativa sobre el Ir sustrae al deuterio formando el derivado cetónico **S**, en donde nuevamente el metal adquiere una densidad electrónica en exceso que deslocaliza al grupo carbonilo. La especie carbénica-enolato ataca al carbono iminio formando el metalaciclo **T**. Posteriormente, el par de electrones del oxígeno se deslocaliza a través del doble enlace, induciendo el ataque sobre el deuterio D-[Ir], para de esta manera incorporar al isótopo al grupo CH<sub>3</sub> (**U**).

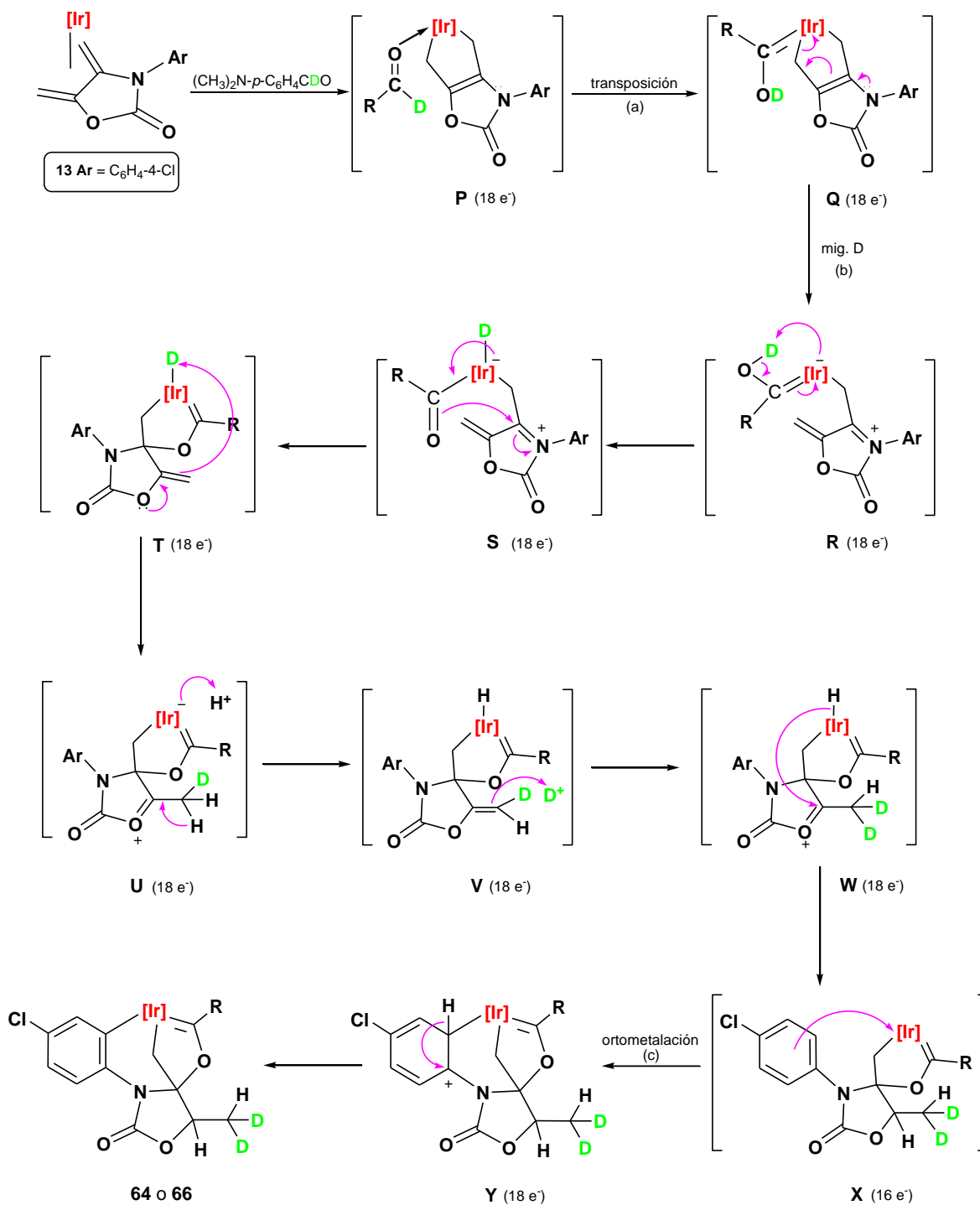
De manera concomitante, el metal se enlaza a un protón proveniente de dos fuentes presentes en el medio: (1) de la especie **U**; o (2) del proceso de ortometalación sobre el anillo aromático del dieno (transformación de las especies **W** a **X**), formando un grupo metileno marcado isotópicamente (**V**). A continuación, se puede llevar a cabo un siguiente ataque nucleofílico del enlace doble exocíclico sobre el deuterio presente en el medio formando el intermediario **W** de 18e<sup>-</sup> incorporando dos deuterios. El hidruro H-[Ir] migra hacia el carbono cuaternario del fragmento oxazolidínico formando el derivado **X**. El proceso culmina con una nueva reacción de ciclación nucleofílica por ortometalación que da origen a los compuestos carbénicos **64** o **66** (Esquema 23).

Es indiscutible que la especie hidroxycarbeno es el intermediario clave en este proceso, sin embargo el mecanismo preciso de la transferencia del deuterio, directa o a través del metal, resulta muy difícil de decidir, como ocurre de hecho en todos los casos de activación C-H estudiados con diferentes sistemas de Ir(III),<sup>45</sup> incluyendo los complejos catiónicos, más electrófilos, investigados por Bergman y colaboradores.<sup>46</sup> Adicionalmente, Casey<sup>47</sup> ha descrito el proceso que se muestra en el Esquema 23 que constituye la primera observación de interconversión de un complejo hidroxycarbeno **V** a su isómero metálico acil-hidruro **VI**.

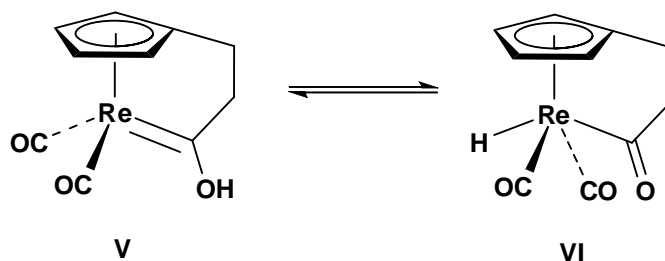
<sup>45</sup> (a) Diversi, P.; Iacononi, S.; Ingrosso, G.; Laschi, F.; Lucherini, C.; Pinzino, C.; Uccello-Barreta, G.; Zanello, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 3275. (b) Wakefield, J. B.; Stryker, J. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2428.

<sup>46</sup> (a) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462. (b) Luecke, H. F.; Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2517. (c) Luecke, H. F.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11538. (d) Niu, S.; Hall, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6169.

<sup>47</sup> Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Hayashi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4189.



Esquema 23. Mecanismo de formación de los carbenos 64 y 66.

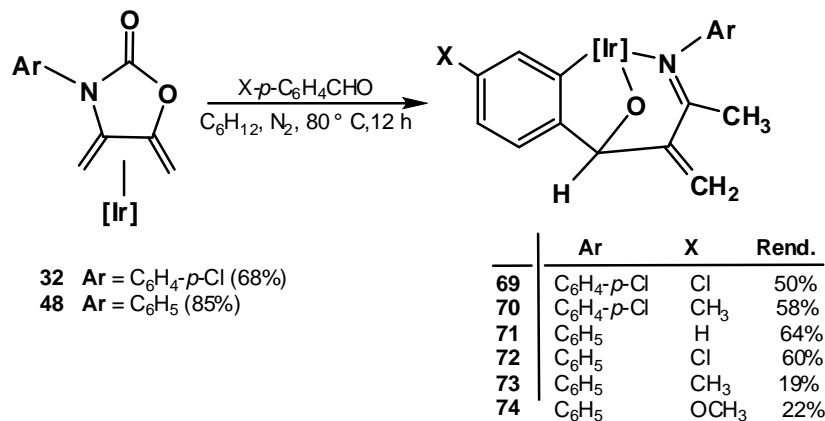


Esquema 24. Transposición de un complejo hidroxycarbena V.

La transferencia del átomo de H al metal (análoga al Esquema 24) se lleva a cabo con gran facilidad cuando los coligantes son de tamaño pequeño (por ejemplo, ligantes hidruro) formando especies intermedias de Ir(V).<sup>48</sup>

### 3.2.6 Análisis comparativo de la reactividad con otros aldehídos aromáticos.

Parece razonable proponer que la naturaleza del aldehído es decisiva en el proceso global de su reacción con el dieno: cuando se hace la reacción con (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO, se pueden detectar y aislar nuevos derivados, como **61**, **62**, **64**, **65**, **66** y **67**, mientras que al emplear ≈ 20 eq. molares de Cl-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO, CH<sub>3</sub>-*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO o C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO, respectivamente, se obtienen únicamente los derivados bicíclicos de Ir(III) que se muestran en el Esquema 25.



Esquema 25. Síntesis de los complejos bicíclicos **69-74**.

<sup>48</sup> Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, L. M.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Carmona E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 346-354.

Independientemente del mecanismo que rijan esta reacción, la comparación de la reactividad de los compuestos Ir-dieno con aldehídos se ve influenciada por la densidad electrónica en el sustituyente de estos últimos.

Es evidente que existe una mayor densidad electrónica en el  $(\text{CH}_3)_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  en comparación con los aldehídos  $\text{Cl-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  o  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , lo cual permite el ataque del oxígeno del aldehído sobre el dieno así como la estabilización de las especies adicionales generadas durante el proceso de formación de los complejos **64-67** (Esquema 25).

Para ejemplificar, a continuación, se presentan los datos espectroscópicos del producto bicíclico **69**. En la Figura 37 se observan las señales de RMN de  $^1\text{H}$  para los tres protones del anillo ortometalado proveniente del benzaldehído que se localizan en 7.07, 6.79 y 6.73 ppm, respectivamente. Las señales debidas a los cuatro protones del anillo Ar-N son observadas como señales dobles de dobles en 6.91 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.24, 2.41$  Hz; Hc), 6.59 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.85, 2.41$  Hz; Hb), 6.45 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.54, 2.70$  Hz; Hd) y 5.84 ppm (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.85, 2.68$  Hz; Ha), como una consecuencia del ambiente químico diferente propio de la coordinación del átomo de N hacia el centro metálico. Esta no equivalencia sugiere una rotación restringida alrededor del enlace N-Ar a temperatura ambiente, además de la existencia de un importante impedimento estérico. Los protones del grupo metileno exocíclico aparecen como singuletes en 6.06 y 5.88 ppm respectivamente.

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 38), la señal del carbono unido al fragmento imínico (Ir-N=C) aparece en 175.4 ppm. En el espectro de IR, la vibración del enlace C-N es responsable de la banda vibracional en  $1725\text{ cm}^{-1}$ .

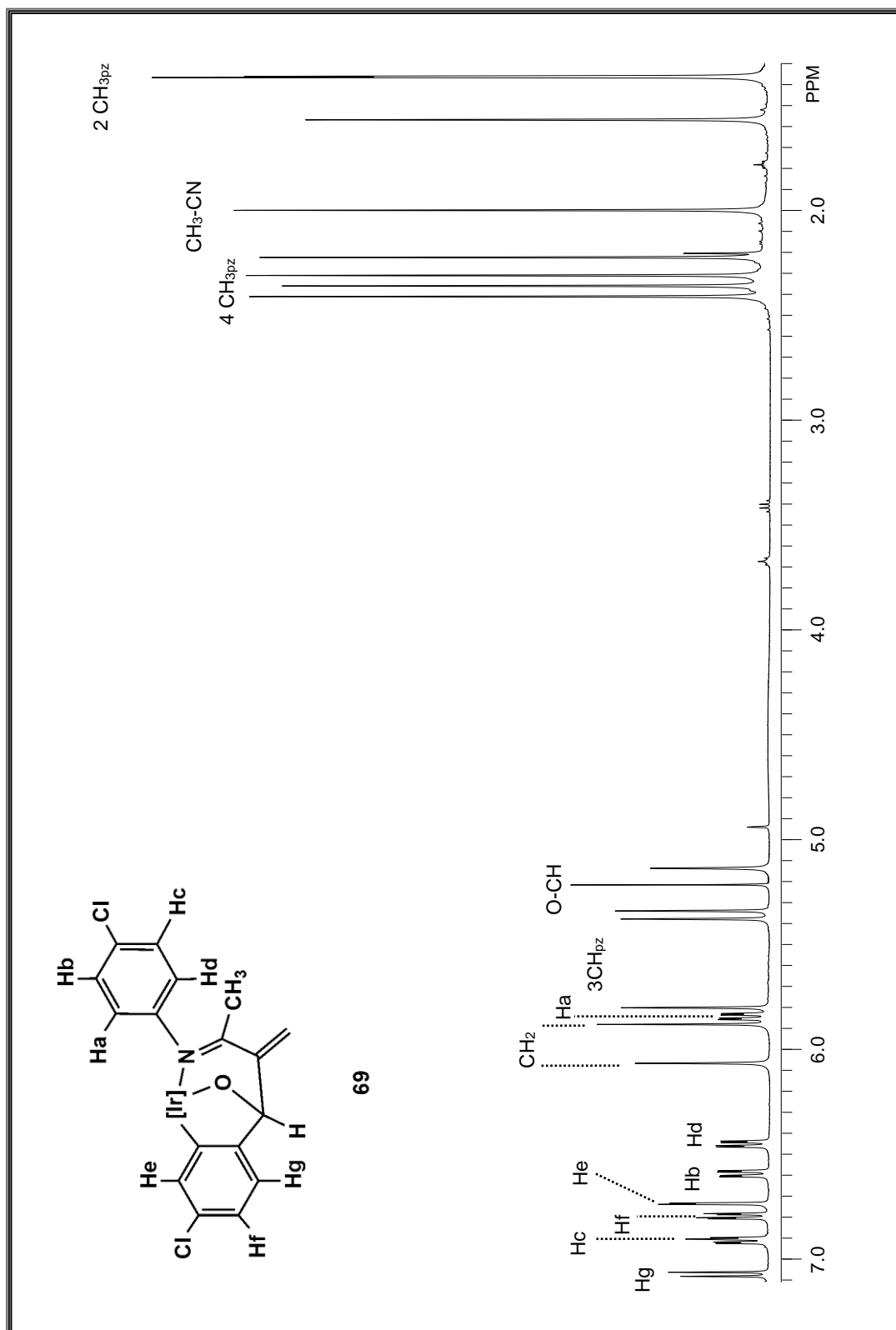


Figura 37. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz) del compuesto **69**.



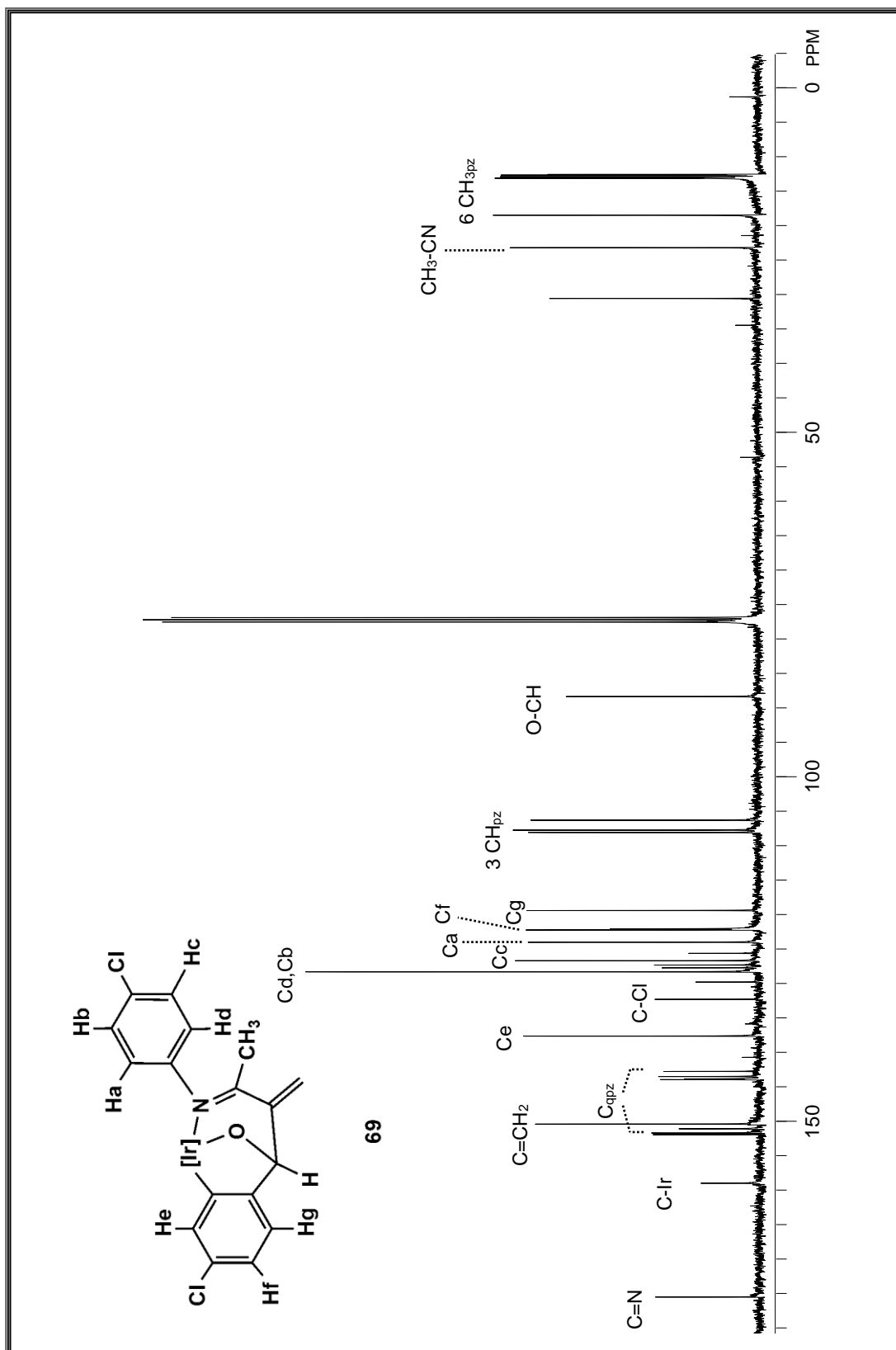
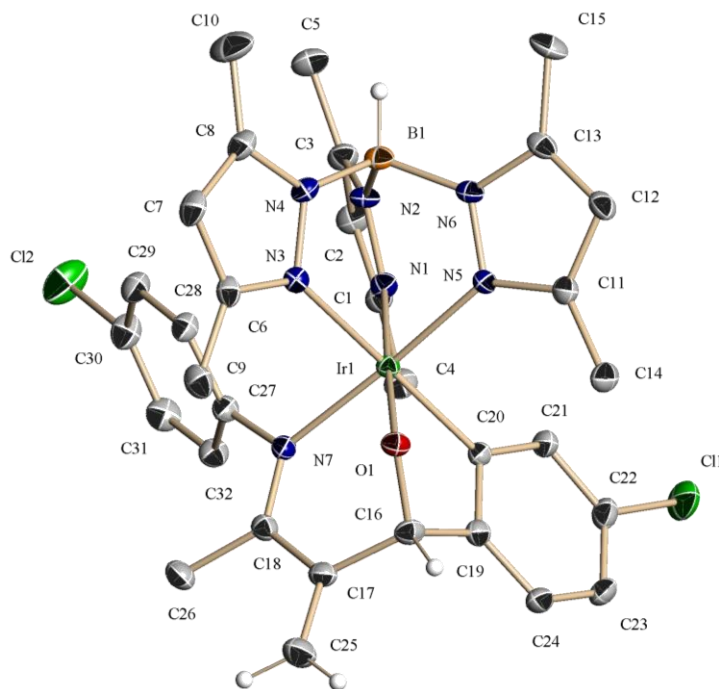


Figura 38. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz) del compuesto **69**.

En la Figura 39 se ilustra una perspectiva ORTEP de la estructura molecular encontrada para **69** y en las Tablas A8-A9 se muestran las principales distancias y ángulos de enlace.



**Figura 39.** Representación ORTEP del carbeno **69** (elipsoides con el 50% de probabilidad).

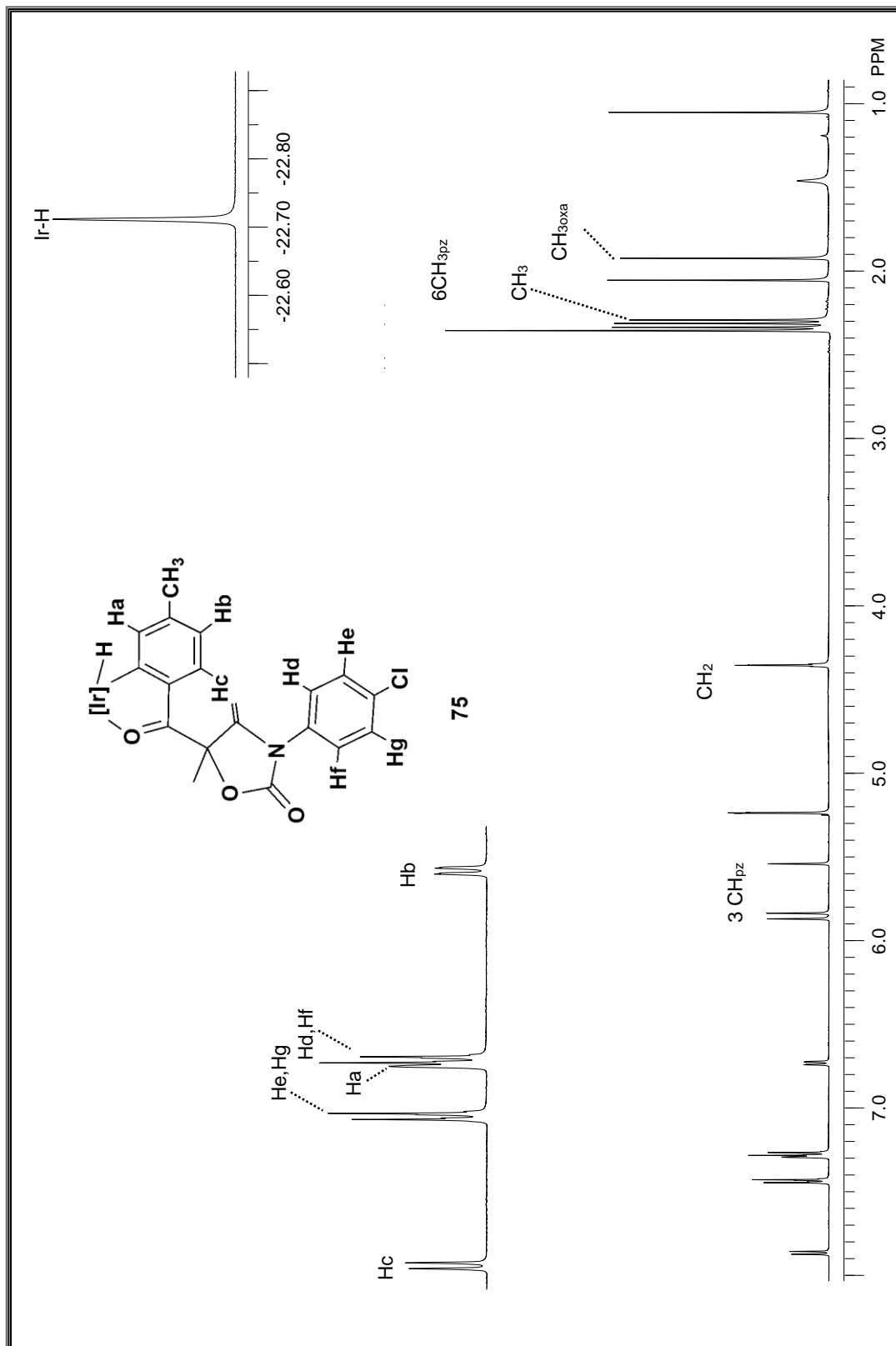
En esta estructura se puede apreciar la geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de iridio. Este hecho se debe al ángulo que forman los átomos O(1)-Ir(1)-C(20) con un valor de  $81.8(12)^\circ$ , siendo menor con respecto a la que presentaría un octaedro normal con valor de  $90^\circ$ . La razón de esta distorsión se debe a la tensión que se genera con la formación del metalacilo de cinco miembros.

Otros ángulos involucrados en la unidad bicíclica del compuesto **69** están próximos al valor ideal, como en los átomos O(1)-Ir(1)-N(7) con  $87.3(10)^\circ$ . La distancia Ir-C (20) es de  $2.012(3) \text{ \AA}$  que es relativamente más corta que Ir(1)-O(1) con valor de  $2.020(2) \text{ \AA}$ . El enlace exocíclico de este complejo, muestra una distancia de enlace C(17)-C(25) de  $1.33(5) \text{ \AA}$ . Este valor es indicativo de un doble enlace. El valor de  $1.50 \text{ \AA}$  de la distancia de enlace C(18)-C(26) está de acuerdo con la naturaleza del enlace simple entre estos átomos de



región de 7.86 (Hc), 7.29 (Ha) y 6.73 ppm (Hb), con constantes de acoplamiento de  ${}^3J_{\text{HH}} = 8.5$  y  ${}^3J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz, respectivamente.

En el espectro de RMN de  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 41), se observa una señal en 178.3 ppm que corresponde al carbono bencénico unido a iridio. Este desplazamiento a campo bajo es indicativo de la sustitución del iridio y la posición orto al carbonilo. Por otro lado, la señal atribuida al carbono del carbonilo de hibridación  $\text{sp}^2$  se detecta a frecuencias considerablemente altas (212.8 ppm), esta señal es típica para oxometalaciclopentadienos de Ir. Esta asignación se realizó mediante los diagramas de correlación heteronuclear HMQC y HMBC (Figuras 42 y 43).



**Figura 40.** Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **75** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, 500MHz).

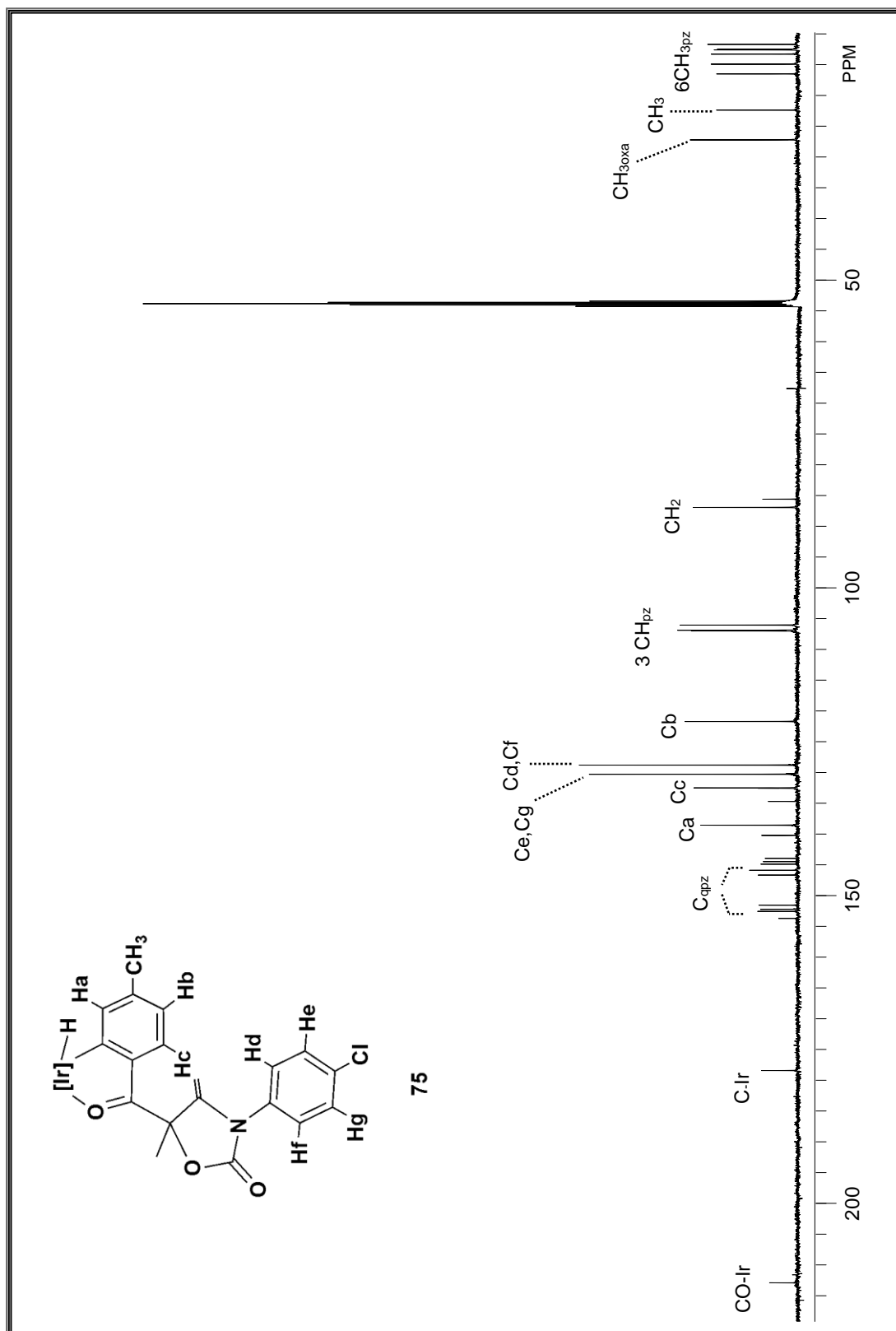


Figura 41. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 500 MHz) del compuesto **75**.

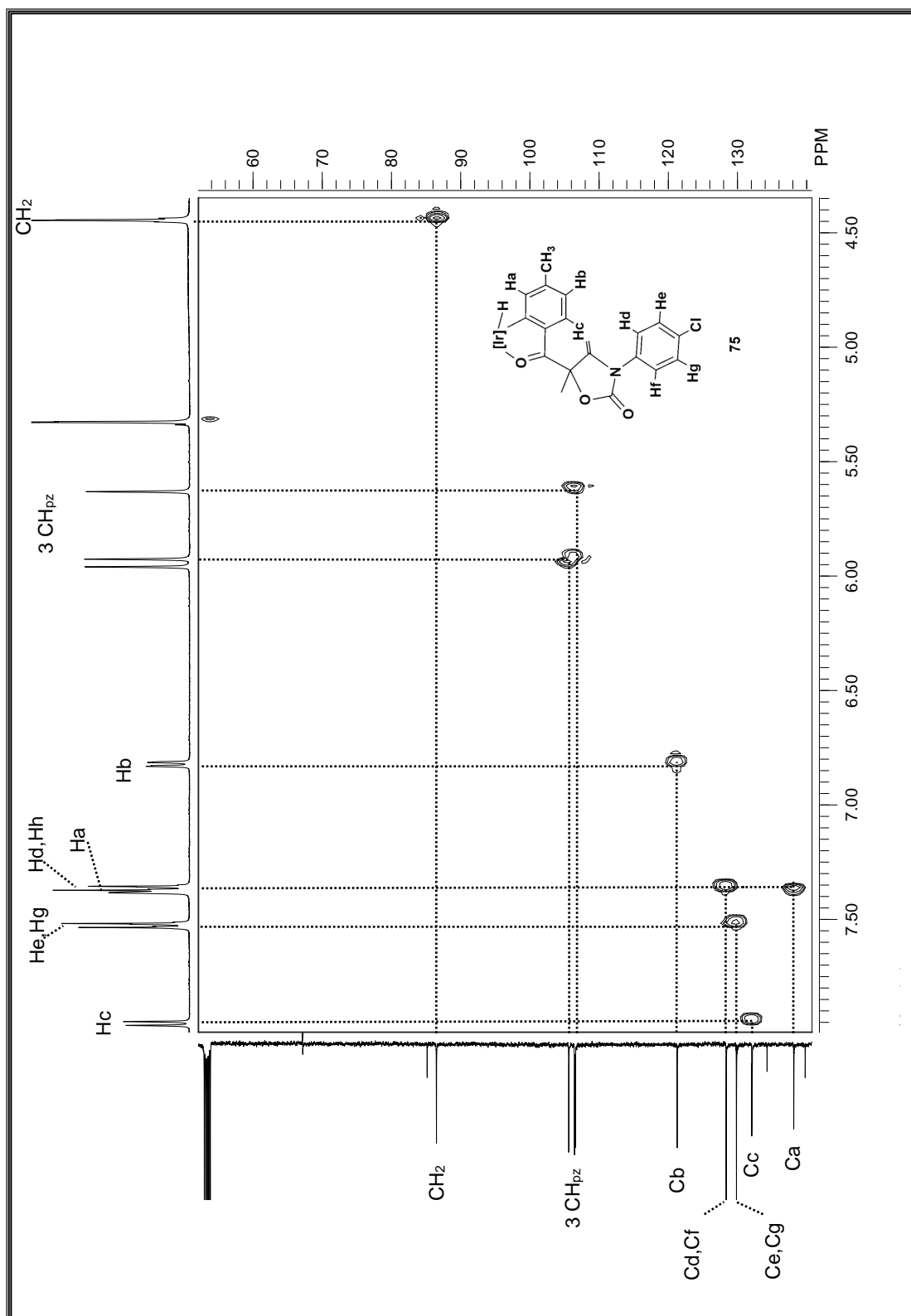


Figura 42. Diagrama de correlación HMQC para el complejo 75.

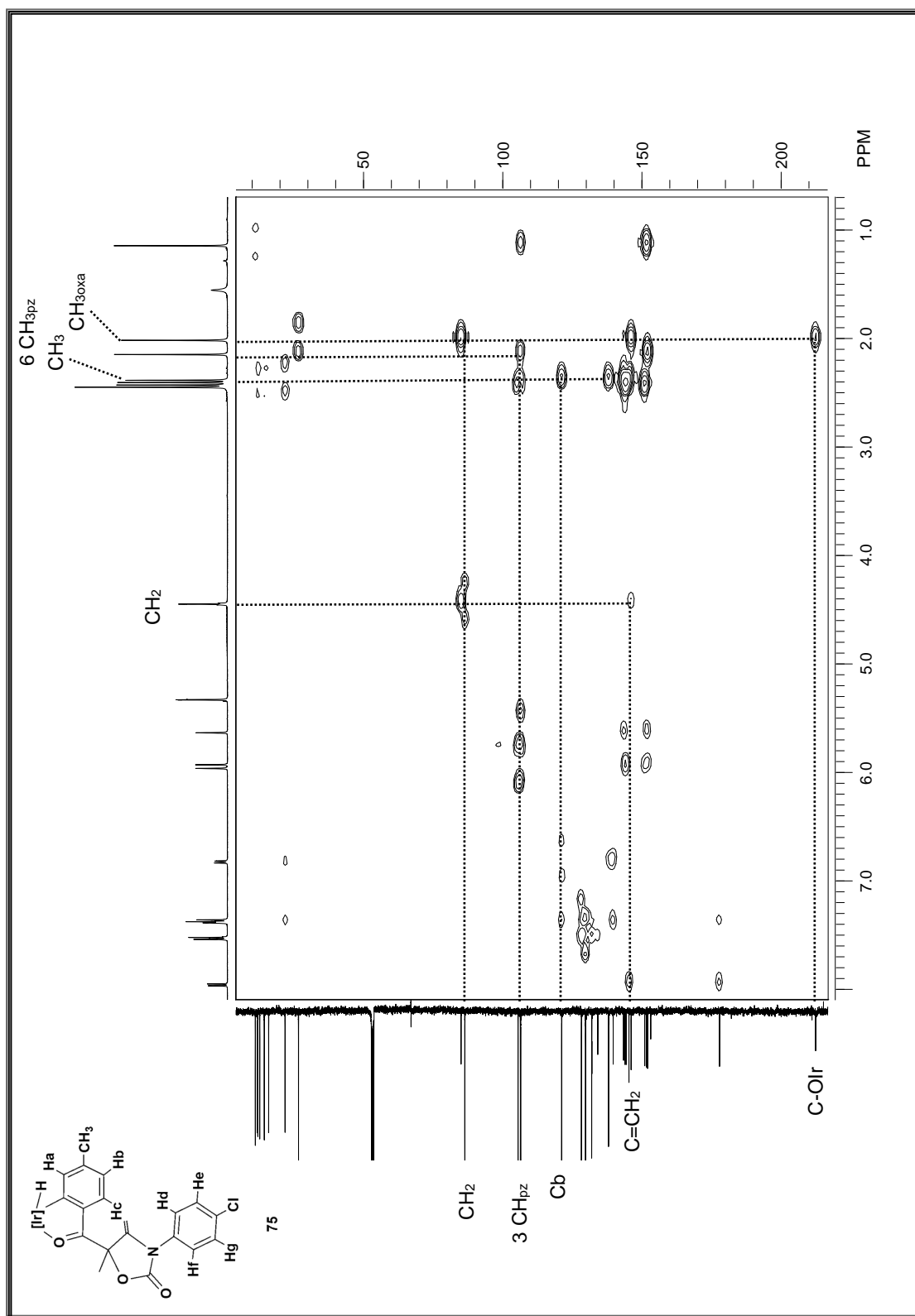
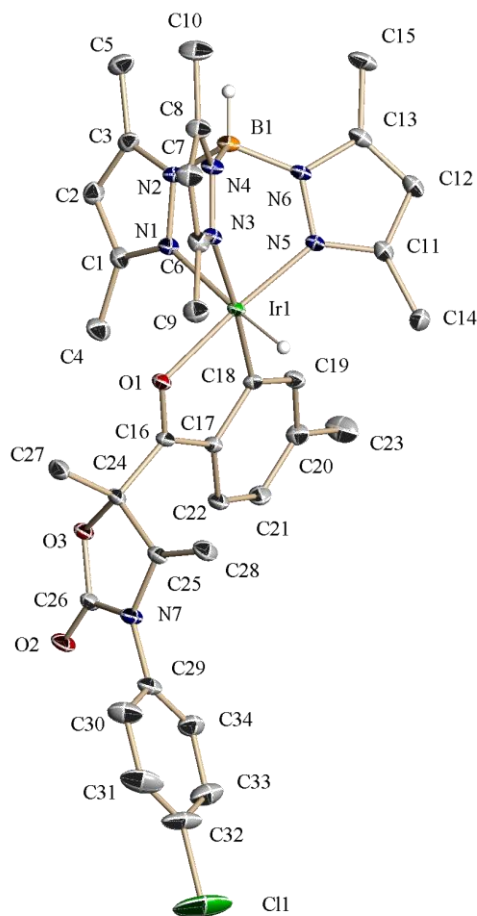


Figura 43. Diagrama de correlación HMBC para el complejo 75.



En la Figura 44 se muestra la estructura molecular de **75** en estado sólido, mientras que una selección de distancias y ángulos de enlace se recopilan en las Tablas A11-A12.



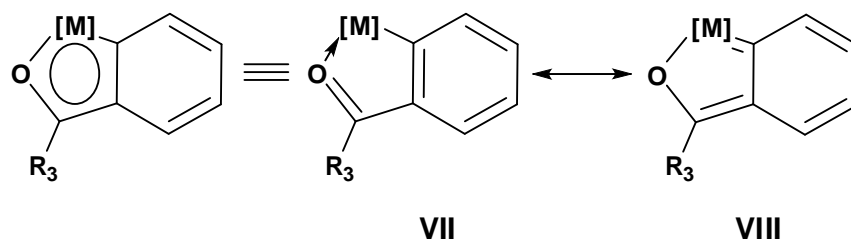
**Figura 44.** Representación ORTEP del carbeno **75** (elipsoides con el 50% de probabilidad).

El análisis estructural de **75** muestra que el iridaciclo es prácticamente plano en donde la distancia de enlace entre Ir-O(1) es de 2.06(16) Å, la cual es relativamente mayor que la distancia Ir-C(18) que es de 1.98 (2) Å. En la literatura se encuentran reportadas distancias con valores entre 1.99 y 2.16 Å para enlaces simples Ir-O.<sup>49,50</sup> El grupo carbonilo C(16)-O(1) (1.27 Å) enlazado a Ir se comporta como un ligante fuertemente enlazado, como se refleja en la distancia de enlace Ir-N(5)(pirazol) *trans* a éste (2.02 Å). Por otro lado, el ángulo de enlace para O(1)-Ir-C(18) de 79.51(8)° refleja la tensión del anillo de cinco miembros.

<sup>49</sup> Russel, P.; Trujillo, A.; Egand J. W.; Rheingold, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2261.

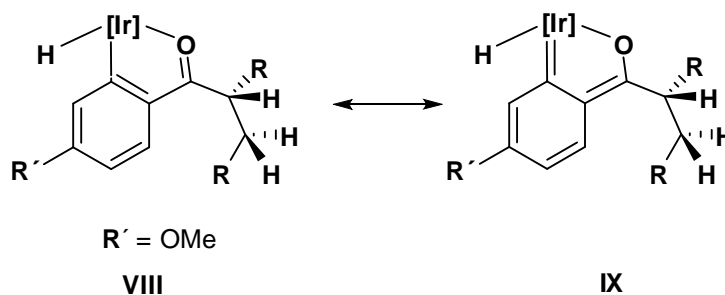
<sup>50</sup> Isakova, V. G.; Baidina, I. A.; Moizova, N. B.; Igumencov, I. K.; *Polyhedron* **2000**, *19*, 1907.

Tanto la estructura de rayos X obtenida del complejo **75** como los datos espectroscópicos de RMN son consistentes con la deslocalización electrónica, de manera que su estructura puede considerarse como un híbrido de las dos formas de resonancia mostradas en el Esquema 27.



**Esquema 27.** Dos formas canónicas de mayor contribución para el complejo **75**.

La aromaticidad inherente al anillo de furano es extensible al complejo **75**, aunque el grado de deslocalización en el metalacilo puede variar notablemente de un compuesto a otro, dependiendo, entre otros factores, de su naturaleza química, del estado de oxidación del metal, de los sustituyentes del anillo y del tipo de coligantes. Por ejemplo, en el iridacilo **VIII** existe una ligera deslocalización electrónica y por lo tanto, se pierde la aromaticidad del anillo bencénico (Esquema 28).<sup>51</sup>



**Esquema 28.** Iridafurano **VIII** y su correspondiente forma resonante.

Una vez caracterizados los derivados **70** y **75**, y con objeto de obtener información mecanística completa acerca de la formación de estos complejos se realizó, en ciclohexano,

<sup>51</sup> Tesis Doctoral. Martín P., Cristina. *Activación de moléculas insaturadas mediante complejos de iridio y Tp<sup>Me2</sup>*. Sevilla, España, 2006.

el calentamiento de la especie **75** a 90 y 120 °C observando que éste no evoluciona al biciclo **70**.

La reacción descrita en el Esquema 26 se ha llevado a cabo empleando otros aldehídos *p*-sustituídos como el *p*-metoxibenzaldehído e incluso benzaldehído. Los resultados obtenidos con el benzaldehído son completamente análogos a los del *p*-tolilaldehído, aunque los rendimientos son bajos. Es necesario mencionar que esta solo fue una reacción de prueba por lo cual no se muestra la caracterización del complejo. Por otro lado, la presencia de un grupo atractor de electrones como el metoxilo en la posición *para* del anillo aromático del aldehído modifica notablemente el curso de la reacción, ya que da origen a la formación del biciclo **74** como único producto.

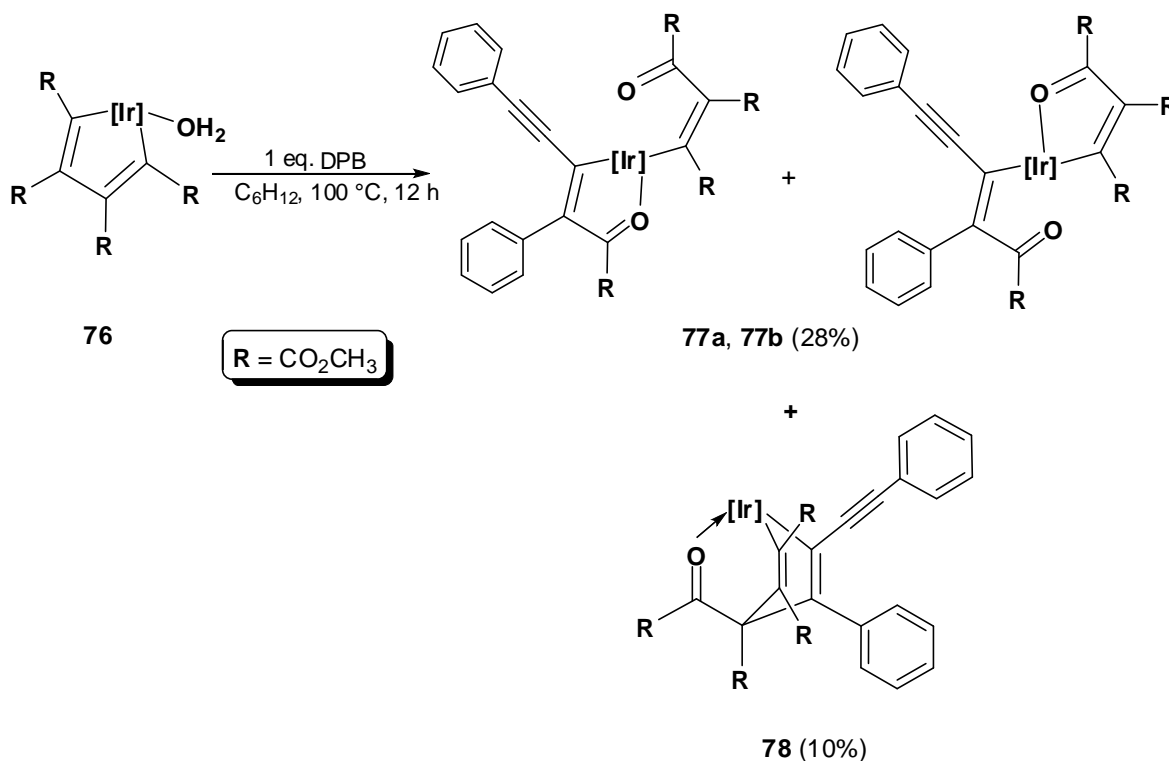
## 3.3 CAPÍTULO 3

3.3.1 Reacción del complejo metalaciclopentadieno **76** con Ph-C≡C-C≡C-Ph (DPB).

Es bien conocido el uso cada vez más evidente de compuestos de coordinación u organometálicos de metales de transición de forma estequiométrica como catalítica en procesos industriales, como son la polimerización de olefinas, entre otros.<sup>29</sup>

Uno de los procesos que adquiere singular atención es la ciclotrimerización de alquinos, es donde se forman nuevos enlaces C-C a través de la formación de complejos de tipo metalaciclo.<sup>35</sup>

La reacción del metalaciclopentadieno [ $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})(\text{H}_2\text{O}))$ ] ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ) **76** con 1,4-difenilbutadiino (1 equiv.,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $100^\circ\text{C}$ , 12 h) (Esquema 29) produce los derivados **77a**, **77b** y **78**. En el caso de **77a** y **77b** la mezcla de isómeros constituye el 28 % de la reacción total. Por otra parte el complejo **78** se aisló con un 10% de rendimiento.



### Esquema 29. Síntesis de los complejo **77a**, **77b** y **78**.

Es importante señalar que estos tres productos oxidados son muy estables térmicamente ya que sus soluciones en C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, en ausencia de oxígeno, pueden ser calentadas a 120 °C sin cambios o descomposición.

Estos sistemas se presentan como parte de un estudio complementario acerca de oxidaciones selectivas de complejos de Ir(III), con la finalidad de mostrar que estas reacciones proceden de manera similar aún cuando se emplean diversos alquinos.

#### 3.3.1.1 Evidencias espectroscópicas de los isómeros **77a** y **77b**.

El espectro de IR de los complejos **77a** y **77b**, muestra una vibración de tensión correspondiente al enlace Ir-OC en 2162 cm<sup>-1</sup>.

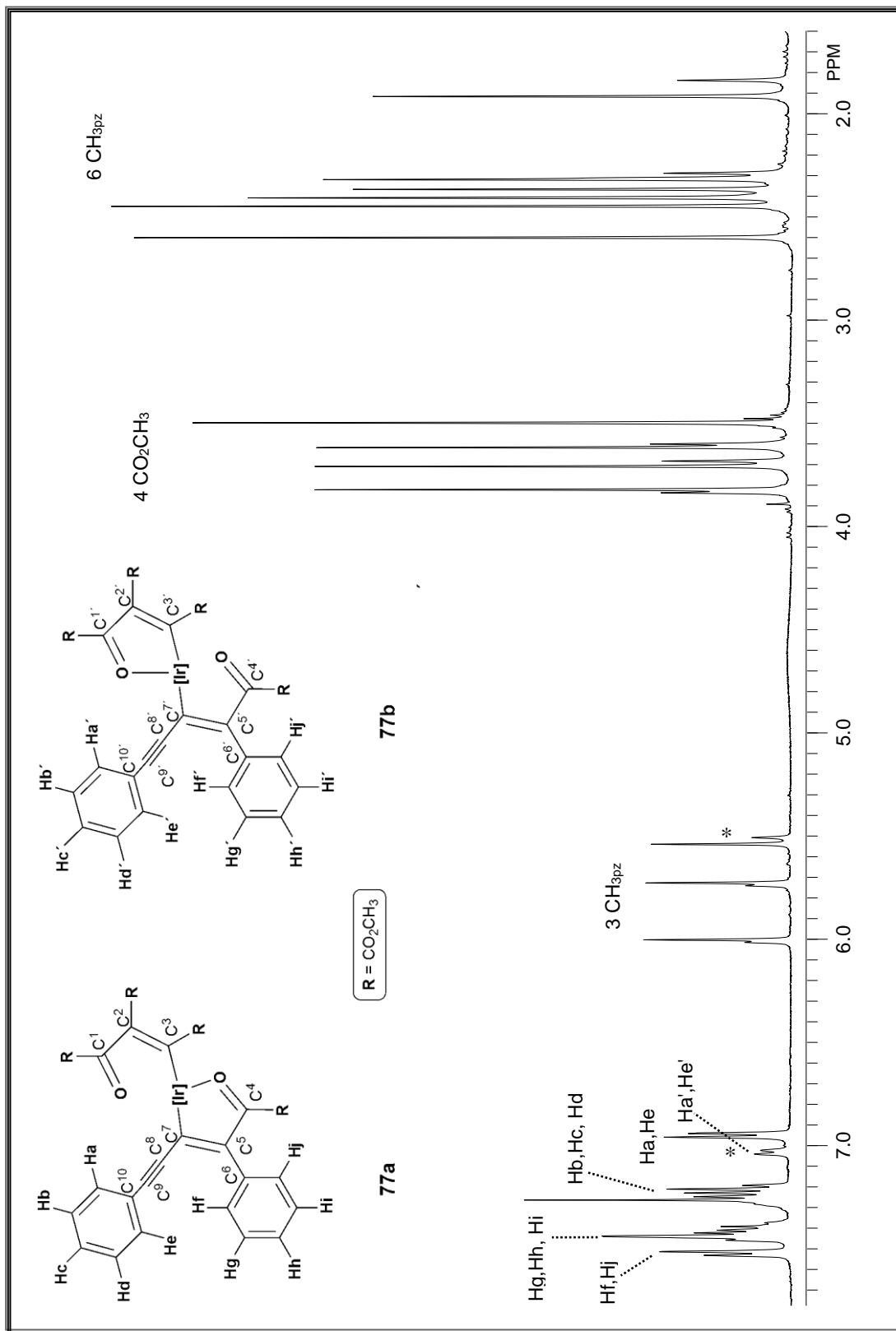
Estos compuestos se separan por cromatografía en columna de gel de sílice y se han aislado como especies isómeras en mezcla.

En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} se observa claramente la mezcla de los complejos **77a** y **77b** con una proporción relativa como mezcla de 68:32, respectivamente.

Para **77a**, se observa que los protones y núcleos de carbono de los grupos metoxicarbonilo (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) generan cuatro singuletes cada uno con un desplazamiento de 3.81, 3.70, 3.61, 3.49 ppm para <sup>1</sup>H, y 52.6, 52.3, 51.9, 51.4 ppm (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub>= 147.6 Hz) para <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, respectivamente (Figuras 45 y 46). El grupo carbonilo unido al centro metálico del isómero **77a** se localiza en 211.0 ppm.

En el caso de **77b** se observan señales con multiplicidades análogas a las que presenta el complejo **77a**, sólo difieren en el desplazamiento químico e intensidad.

Por otra parte, fue posible llevar a cabo el estudio de difracción de rayos X de **77a** cuya estructura está de acuerdo con los datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. En la Figura 47 se presenta la perspectiva ORTEP de dicho complejo, y en las Tablas A14-A15 se reportan los ángulos y distancias de enlace relevantes.



\* Isómero minoritario

Figura 45. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , 400 MHz) de los compuestos 77a, 77b.

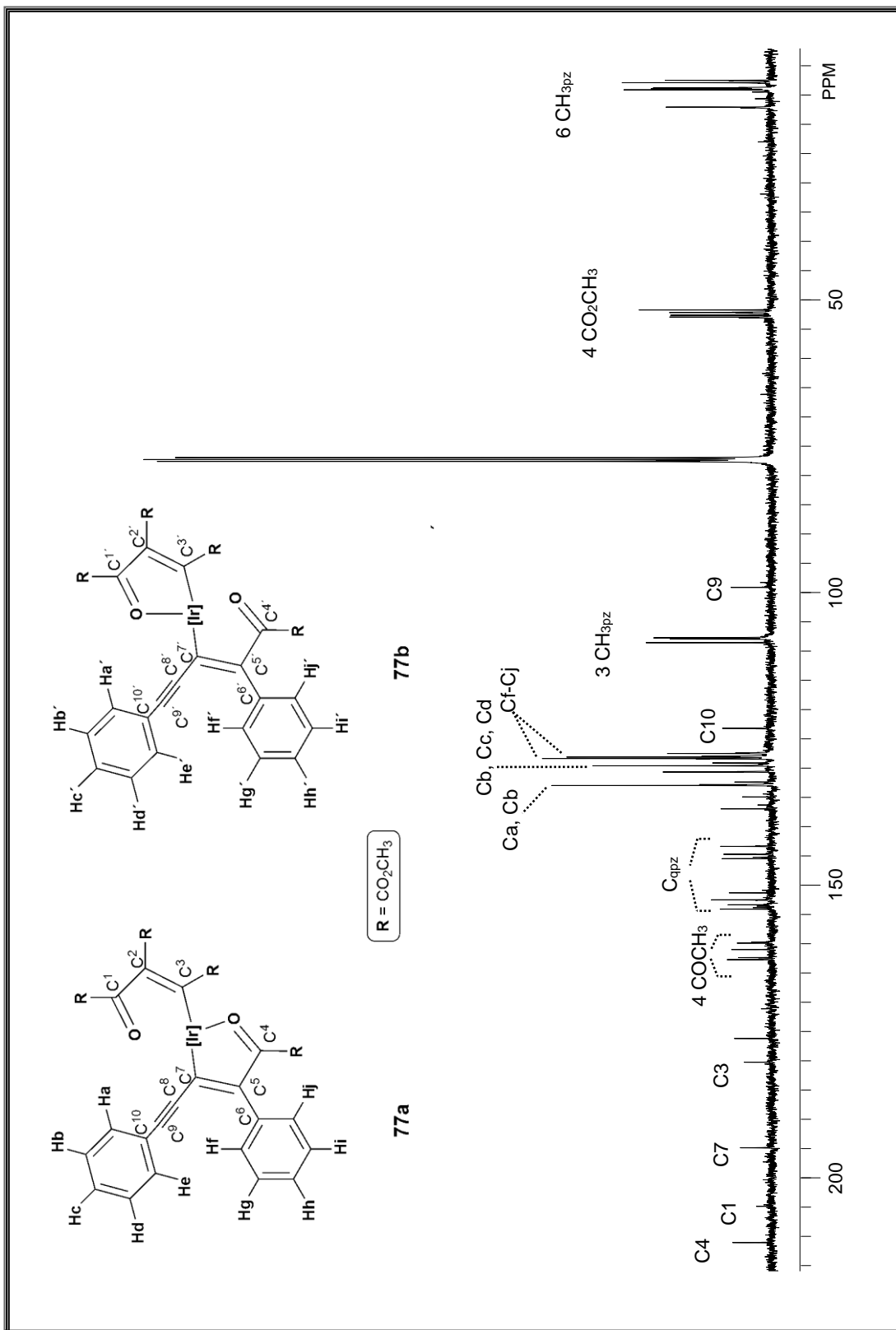
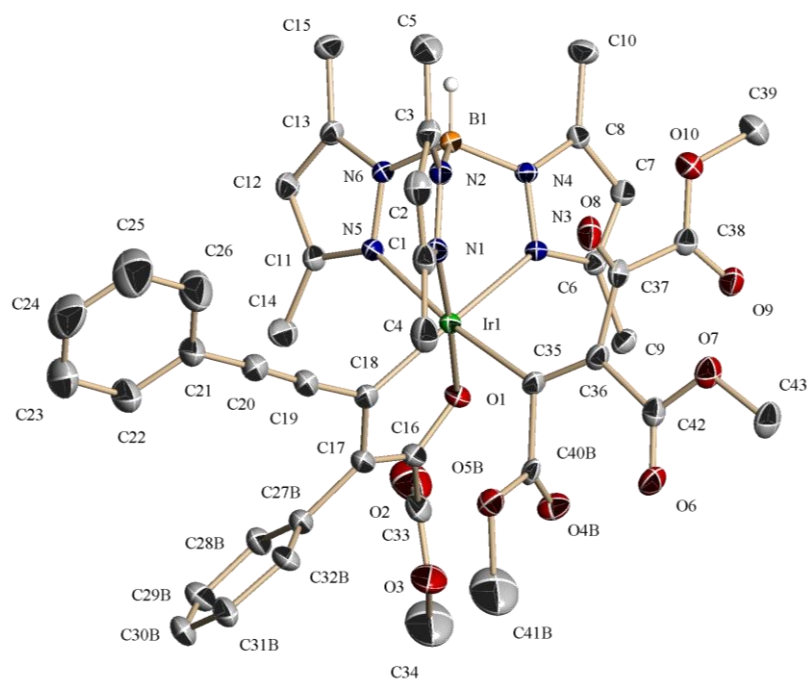


Figura 46. Espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, 400 MHz) de los compuestos **77a**, **77b**.



**Figura 47.** Representación ORTEP del carbeno **77a** (elipsoides con el 50% de probabilidad).

La unidad de iridaciclopentadieno presenta ángulos de enlace entre C(18)-Ir(1)-O(1) de  $79.61(16)^\circ$ , todas las distancias de enlace Ir-C tienen valores entre  $1.98(4)$  y  $2.05(4)$  Å, que corresponden a átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ . Es interesante ver que la distancia de enlace Ir-N(pirazol) *trans* con respecto al ligante hidrocarbonado es más larga ( $2.15(3)$  Å) que las otras dos distancias Ir-N ( $2.08$  Å en promedio).

### 3.3.2.1 Evidencias espectroscópicas del complejo **78**.

En el caso del derivado **78**, los desplazamientos en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para los grupos  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  presentes en la molécula se localizan en 3.96, 3.54, 3.19 y 3.03 ppm. Mientras que en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , el carbono del grupo ceto enlazado al metal se localiza en 209.2 ppm, cuyo desplazamiento aparece a frecuencias ligeramente más altas en relación con el intervalo de 173.3-164.2 ppm encontrado para los carbonos de los carbonilos de los grupos  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  del metalacilo (Figura 48 y 49).



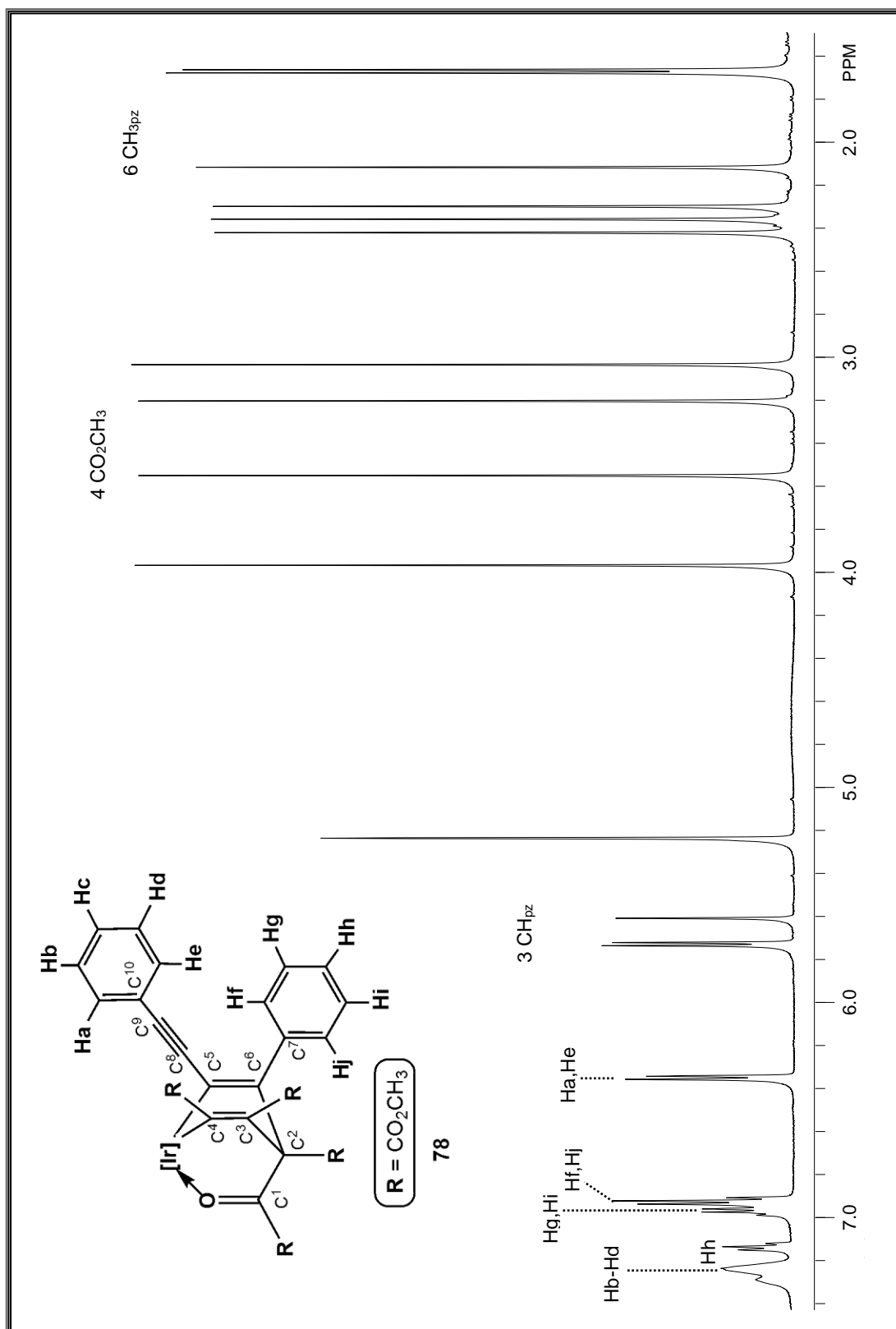
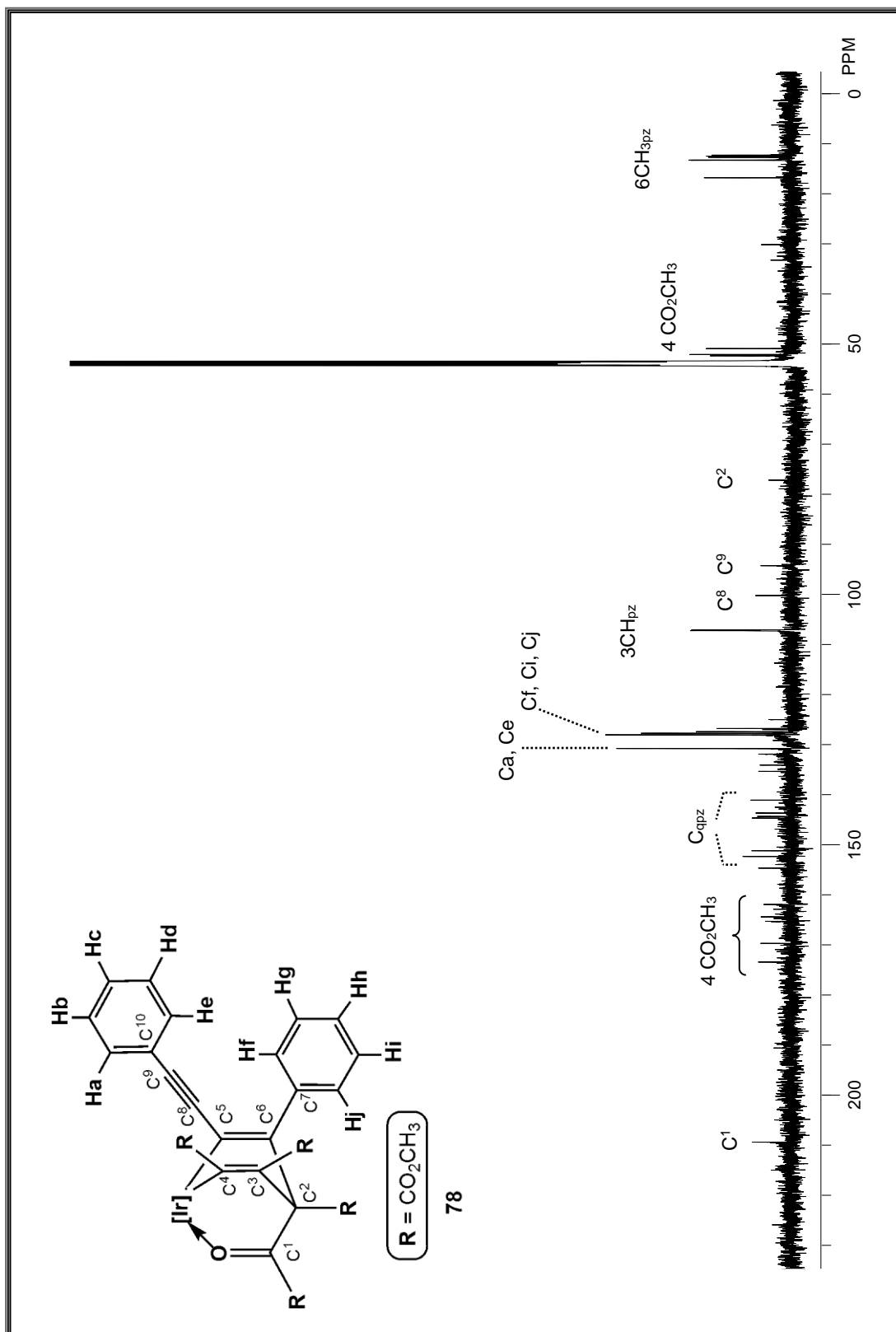
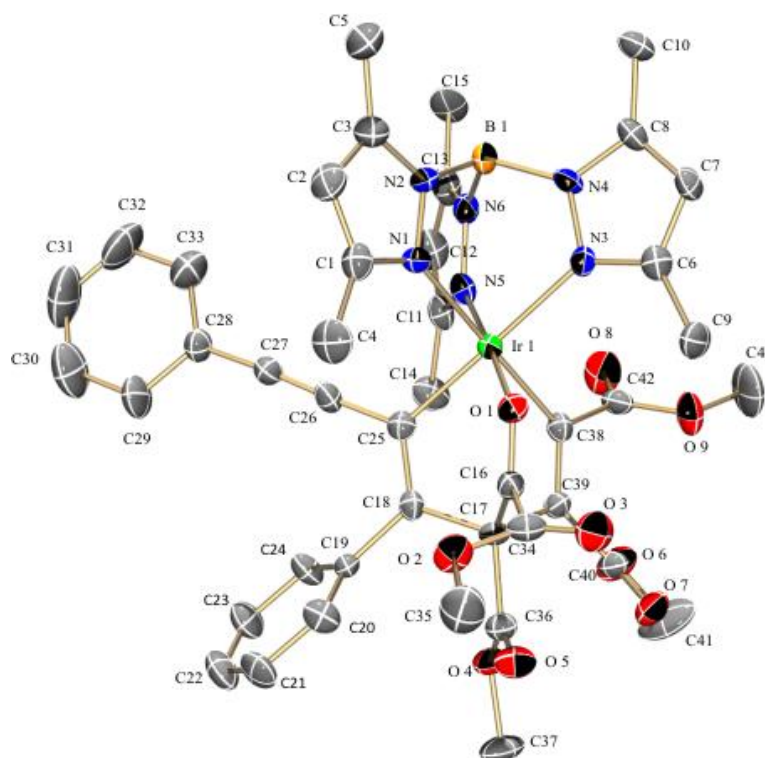


Figura 48. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, 500 MHz) del compuesto **78**.



**Figura 49.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, 500 MHz) del compuesto **78**.

La Figura 50 muestra la estructura ORTEP de **78** y en las Tablas A17-A18 se presenta una selección de distancias y ángulos de enlace del mismo. El iridaciclo de seis miembros tiene un ángulo de  $87.9^\circ$  (3) que corresponde a los átomos C(25)-Ir(1)-C(38). El grupo ceto tiene una distancia de enlace C(16)-O(1) de  $1.23(7)$  Å, mientras que la distancia de enlace Ir(1)-N(5) (pirazol) *trans* a este grupo tiene un valor de  $2.03$  Å, el cual es significativamente más corto que las otras dos distancias del Ir-N ( $0.1$  Å en promedio).

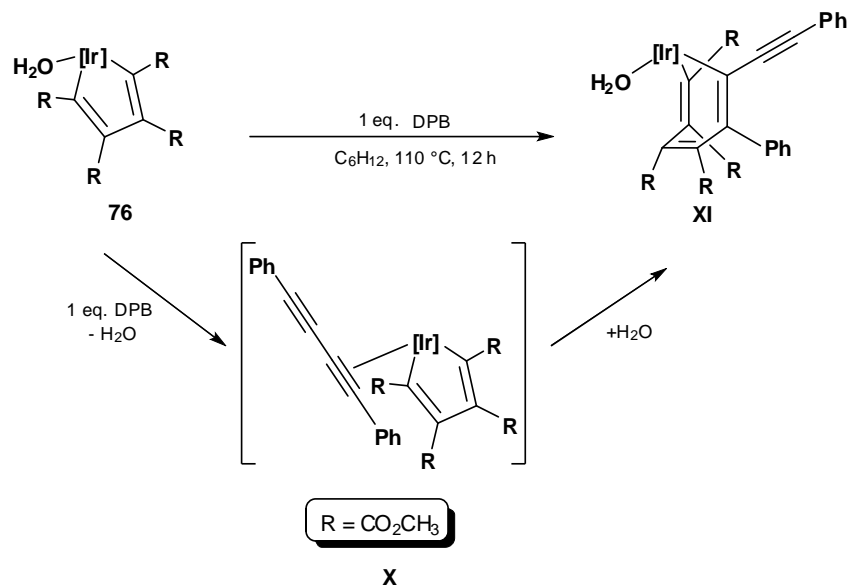


**Figura 50.** Representación ORTEP del carbeno **78** (elipsoides con el 50% de probabilidad).

### 3.3.3 Primer intermedio de reacción: un metalacicloheptatrieno de Ir(III).

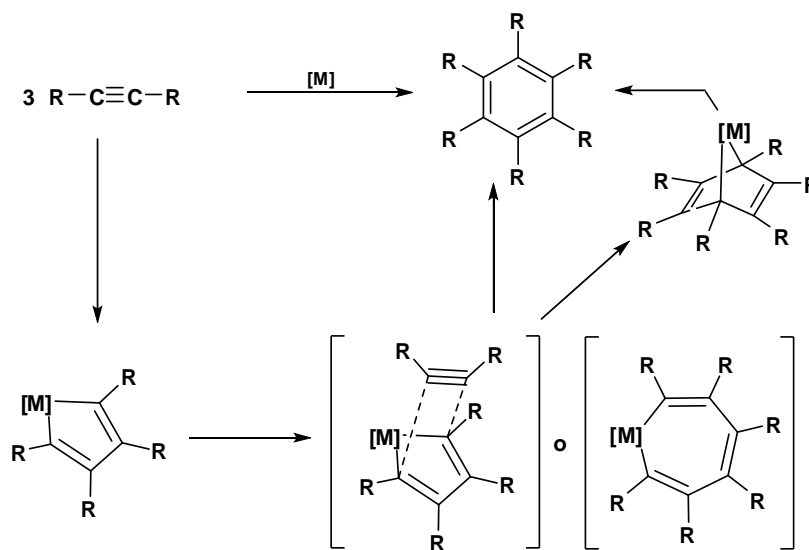
Para explicar la formación de estos complejos, es necesario precisar que la primera etapa del mecanismo que se propone para la formación de **77a**, **77b** y **78** incluye la formación de un metalacicloheptatrieno intermedio **XI** que resulta de la incorporación de 1 eq. del alquino mediante un proceso de inserción. La especie (**X**) completa su esfera de

coordinación con una molécula de agua, presente en el medio y que en cantidad suficiente facilita la formación de este producto (**XI**) (Esquema 30).



**Esquema 30.** Formación del intermediario **XI**.

Conviene resaltar que en la mayor parte de los casos los metales de transición que catalizan procesos de ciclotrimerización de alquinos (Ru e Ir), se han podido observar intermedios de tipo metalaciclopentadieno, pero no los ciclos de siete miembros, y debido a ello en muchos casos se propone que la ciclotrimerización de alquinos procede por una reacción de tipo Diels-Alder, en la que este fragmento actuaría como dieno (Esquema 31).



**Esquema 31.** Ciclotrimerización de alquinos.

El complejo **76** representaría, como se comentó anteriormente, un intermediario, que promueve el acoplamiento de la tercera molécula de alquino mediante la inserción del mismo en un enlace Ir-C del metalaciclo, como paso previo a la eliminación reductora que conduciría al derivado aromático. En el caso del sistema estudiado en este trabajo de investigación, este último proceso no ocurre, debido a la gran estabilidad del estado de oxidación +3 del Ir en compuestos organometálicos y en particular con el sistema  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ .

### 3.3.4 Reacción de oxidación del metalacicloheptatrieno **XI** y de otros compuestos relacionados.

Los compuestos **76** y **XI** poseen una elevada estabilidad a temperatura ambiente, tanto en estado sólido como en disolución. A pesar de ello, la presencia del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ , la cadena cíclica y la molécula de agua coordinada (fácilmente desplazable) hacen que estas especies sean reactivas en ciertas condiciones. Particularmente interesante resulta la fácil oxidación de su cadena hidrocarbonada a la temperatura de 110 °C, de forma que la interacción de **XI** con el oxígeno proveniente del  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio, conlleva a la formación de **77a**, **77b** y **78**, respectivamente.

Ambas especies (**77** y **78**) son resultado de la oxidación selectiva del enlace doble  $\gamma$ - $\delta$  de la cadena cíclica con formación de un grupo cetona, acompañado de la reorganización de la cadena. Son muy estables térmicamente (180 °C,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) y también cinéticamente inertes frente a varios reactivos (DPB y/o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Sobre la base de los estudios realizados con **76** para sintetizar los complejos **77a**, **77b** y **78**, se puede proponer un mecanismo común para todas estas oxidaciones. En un primer paso (paso **a**) se formaría un oxo derivado de Ir(V),<sup>52</sup> altamente reactivo, **XII**, en el que el átomo de oxígeno se transfiere de manera selectiva al doble enlace  $\gamma$ - $\delta$  para formar

---

<sup>52</sup> Para el derivado (mesitilo)<sub>3</sub>IrO: (a) Hay-Motherwell, R. S.; Wilkinson, G.; Hussain-Bates, B.; Hursthouse, M. B. *Polyhedron* **1993**, *12*, 2009. (b) Jacobi, B. G.; Laitar, D. S.; Pu, L.; Wargocki, M. F.; DiPasquale, A. G.; Fortner, K. C.; Schuck, S. M.; Brown, S. N. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4815. Los derivados oxo terminales de los metales de 8-10 son entidades muy desestabilizadas debido al elevado número de electrones *d* presentes en el sistema  $\text{LnM}=\text{O}$ . El compuesto de Wilkinson presenta una geometría tal que no se llenan los orbitales antienlazantes del doble enlace (a pesar de ello es muy reactivo y transfiere con facilidad el grupo oxo a diferentes sustratos). Compuestos  $\text{M}=\text{O}$  para los elementos Pd y Pt en los que el doble enlace está protegido mediante encapsulación: (c) Anderson, T. M.; Neiwert, W. A.; Kirk, M. L.; Piccoli, P. M. B.; Schultz, A. J.; Koetzle, T. F.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; Cao, R.; Slonkina, E.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Hardcastle, K. I.; Neiwert, W. A.; Wu, S.; Kira, M. L.; Knottenbelt, S.; Epperman, E. C.; Feita, B.; Nadjjo, L.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11948.

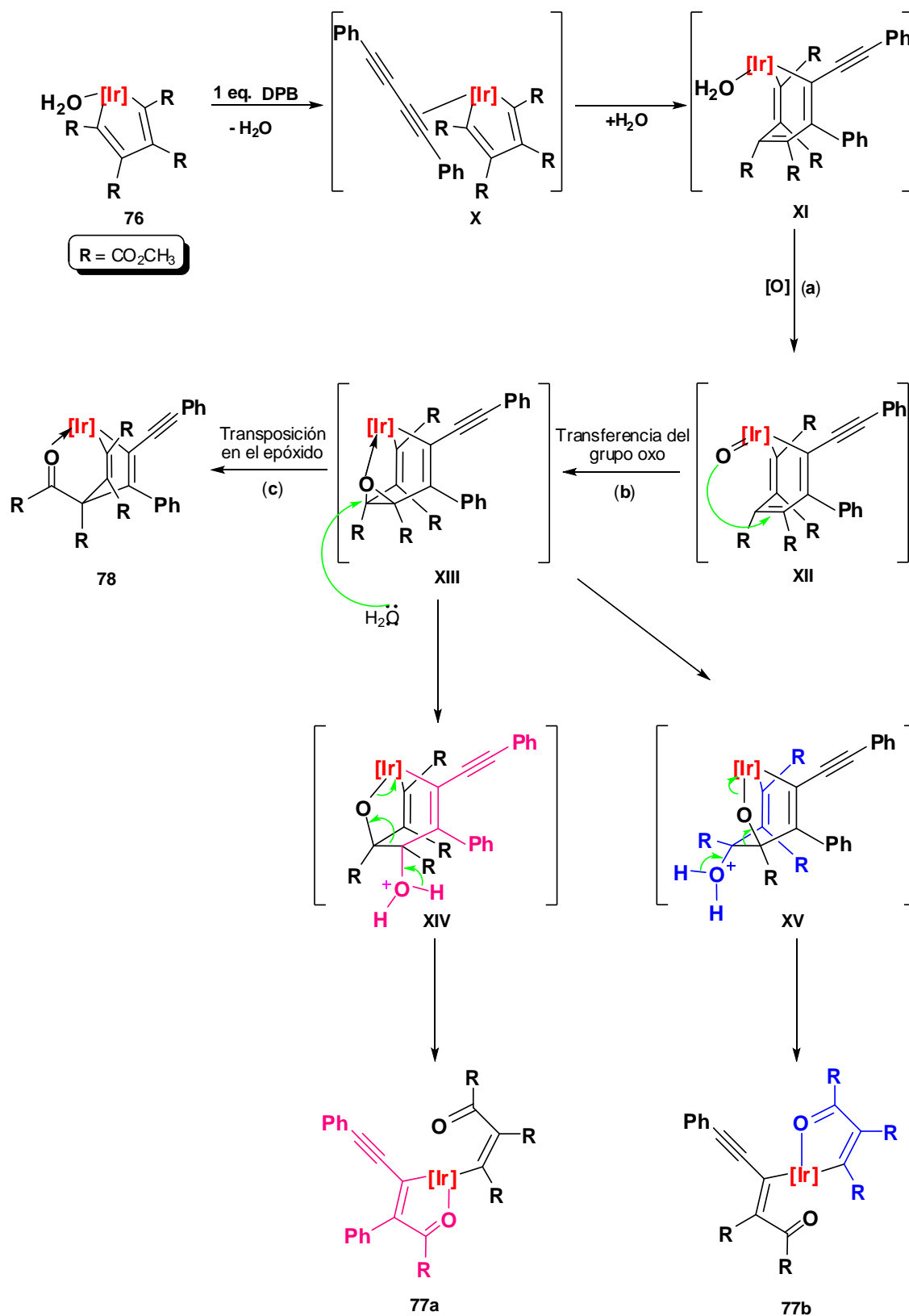
un epóxido,<sup>53</sup> **XIII** (paso **b**) el cual finalmente, experimenta una transformación típica de epóxidos en presencia de ácidos de Lewis.<sup>29</sup> Esto lleva a la formación de un fragmento ceto (paso **c**), que permanece coordinado al iridio a través del átomo de oxígeno formando, dando origen a la especie bicíclica observada **78** (Esquema 32).

Aunque en ninguno de los tres casos se ha podido aislar ni observar ningún intermediario de los tipos propuestos, las observaciones que se comentan a continuación apoyan la ruta propuesta.

La apertura del epóxido **XIII** por el H<sub>2</sub>O, asistido por el iridio y los dobles enlaces conjugados, conduce a la formación de los intermediarios **XIV** y **XV**, los cuales sufren rompimiento para dar los isómeros **77a** y **77b**, respectivamente.

---

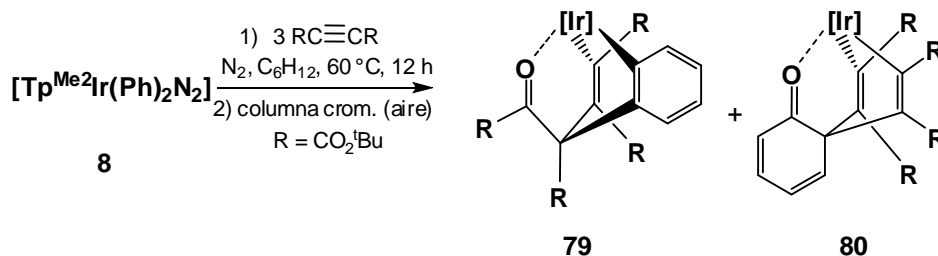
<sup>53</sup> No existe método sintético que epoxide los enlaces C-C del benceno, aunque los epóxidos bencénicos pueden obtenerse por otros métodos (incluso se conocen derivados tris (epóxidos). La epoxidación enzimática del benceno y derivados aromáticos relacionados parece tener lugar en organismos vivos y que esta reacción sea la primera de una serie de eventos responsables de la toxicidad de estas sustancias. Para una revisión y cálculos teóricos de los diferentes mecanismos de oxidación catalítica de benceno a fenol mediante especies M=O véase: (a) Shiota, Y. Suzuki, K.; Yoshizama, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 3532. Estos epóxidos se abren con facilidad, mediante la acción de ácidos de Lewis, dando origen a cetonas del mismo tipo que la contenida en los compuestos **77** y **78**. (b) Jerina, D. M.; Daly, J. W.; Witkop, B.; Zaltaman-Niremberg, P.; Udenfriend, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6525. (c) Whalen, D. L.; Ross, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3678. La oxidaciones de los complejos **53** y **54** son importantes ya que las epoxidaciones de olefinas que contienen dos o mas grupos CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o grupos atractores de electrones semejantes son muy difíciles de conseguir: (d) Parker, J. K.; Davis, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4271. (e) Rozen, S.; Kol, M. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5155.



Esquema 32. Mecanismo de formación de los complejos 77a, 77b y 78.

En principio, se descarta que la reacción de oxidación tenga lugar a través de un mecanismo radicalario, ya que la adición de ciclohexadieno o hidroquinona (inhibidores de radicales libres) no afecta el curso de la reacción. La oxidación se podría producir, alternativamente, como ya se comentó mediante un ataque externo del agente oxidante (O) proveniente del H<sub>2</sub>O del medio, esto se demuestra que las especies **76** y **XI** son altamente sensibles al oxígeno del medio, pues se convierten con relativa facilidad a los derivados **77** y **78**.

De manera paralela al desarrollo de estas investigaciones se han preparado en nuestro laboratorio otros complejos que presentan un comportamiento químico similar al de las especies **77** y **78**. Aprovechando esta similitud, se decidió profundizar en el estudio de la reactividad del sistema Tp<sup>Me2</sup>Ir(Ph)<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (**8**) con el alquino diterbutil acetilendicarboxilato (DTAD), ya que este sistema ha resultado ser un buen promotor de diversos procesos, fundamentalmente de activación C-H y acoplamientos C-C.<sup>54</sup> La reacción de **8** con el alquino DTAD transcurre a 60 °C en atmósfera inerte (ciclohexano, 12 h) con la formación de una mezcla de las especies **79** y **80**, en 24 y 41% de rendimiento, respectivamente. Estos dos compuestos se separan por cromatografía en columna de gel de sílice y se han caracterizado como las dos especies bicíclicas que se muestran en el Esquema 33. Como puede observarse, en estos productos se ha producido el acoplamiento de dos unidades del alquino DTAD y un fragmento C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>55</sup> procedente del producto original.



**Esquema 33.** Síntesis de los complejos **79** y **80**.

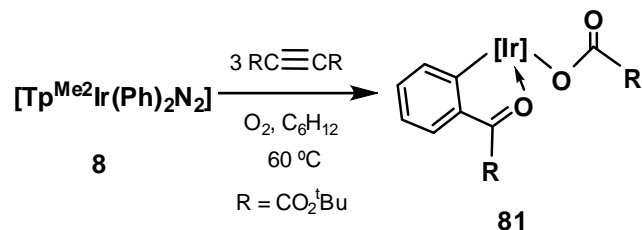
Estos metalaciclos experimentan una oxidación análoga a la descrita para **77** y **78** en la que el aire remanente en el medio de reacción actúa como agente oxidante. Aunque el

<sup>54</sup> Paneque, M.; Poveda, M. L.; Santos, L. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *Chem. Commun.* **2004**, 1838.

<sup>55</sup> Algunos derivados análogos a estos, con estructura de benzometalacicloheptatrieno, se han propuesto como intermedios en la formación de naftalenos sustituidos; véase por ejemplo: (a) Whitesides, G.M.; Ehmann, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5625. (b) Bennet, M. A.; Wenger, E. *Organometallics* **1995**, *14*, 1267.

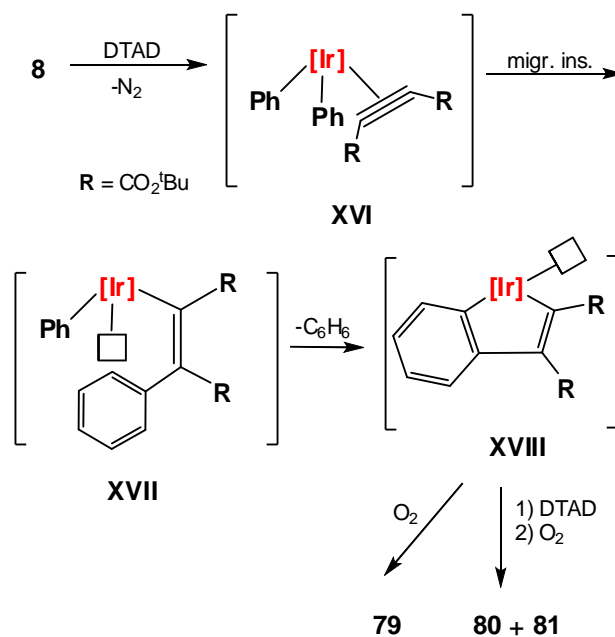


proceso de oxidación es mucho más favorable en estas condiciones, se decidió hacer esta reacción bajo atmósfera de oxígeno (2 atm., C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 60 °C, 12 h) observando la formación del nuevo derivado **81** con un rendimiento del 95% (Esquema 32). Aun cuando se agregó un exceso del alquino, sólo una molécula de éste fue incorporada a la esfera de coordinación del metal (Esquema 34).



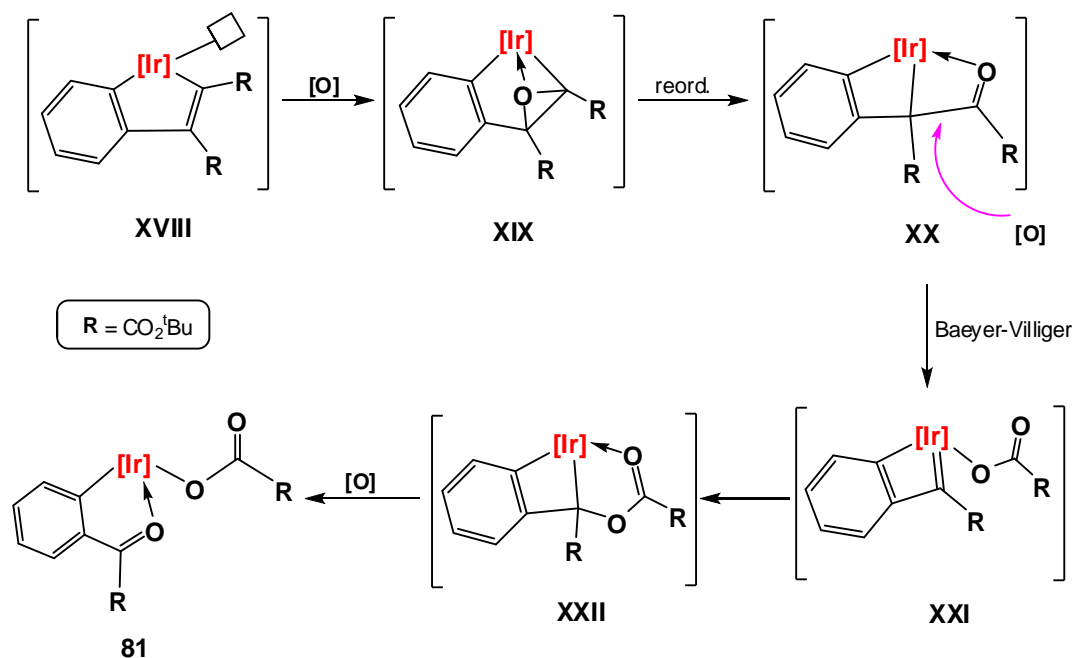
Esquema 34. Síntesis del complejo **81**.

Se puede deducir que en la formación de estos complejos, se podría esperar en principio la adopción de un mecanismo análogo al del proceso descrito en el Esquema 32, al menos en su primera etapa, con la correspondiente inserción de un grupo fenilo así como la formación del intermediario metalaciclopentadieno **XVII**. La vacante de este intermedio se cubre por la reacción con el otro equivalente de alquino o mediante el respectivo proceso de oxidación, ya que existe una marcada competencia entre estos dos reactivos (Esquema 35).



Esquema 35. Mecanismo común para los complejos **70**, **80** y **81** a partir de **8**.

Con base en estas observaciones, se concluye que la formación del complejo **81** se lleva a cabo directamente mediante un proceso de oxidación sobre el enlace doble del metalaciclo **XVIII**,<sup>56</sup> a través de un intermediario oxo,<sup>57</sup> para formar la especie **XIX** que experimenta un reordenamiento en el epóxido que luego es oxidado mediante un proceso Baeyer-Villiger para fragmentar el enlace C-C proveniente del ligante alquino generando los intermediarios **XX** e iridaciclobutadieno **XXI** que es fácilmente oxidado (Esquema 36).<sup>58</sup>



**Esquema 36.** Mecanismo propuesto para la formación del derivado **81** a partir del intermediario **XVIII**.

Finalmente, se puede concluir que en comparación con los sistemas activados con DMAD, los iridaciclos provenientes de DTAD y DPB experimentan un proceso de oxidación en condiciones de reacción más suaves generando nuevos derivados como resultado de la marcada competencia entre el oxígeno y otra molécula de alquino.

<sup>56</sup> Notar que: en este caso el proceso de oxidación se lleva a cabo en la posición  $\alpha$ - $\beta$  del anillo, mientras que en los iridaciclos de siete miembros la posición  $\gamma$ - $\delta$  del iridaciclo es preferentemente oxidada.

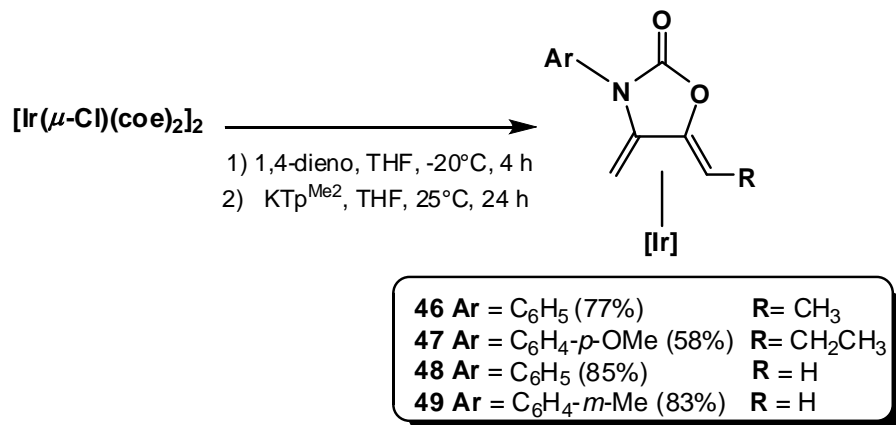
<sup>57</sup> (b) Jacobi, B. G.; Laitar, D. S.; Pu, L.; Wargocki, M. F.; DiPasquale, A. G.; Fortner, K. C.; Schuck, S. M.; Brown, S. N. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4815. Para un oxo derivado de Ir(III) ver: (c) Glueck, D. S.; Wu, J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2041.

<sup>58</sup> (a) Löwe, C.; Shklover, V.; Berke, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 3396. (b) Padolik, L. L.; Galluci, J. C.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9986.

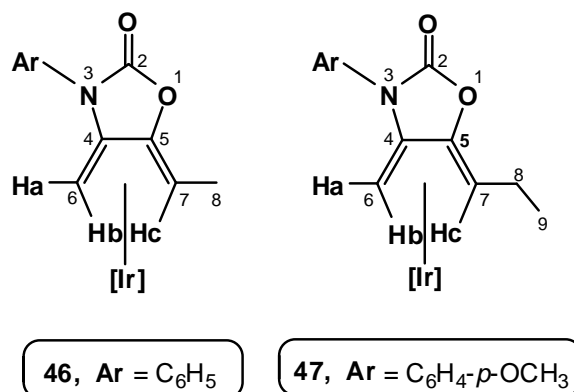
## 4. CONCLUSIONES

De los resultados experimentales se puede concluir:

1. Los dienos exocíclicos de *exo*-2-oxazolidinonas **42-45** se coordinan al fragmento de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ , formando aductos  $\eta^4: \pi^2$ , **46-49**.

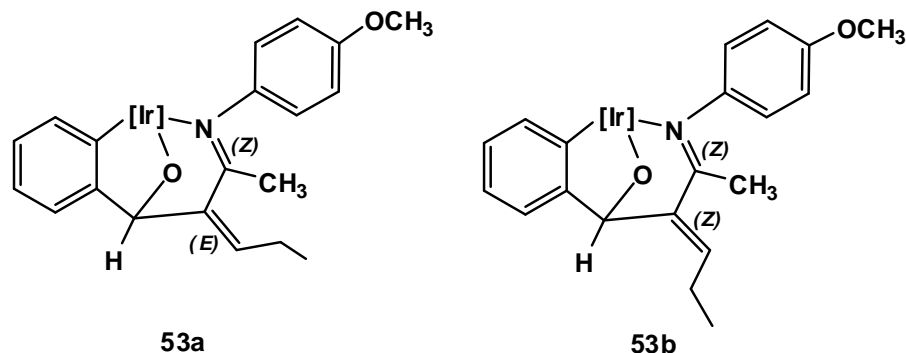


2. Al evaluar el efecto de los sustituyentes en el grupo metilénico para los complejos **46-47**, no se observan cambios en la configuración del dieno durante la coordinación hacia el centro metálico y tampoco se observa un efecto estérico importante por la presencia de los grupos metilo y etilo en el fragmento dieno de los complejos de Ir(I).



3. La activación de los complejos  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CHCH}_3)]$  (**46**), y  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)]$  (**47**) con benzaldehído genera los aductos de Ir(III) **52** y **53**, respectivamente. Estos últimos parecen obedecer a

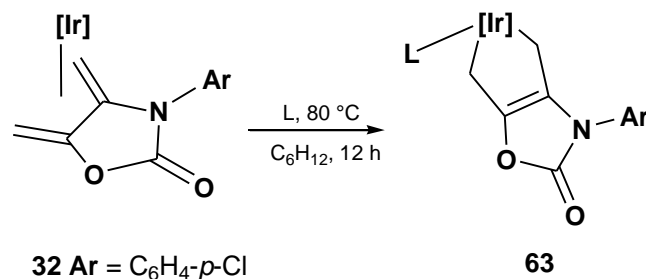
un comportamiento general, en el cual no hay retención de la configuración del doble enlace en el proceso de coordinación hacia el metal; debido a esto, se generarán mezclas de isómeros en los biciclos de Ir(III).



4. La activación de los complejos  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{dieno})]$  con aldehídos aromáticos induce en estos una variedad de reacciones de activación de enlaces C-X (X = H, O) y otras transformaciones organometálicas elementales.

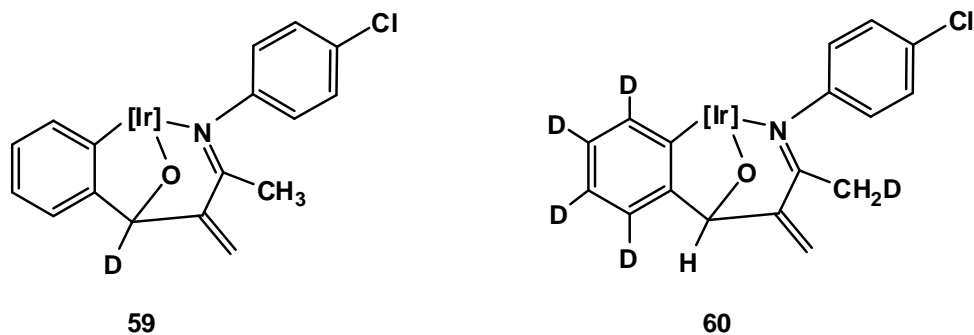
- Activaciones múltiples de enlaces C-H.
- Reacciones de activación de enlaces C-O.
- Reacciones de formación de nuevos enlaces C-C.

5. El tratamiento del complejo  $\eta^4$ -dieno $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) con una variedad de bases de Lewis, duras y blandas, induce un cambio en el modo de coordinación del ligante dieno de  $\eta^4:\pi^2$  a  $\eta^2:\sigma^2$  y la formación de los derivados de Ir(III) de composición  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^2:\sigma^2\text{-CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O}))(\text{L})]$  (**63a-63c**) (L = CO, MeCN y  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

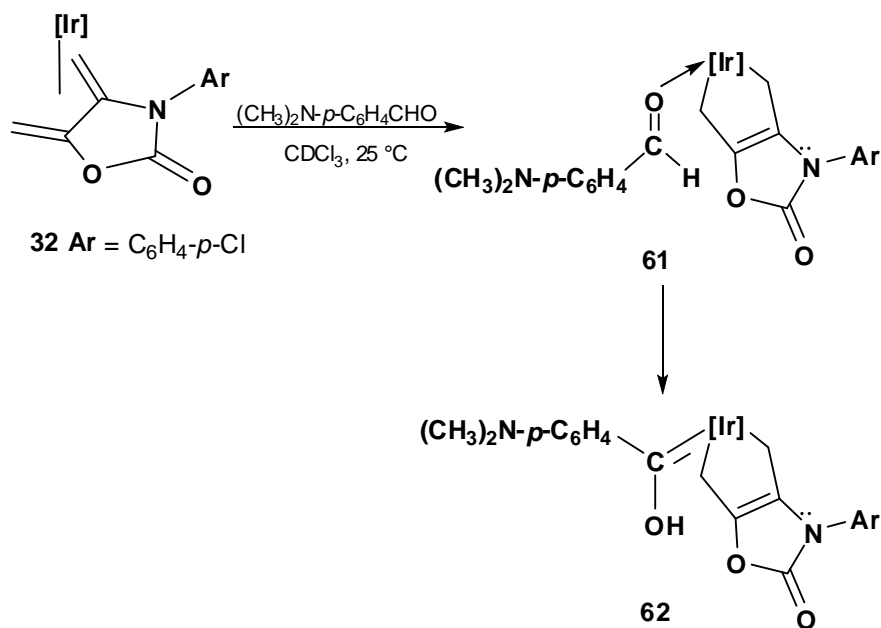


**a:** L = Py  
**b:** L =  $\text{CH}_3\text{CN}$   
**c:** L = CO

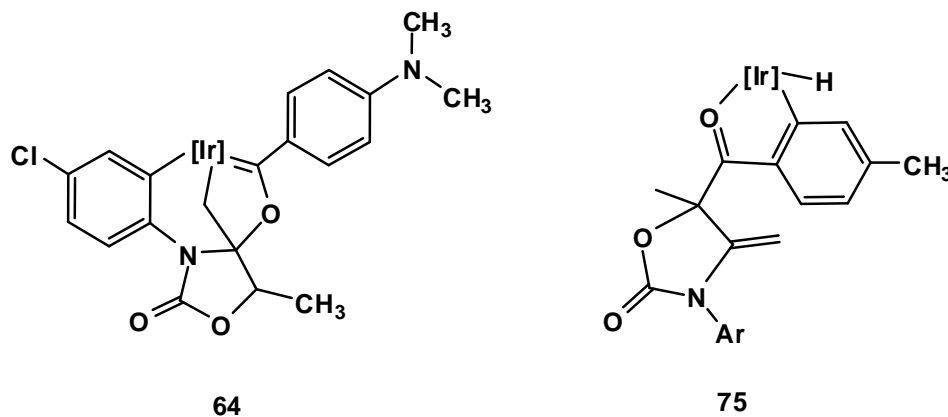
6. Mediante los experimentos de deutерación empleando los agentes deutерados  $C_6H_5CDO$  y  $C_6D_5CHO$ , se concluye que la formación de los iridabiciclos **59** y **60** implica un acoplamiento del átomo de carbono del carbonilo del aldehído con el dieno original y posterior descarboxilación y ortometalación del anillo aromático del aldehído.



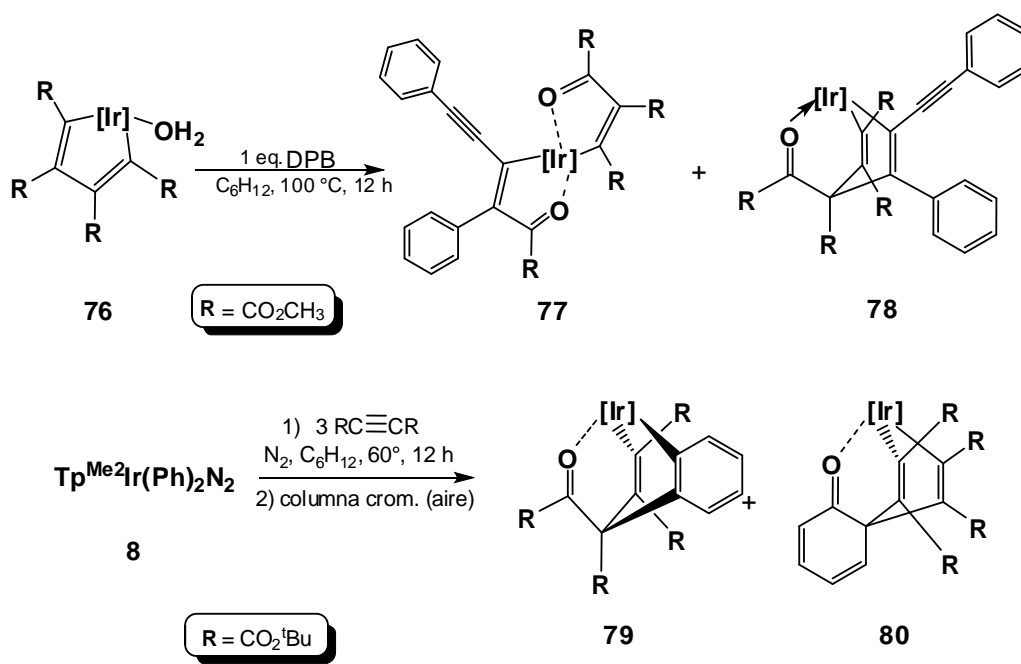
7. De manera general, y con base en los experimentos realizados, se considera que la primera etapa de las reacciones estudiadas es la formación del aducto de Ir(III)  $\eta^1$ -OC(H)R-Ir (R =  $C_6H_4$ ,  $C_6H_4$ -*p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) **61**, el cual conlleva a variaciones estructurales drásticas en el curso de las reacciones dependiendo de la naturaleza del sustituyente del anillo aromático de los diferentes aldehídos empleados.



8. Para el caso de  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-p\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , se pueden aislar complejos de naturaleza carbeno bicíclico de Fischer (**64**), donde el rendimiento de éstos depende del disolvente empleado. La reacción del complejo con *p*-tolilaldehído conduce a la formación del complejo hidruro **75**.



9. Al estudiar la reactividad de los compuestos  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N})_2$  (**8**) y  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})(\text{H}_2\text{O}))]$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$ ) (**76**) con alquinos como el DTAD y DPB, se demostró que pueden incorporar una o dos moléculas de alquino dando lugar, mediante acoplamiento regioselectivo y procesos de oxidación, a metalaciclopentadienos (**77**) y metalaciclohexatrienos (**78-80**).



10. La reacción del metalacicloheptatrieno **XI** con un agente oxidante permite la oxidación selectiva del doble enlace  $\gamma$ - $\delta$  correspondiente, con formación de grupos ceto en los grupos funcionales. En estos procesos se propone un oxoderivado de Ir(V) como intermediario de reacción (**XIII** o **XIX**). La sobreoxidación de estas especies conduce a derivados cíclicos a través de un proceso Baeyer-Villiger. Estos últimos derivados son inusuales en tanto que poseen sustituyentes  $\text{CO}_2\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{}^t\text{Bu}$ ), atractores típicos de electrones.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

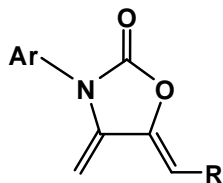
Los análisis de los compuestos incluidos en el presente trabajo se han llevado a cabo en el Servicio de Microanálisis de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (IPN) y en el Departamento de Servicios de la Universidad de Sevilla. Los espectros de IR se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer system 2000 FT-IR en matriz de KBr y *hatr*. Los espectros de resonancia magnética nuclear se han registrado en espectrómetros Bruker, modelos DPX-400, DRX-500; además de Jeol-400. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  están referenciados con respecto al tetrametilsilano, usando las señales residuales de resonancia del disolvente empleado en cada caso como referencia interna.

La mayoría de las asignaciones de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$  se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos de desacoplamiento  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -gated, COSY, HETCOR  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC y HMBC).

Todos los experimentos para la obtención de nuevos complejos de iridio, se realizaron bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con nitrógeno). Algunos de los disolventes y reactivos líquidos utilizados se secaron, destilaron y desgasificaron antes de usarse siguiendo procedimientos convencionales.

El estudio de difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker-Smart 5000 CCD y un equipo Enraf-Nonius Kappa CCD.



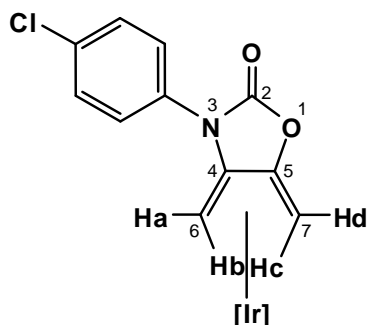
**Método general de síntesis para la obtención de oxazolidin-2-onas *N*-sustituídas.**

<b>30</b>	Ar = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl	R = H
<b>42</b>	Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R = CH <sub>3</sub>
<b>43</b>	Ar = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	R = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
<b>44</b>	Ar = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R = H
<b>45</b>	Ar = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>m</i> -CH <sub>3</sub>	R = CH <sub>3</sub>

**Síntesis:**

En un matraz de 25 mL de dos bocas, provisto de un embudo de adición, agitación magnética y atmósfera de nitrógeno, a temperatura ambiente se colocaron en 10 mL de tolueno anhidro, 2.5 g (0.02 mol) de carbonato de litio (secado previamente a 100 °C), 3.0 g, (0.034 mol) de 2,3-butanodiona o 2,3-pentanodiona y 5.29 g (0.052 mol) de trietilamina. La mezcla resultante se agita durante treinta minutos. Por otra parte se disolvieron (0.052 mol) del arilisocianato en 10 mL de dioxano anhidro y con un embudo de adición se agrega la solución en un tiempo aproximado de una hora a la mezcla anterior, terminada la adición se continua la agitación durante 24 h más a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se filtra y se evapora a vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel previamente tratada con trietilamina al 10% en hexano y se eluye en una mezcla hexano:acetato de etilo (95:5) obteniéndose un sólido color blanco.

## Compuesto 32



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.104 g, 0.155 mmol) de  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  en 20 mL de THF seco, enfriado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , luego se agregaron (0.068 g, 0.306 mmol) de N-(p-cloroaril)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona (**30**). Después de 20 min. de agitación, la mezcla de reacción se tornó café. A continuación se transfirieron al matraz de reacción (0.080 g, 0.239 mmol) de hidrottris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato ( $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$ ) en 20 mL de THF, la mezcla se agitó durante 4 h a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Al término de este tiempo, el solvente fue removido con vacío y el sólido extraído con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL, 50/50). La mezcla resultante se evaporó bajo presión reducida y el sólido se lavó con pentano para eliminar materia prima remanente. Se obtiene un polvo de color beige, con rendimiento del (0.075 g, 68%)

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido café

P. M. 711 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2925 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2529 (B-H), 1779 (CO), 1496 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1211 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

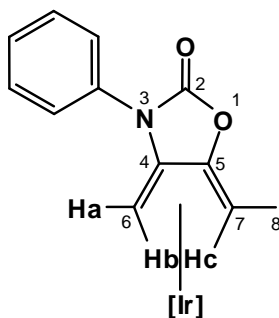
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.67, 7.43 (2 d, 2H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$ ; 4  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.81, 5.69, 5.54 (3 s, 1H cada, 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.31 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.1\text{ Hz}$ ; H7d), 3.29 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}}$

= 6.5 Hz; H6a), 0.94 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz; H7c), 0.67 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz; H6b), 2.38, 2.31, 2.27, 2.19, 1.58 (6 s, 1:2:1:1:1, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 155.6 (C2), 153.7, 151.6, 149.5, 143.4, 143.2, 143.1 (C<sub>qpz</sub>), 134.8, 132.2 (C<sub>qPh</sub>), 129.4, 124.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 166$  Hz; 2 y 2 CH<sub>Ph</sub>), 107.8, 107.3, 106.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 172$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 107.0 (C5), 98.0 (C4), 15.1, 14.4, 14.3, 13.0, 12.6 (1:1:1:2:1,  $^1J_{\text{CH}} = 127$  Hz; CH<sub>3pz</sub>), -11.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 153.0$  Hz; C7), -11.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 153.0$  Hz; C6).

**Anal. Cal.** para C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>BClN<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Ir·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C, 40.74, H, 4.05, N, 12.32, **Exp:** C, 41.0, H, 4.6, N, 11.8.

## Compuesto 46



## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.255 g, 0.377 mmol) de  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  en 20 mL de THF seco, enfriado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , luego se agregaron (0.150 g, 0.745 mmol) de (5Z)-N-Fenil-5-etiliden-4-metilen-1,3-oxazolidin-2-ona (**42**). Después de 2 h de agitación, la mezcla de reacción se tornó de color café. A continuación, se transfirieron al matraz de reacción (0.221 g, 0.745 mmol) de hidrottris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato ( $\text{KTP}^{\text{Me}_2}$ ) en 20 mL de THF, la mezcla se agitó durante 12 h a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Al término de este tiempo, el solvente fue removido con vacío y el sólido extraído con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL, 50/50). La mezcla resultante se evaporó bajo presión reducida y el sólido se lavó con pentano para eliminar materia prima remanente. Se obtiene un polvo de color beige, con rendimiento del (0.195 g, 77%).

## Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido beige

P. M. 691 g/mol

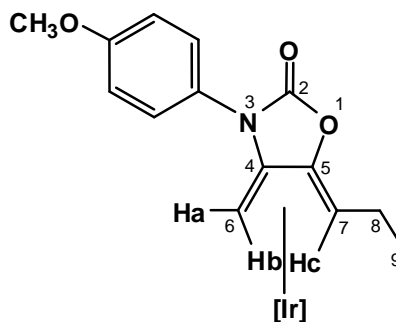
**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2922 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2525 (B-H), 1773 (CO), 1492 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1384 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):** 7.69 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6, 0.9\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.46 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.29 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.85, 5.70, 5.49 (s, 1H cada; 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.21 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.3\text{ Hz}$ ; H6a), 0.51 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$ ; H6b), 2.43, 2.32, 2.26,

2.24, 1.51 (s, 1:1:2:1:1, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 1.28 (q, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz; H7c), 0.99 (d, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz; CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): 155.9 (C2), 153.9, 151.6, 149.5, 143.9, 143.5, 143.0 (C<sub>qpz</sub>), 136.4 (C9), 129.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.3 Hz; 2 CH<sub>Ph</sub>), 126.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163.2 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 123.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160.5 Hz; 2 CH<sub>Ph</sub>), 107.7, 107.6, 106.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 173.3 Hz; CH<sub>pz</sub>), 109.9 (C5), 90.5 (C4), 16.0, 14.9, 13.7, 13.3, 13.1, 12.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.5 Hz; CH<sub>3pz</sub>), 14.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.6 Hz; C8), 1.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 153 Hz; C7), -11.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 152.1 Hz; C6).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>2</sub>Ir (M<sup>+</sup>) 691.2418.

**Compuesto 47****Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocaron (0.200 g, 0.299 mmol) de  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  en 20 mL de THF seco, enfriado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , luego se agregaron (0.145 g, 0.592 mmol) de (5Z)-N-(4-metoxifenil)-4-metilen-5-propiliden-1,3-oxazolidin-2-ona (**43**). Después de 2h de agitación, la mezcla de reacción se tornó de color café. A continuación se transfirieron al matraz de reacción (0.176 g, 0.592 mmol) de hidrottris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato ( $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$ ) en 20 mL de THF, la mezcla se agitó durante 24 h a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Al término de este tiempo, el solvente fue removido con vacío y el sólido extraído con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL, 50/50). La mezcla resultante se evaporó bajo presión reducida y el sólido se lavó con pentano para eliminar materia prima remanente. Se obtiene un polvo de color beige, con rendimiento del (0.128 g, 58%).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido beige

P. M. 735 g/mol

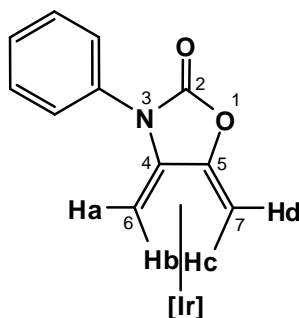
**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2920 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2516 (B-H), 1766 (CO), 1514 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1248 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):** 7.58, 6.97 (2d, 2H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2\text{ Hz}$ ;  $4\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.83, 5.68, 5.49 (s, 1H cada;  $3\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.82 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.18 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 5.8\text{ Hz}$ ;  $\text{H}_{6a}$ ), 2.42, 2.32, 2.25, 2.23, 2.22, 1.55 (s, 3H cada;  $6\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 1.48, 1.34 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.14 (t,

1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.60$ ; H7c), 0.95 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.34$  Hz; CH<sub>3</sub>), 0.49 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 5.88$  Hz; H6b).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 158.1 (C2), 156.1 (C13), 153.9, 151.7, 149.3, 143.8, 143.4, 142.9 (C<sub>qpz</sub>), 129.0 (C10), 124.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.8$  Hz; 2 CH<sub>Ph</sub>), 114.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.9$  Hz; 2 CH<sub>Ph</sub>), 109.2 (C5), 107.6, 107.5, 106.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 173.0$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 91.4 (C4), 55.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 144.1$  Hz; OCH<sub>3</sub>), 22.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 126.8$  Hz; C8), 16.0, 15.0, 14.5, 13.3, 13.1, 12.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 127.8$  Hz; CH<sub>3pz</sub>), 13.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 127.8$  Hz; CH<sub>3</sub>), 9.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 145.7$  Hz; C7), -12.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 152.6$  Hz; C6).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>3</sub>Ir (M<sup>+</sup>) 735.2680.

**Compuesto 48****Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocaron (0.339 g, 0.502 mmol) de  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  en 20 mL de THF seco, enfriado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , luego se agregaron (0.188 g, 1.0 mmol) de *N*-Fenil-4,5-dimetil-1,3-oxazolidin-2-ona (**44**). Después de 2h de agitación, la mezcla de reacción se tornó de color café. A continuación se transfirieron al matraz de reacción (0.298 g, 1.0 mmol) de hidrottris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato ( $\text{KTP}^{\text{Me}_2}$ ) en 20 mL de THF, la mezcla se agitó durante 24 h a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Al término de este tiempo, el solvente fue removido con vacío y el sólido extraído con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL, 50/50). La mezcla resultante se evaporó bajo presión reducida y el sólido se lavó con pentano para eliminar materia prima remanente. Se obtiene un polvo de color beige, (0.29 g, 85%) de rendimiento.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido beige

P. M. 677 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2921 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2529 (B-H), 1779 (CO), 1495 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1385 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.72 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{ Hz}$ ; 2  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.47 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$ ; 2  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.30 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$ ; 4  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.82, 5.70, 5.53 (3 s, 1H cada; 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.32 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$ ; H7d), 3.30 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$ ; H6a), 0.97 (d, 1H,

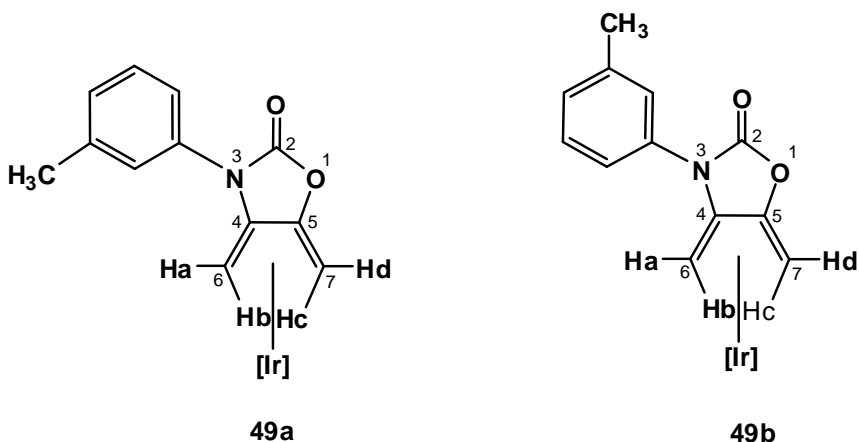


$^2J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz; H7c), 0.67 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz; H6b), 2.38, 2.33, 2.32, 2.27, 2.21, 1.57 (6 s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 156.0 (C2), 153.6, 151.8, 149.7, 144.2, 143.6, 143.2 (C<sub>qpz</sub>), 136.3, 130.7 (C<sub>qPh</sub>), 129.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 168.3$  Hz; 4 CH<sub>Ph</sub>), 123.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 167$  Hz; CH<sub>Ph</sub>), 107.8, 107.3, 106.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 173.5$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 106.9 (C5), 98.6 (C4), 15.0, 14.4, 13.0, 12.6, 12.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.3$  Hz; CH<sub>3pz</sub>), -11.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 151.4$  Hz; C7), -11.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 154.5$  Hz; C6).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>2</sub>Ir (M<sup>+</sup>) 677.2262.

## Compuesto 49



## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.150 g, 0.224 mmol) de  $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$  en 20 mL de THF seco, enfriado a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , luego se agregaron (0.892 g, 0.444 mmol) de N-(2-metilfenil)-4,5-dimetilen-1,3-oxazolidin-2-ona (**45**). Después de 2 h de agitación, la mezcla de reacción se tornó de color café. A continuación se transfirieron al matraz de reacción (0.132 g, 0.444 mmol) de hidrottris (3,5-dimetil-1-pirazolil) borato ( $\text{KTp}^{\text{Me}_2}$ ) en 20 mL de THF, la mezcla se agitó durante 24 h a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Al término de este tiempo, el solvente fue removido con vacío y el sólido extraído con una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL, 50/50). La mezcla resultante se evaporó bajo presión reducida y el sólido se lavó con pentano para eliminar materia prima remanente. Se obtiene un polvo de color beige, con rendimiento del (0.130 g, 83%).

## Datos espectroscópicos y analíticos de 49a:

Sólido beige

P. M. 691 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2922 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2526 (B-H), 1773 (CO), 1493 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1209 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):** 7.54, 7.52 (2d, 2H cada,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1\text{ Hz}$ ; 2  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.36 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.13 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.84, 5.72, 5.55 (s, 1H

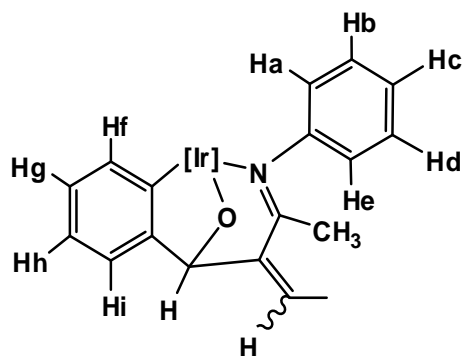
cada; 3 CH<sub>pz</sub>), 2.41 (s, 1H; CH<sub>3</sub>), 3.34 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz; H7d), 3.31 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz; H6a), 2.42, 2.38, 2.34, 2.30, 2.23, 1.60 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 0.99 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz; H7c), 0.68 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz; H6b).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR, (δ, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 155.9 (C2), 153.6, 152.4, 149.6, 143.2, 143.0, 142.9 (Cq<sub>pz</sub>), 140.4 (Cq<sub>Ph</sub>), 128.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 158.9 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 127.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 188.6 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 123.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 166.7 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 120.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 182.2 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 107.6, 107.1, 106.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 172.2 Hz; CH<sub>pz</sub>), 106.1 (C5), 98.9 (C4), 14.9, 14.2, 12.8, 12.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 127.0 Hz; CH<sub>3pz</sub>), 21.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 130.9 Hz; CH<sub>3</sub>), -11.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 152.7 Hz; C7), -12.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH=</sub> 155.8 Hz; C6).

Las señales del isómero **49b** no han sido asignadas.

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>2</sub>Ir (M+) 691.2418, encontrado 691.2408. Este dato microanalítico es para la mezcla de los derivados **49a/49b**.

## Compuesto 52



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.100g, 0.119 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CHCH}_3)]$  (**46**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.3 mL, 2.95 mmol) de benzaldehído recién destilado y seco. La suspensión se agitó durante 12 h a 80 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agregó dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel, obteniendo 0.032 g, 36% de rendimiento en mezcla.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido de color rojo

P. M. 753 g/mol

Rf = 0.175 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

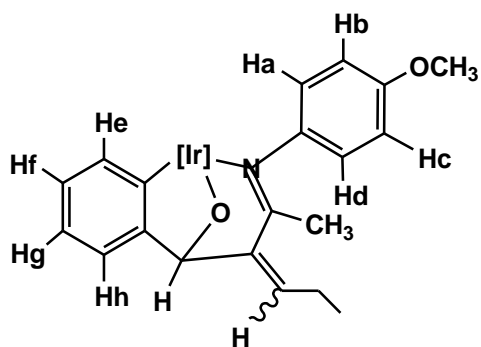
**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2919 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2526 (B-H), 1764 (CO), 1578 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1207 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.18 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.45$  Hz; Hf), 6.91 (m, 4 H; Hc-Hd, Hg-Hh), 6.76 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.09$  Hz; Hi), 6.64 (m, 1 H; Hb) 6.68 (s, 1 H; CH), 6.55 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.54$  Hz; He), 6.02 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.78$  Hz; Ha), 5.87, 5.41, 5.31 (s, 1H cada;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.75 (s, 1H; O-CH), 2.49, 2.46, 2.35, 2.28, 1.61, 1.35 (s, 3H cada;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2.04 (s, 3H;  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{N}$ ), 2.14 (d, 3 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.38$  Hz;  $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 175.1 (C=N), 161.3 (C-Ir), 152.4 (C-N), 151.7, 150.6, 150.4, 143.2, 143.0, 142.3 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 145.2 (C-C(H)O), 141.7, (C=CH), 133.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 153.0$  Hz; CH=), 138.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 164.0$  Hz; Ch), 128.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 152.6$  Hz; Cb), 127.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.8$  Hz; Ce), 126.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 155.3$  Hz; Cg), 126.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.0$  Hz; Cd), 122.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 156.1$  Hz; Ca), 122.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.1$  Hz; Ci), 121.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 156.1$  Hz; Cc), 117.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 150.5$  Hz; Cf), 107.6, 107.2, 105.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 171.8$  Hz;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 80.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 144.8$  Hz; O-CH), 23.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 129.1$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 16.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 126.2$  Hz;  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ), 18.2, 12.8, 12.7, 12.3, 11.9 (1:2:1:1:1,  $^1J_{\text{CH}} = 128.0$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**HRMS (EI)** calcd. para  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_7\text{BOIr}$  ( $\text{M}^+$ ) 753.2938, encontrado 753.2943. Este dato microanalítico es para la mezcla de los derivados **52a/52b**.

## Compuesto 53



## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.200 g, 0.296 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3)]$  (**47**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.6 mL, 5.91 mmol) de benzaldehído recién destilado y seco. La suspensión se agitó durante 12 h a 60 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agregó dietil éter (5 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel, obteniendo 0.128 g, 59 % de rendimiento en mezcla.

## Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 797 g/mol

Rf = 0.25 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2929 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2528 (B-H), 1716 (CO), 1607 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1208 ( $\text{C-O-C}_{\text{oxa}}$ ).

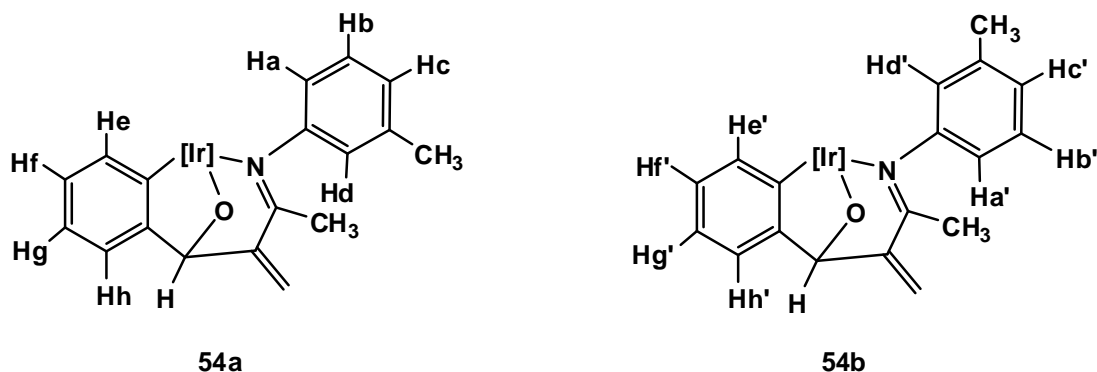
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):** 7.33 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; He), 6.98 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 1.0$  Hz; Hf), 6.96 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4, 1.0$  Hz; Hh), 6.89 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 1.1$  Hz; Hg), 6.70 (m, 1H; Hc), 6.64 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz; Hd), 6.36 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.36, 2.49$  Hz; Hb), 6.04 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2, 2.5$  Hz; Ha), 6.10, 5.65, 5.63 (s, 1H cada;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.77 (s, 1H;

CH=), 5.52 (s, 1H; H-CO), 3.84 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 2.91, 2.75 (2m, 1H cada; CH<sub>2</sub>), 2.70, 2.62, 2.59, 2.51, 1.80, 1.51 (6s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.27 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C), 1.44 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5Hz; CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (δ, 400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 175.1 (C=N), 162.3 (C-Ir), 157.8 (C-N), 152.0, 151.9, 150.7, 143.7, 143.0 (C<sub>qpz</sub>), 145.9 (C-C(H)O), 144.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 101.7 Hz; CH<sub>2</sub>), 141.8 (C=CH), 141.9 (C-OCH<sub>3</sub>), 140.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 153.8 Hz; CH), 138.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 155.8 Hz; Cf), 128.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 159.8 Hz; Cc), 123.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162.4 Hz; Ca), 122.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 119.6 Hz; Cg), 121.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 120.3 Hz; Ch), 117.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 151.8 Hz; Ce), 111.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160.6 Hz; Cd), 113.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160.3 Hz; Cb), 107.6, 107.3, 105.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 173.4 Hz; CH<sub>pz</sub>), 81.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 140.9 Hz; O-CH), 55.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 143.8 Hz; OCH<sub>3</sub>), 23.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129.6 Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 17.9, 12.6, 12.2, 12.1, 11.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.3 Hz; CH<sub>3pz</sub>), 13.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126.5 Hz; CH<sub>3</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>35</sub>H<sub>43</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>2</sub>Ir (M+) 797.3200, encontrado 797.3197. Este dato microanalítico es para la mezcla de los derivados **53a/53b**.

## Compuesto 54a y 54b



## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.100g, 0.145 mmol) de  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$  [ $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(3\text{-C}_6\text{H}_4)\text{-C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CHCH}_3)$ ] (**49a**, **49b**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.3 mL, 2.95 mmol) de benzaldehído recién destilado y seco. La suspensión se agitó durante 12 h a 60 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agregó dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel, obteniendo 0.024 g, 22 % de rendimiento en mezcla.

## Datos espectroscópicos y analíticos de 54a:

Sólido color rojo

P. M. 753 g/mol

$R_f = 0.15$  [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2925 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2526 (B-H), 1716 (CO), 1550 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1207 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.24 (s, 1H; He), 6.98 (s, 1H; Hh), 6.89 (m, 2H; Hf, Hg), 6.83 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz; Hb), 6.75 (m, 1H; Hc), 6.36 (s, 1 H; Hd), 5.66 (s, 1H; Ha),



6.14 (s, 1H; CH<sub>2</sub>) 5.93 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.90, 5.44, 5.30 (s 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.23 (s, 1H; CH-O), 2.50, 2.45, 2.35, 2.29, 1.55, 1.36 (6s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.12 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C), 1.43 (s, 1H; CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 174.6 (C=N), 160.7 (C-Ir), 152.1, 151.1, 150.8, 143.5, 143.3, 143.0 (C<sub>q</sub><sub>pz</sub>), 151.8 (C-N), 150.8 (C=CH<sub>2</sub>), 141.5 (C-C(H)O), 138.0 (C-CH<sub>3</sub>), 139.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157.6 Hz; Cg), 128.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160.7 Hz; Cd), 125.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163.7 Hz; Ch), 124.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 154.5 Hz; Ce), 124.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.3 Hz; Ca), 122.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157.6 Hz; Cf), 127.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 159.9 Hz; Cc), 126.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 159.9 Hz; Cb), 118.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 153.0 Hz; Cd), 121.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.4 Hz; CH<sub>2</sub>), 107.9, 107.6, 106.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 169.6 Hz; CH<sub>pz</sub>), 89.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 142.2 Hz; O-CH), 30.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 125.8 Hz; CH<sub>3</sub>), 23.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129.1 Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 18.6, 13.1, 13.0, 12.9, 12.4, 12.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.4 Hz; CH<sub>3pz</sub>).

#### Datos espectroscópicos y analíticos de 54b:

Sólido color rojo

P. M. 753 g/mol

Rf = 0.15 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>):** 2925 (CH<sub>3pz</sub>), 2526 (B-H), 1716 (CO), 1550 (C=C<sub>dieno</sub>), 1207 (C-O-C<sub>oxa</sub>).

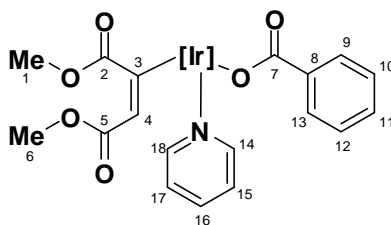
**RMN <sup>1</sup>H (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 7.24 (s, 1H; He'), 6.98 (s, 1H; Hh'), 6.89 (t, 2H; Hf', Hg'), 6.57 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz; Hb'), 6.35 (s, 1 H; Hd'), 6.76 (d, 1H; Hc'), 5.82 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.7 Hz; Ha'), 6.13 (s, 1H; CH<sub>2</sub>) 5.92 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.88, 5.42, 5.31 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.21 (s, 1H; CH-O), 2.48, 2.44, 2.34, 2.28, 1.50, 1.34 (6s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.05 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C), 1.43 (s, 1H; CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 174.7 (C=N), 160.8 (C-Ir), 152.3, 151.1, 143.6, 143.3, 142.7 (C<sub>q</sub><sub>pz</sub>), 151.8 (C-N), 150.8 (C=CH<sub>2</sub>), 141.6 (C-C(H)O), 136.0 (C-CH<sub>3</sub>),

139.1 ( $^1J_{CH} = 157.6$  Hz; Cf, Cg'), 125.8 ( $^1J_{CH} = 163.7$  Hz; Ch'), 118.6 ( $^1J_{CH} = 146.9$  Hz; Cd'), 128.3 ( $^1J_{CH} = 160.7$  Hz; Cb'), 124.4 ( $^1J_{CH} = 158.3$  Hz; Ce') 122.9 ( $^1J_{CH} = 151.5$  Hz; Cc'), 119.6 ( $^1J_{CH} = 162.9$  Hz; Ca'), 121.3 ( $^1J_{CH} = 158.4$  Hz; CH<sub>2</sub>), 108.0, 107.6, 106.0 ( $^1J_{CH} = 169.6$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.9 ( $^1J_{CH} = 142.2$  Hz; O-CH), 34.5 ( $^1J_{CH} = 125.8$  Hz; CH<sub>3</sub>), 23.2 ( $^1J_{CH} = 129.1$  Hz; CH<sub>3</sub>-C=N'), 18.3, 13.1, 13.0, 12.9, 12.4, 12.2 ( $^1J_{CH} = 128.4$  Hz; CH<sub>3</sub>'pz).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>BOIr (M<sup>+</sup>) 753.2938, encontrado 753.2937. Este dato microanalítico es para la mezcla de los derivados **54a/54b**.

## Complejo 56



## Síntesis:

Se disuelven 50 mg (0.065mmol) del compuesto de  $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOC}_6\text{H}_5)]$  (**55**) en 1mL (12.4mmol) de piridina, la suspensión se calienta a 60 °C por 12 h. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de  $^1\text{H}$  indica la presencia del complejo **56** con un rendimiento del 89% (48 mg).

## Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color amarillo

P. M. 832 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3447 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 2927 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2532 (B-H), 1703 (CO).

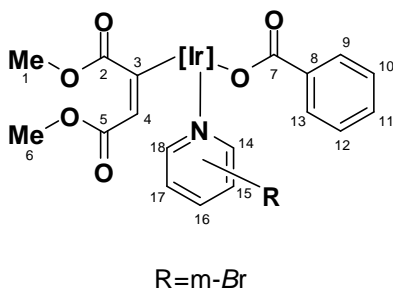
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 9.20 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.5$  Hz; H14), 8.02 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$  Hz; H9, H13), 7.65 (t, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz; H16), 7.50 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.4$  Hz; H18), 7.36 (t, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$  Hz; H17), 7.27 (m, 3H; H10-H12), 6.91 (t, 1H;  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz; H15), 5.76, 5.63, 5.56 (3s, 1H cada;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.52 (s, 1H; H4), 3.88 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ -1), 3.46 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ -6), 2.44, 2.38, 2.36, 1.93, 1.54, 0.83 (6s, 3H cada;  $6\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 177.8 (C2), 171.7 (C7), 164.0 (C5), 155.8 (C3), 154.0 ( $^1J_{\text{C-H}} = 178.4$  Hz; C18), 153.5 ( $^1J_{\text{C-H}} = 182.20$  Hz; C14), 152.7, 151.2, 151.1, 144.6, 143.2 ( $6\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 137.7 ( $^1J_{\text{C-H}} = 159.1$  Hz; C16), 135.8 (C8), 130.0 ( $^1J_{\text{C-H}} = 159.1$  Hz; C11), 129.7 ( $^1J_{\text{C-H}} = 162.20$  Hz; C9, C13), 127.6 ( $^1J_{\text{C-H}} = 158.4$  Hz; C10, C12), 127.2 ( $^1J_{\text{C-H}} = 166.3$  Hz; C4), 124.5 ( $^1J_{\text{C-H}} = 166.8$  Hz; C15), 123.9 ( $^1J_{\text{C-H}} = 169.9$  Hz; C17), 108.3, 107.5,

107.2 ( $^1J_{C-H}$  = 173.8 Hz; 3CH<sub>pz</sub>), 51.0 ( $^1J_{C-H}$  = 146.1 Hz; CH<sub>3</sub>-6), 50.9 ( $^1J_{C-H}$  = 146.1 Hz; CH<sub>3</sub>-1), 15.3, 14.7, 13.0, 12.7, 10.9 ( $^1J_{C-H}$  = 128.4 Hz; 6CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>6</sub>Ir (M<sup>+</sup>) 832.2606.

## Complejo 57



## Síntesis:

Se disuelven 25 mg (0.033mmol) del compuesto de  $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOC}_6\text{H}_5)]$  (**55**) en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adiciona 10 $\mu\text{L}$  (0.098 mmol) de 3-Br-piridina, la mezcla de reacción se coloca en agitación y se calienta a 60 °C por 5 h. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de  $^1\text{H}$  indica la formación cuantitativa del complejo **57**.

Datos espectroscópicos y analíticos de **57a**:

Sólido color beige

P. M. 911 g/mol

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 9.47 (s, 1H; H14), 9.29 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.81$  Hz; H18), 8.09 (m, 2H; H9,H13), 7.89 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.01$  Hz; H16), 7.44 (t, 1H;  $^3J_{\text{H-H}} = 7.75$  Hz; H11), 7.36 (m, 2H; H10, H12), 6.89 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.83, 6.0$  Hz; H17), 5.83, 5.73, 5.63 (3s, 1H cada;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.57 (s, 1H; H4), 4.06 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ -1), 3.54 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ -6), 2.51, 2.46, 2.43, 2.01, 1.64, 0.95 (6s, 3H cada;  $6\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):** 177.3 (C2), 171.3 (C7), 163.8 (C5), 154.7 (C3), 152.0 ( $^1J_{\text{C-H}} = 162.0$  Hz; C18), 154.9 ( $^1J_{\text{C-H}} = 193.9$  Hz; C14), 152.7, 150.8, 150.7, 144.4, 143.2, 143.1 ( $6\text{C}_{\text{pz}}$ ), 140.0 ( $^1J_{\text{C-H}} = 164.0$  Hz; C16), 135.2 (C8), 129.8 ( $^1J_{\text{C-H}} = 155.4$  Hz; C11), 129.4 ( $^1J_{\text{C-H}} = 153.8$  Hz; C9, C13), 127.5 ( $^1J_{\text{C-H}} = 159.4$  Hz; C10, C12), 126.9

( $^1J_{C-H} = 165.7$  Hz; C4), 124.7 ( $^1J_{C-H} = 169.0$  Hz; C17), 119.2 (C15), 108.1, 107.4, 107.1 ( $^1J_{C-H} = 174.7$  Hz; 3CH<sub>pz</sub>), 51.2 ( $^1J_{C-H} = 146.2$  Hz; CH<sub>3-6</sub>), 50.8 ( $^1J_{C-H} = 146.1$  Hz; CH<sub>3-1</sub>), 15.0, 14.6, 12.8, 12.5, 10.9 ( $^1J_{C-H} = 128.7$  Hz; 6CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>6</sub>IrBr (M<sup>+</sup>) 910.1711.

### Datos espectroscópicos y analíticos de 57b:

Sólido color beige

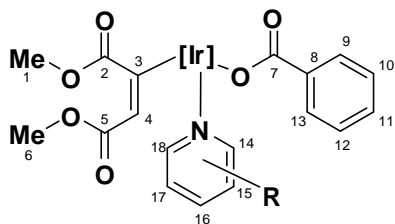
P. M. 911 g/mol

**RMN <sup>1</sup>H (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 9.47 (s, 1H; H14), 9.29 (d, 1H,  $^3J_{H-H} = 5.81$  Hz; H18), 8.09 (m, 2H; H9,H13), 7.44 (t, 1H,  $^3J_{H-H} = 7.75$  Hz; H11), 7.60 (d, 1H,  $^3J_{H-H} = 6.0$  Hz; H16), 7.36 (m, 2H; H10, H12), 6.89 (dd, 1H,  $^3J_{H-H} = 7.83, 6.0$  Hz; H17), 5.87, 5.71, 5.66 (3s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 4.56 (s, 1H; H4), 3.95 (s, 3H; CH<sub>3-1</sub>), 3.84 (s, 3H; CH<sub>3-6</sub>), 2.53, 2.46, 1.99, 1.66, 0.99 (6s, 3H cada; 6CH<sub>3pz</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 177.6 (C2), 171.3 (C7), 163.8 (C5), 154.7 (C3), 152.1 ( $^1J_{C-H} = 164.5$  Hz; C18), 154.4 ( $^1J_{C-H} = 190.0$  Hz; C14), 152.5, 150.5, 144.7, 143.4, 143.3 (6C<sub>qpz</sub>), 140.1 ( $^1J_{C-H} = 164.0$  Hz; C16), 135.5 (C8), 130.0 ( $^1J_{C-H} = 155.4$  Hz; C11), 129.4 ( $^1J_{C-H} = 153.8$  Hz; C9, C13), 127.5 ( $^1J_{C-H} = 159.3$  Hz; C10, C12), 127.0 ( $^1J_{C-H} = 165.6$  Hz; C4), 124.2 ( $^1J_{C-H} = 169.5$  Hz; C17), 119.5 (C15), 108.2, 107.4, 107.2 ( $^1J_{C-H} = 171.1$  Hz; 3CH<sub>pz</sub>), 51.8 ( $^1J_{C-H} = 145.9$  Hz; CH<sub>3-6</sub>), 50.7 ( $^1J_{C-H} = 146.0$  Hz; CH<sub>3-1</sub>), 14.8, 14.5, 13.0, 12.8, 12.6, 11.0 ( $^1J_{C-H} = 128.4$  Hz; 6CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>6</sub>IrBr (M<sup>+</sup>) 910.1711.

## Complejo 58

R=*m*-Cl

## Síntesis:

Se disuelven 25 mg (0.033mmol) del compuesto de  $[\text{Ir}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOC}_6\text{H}_5)]$  (**55**) en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se adiciona  $9\mu\text{L}$  (0.096 mmol) de 3-Cl-piridina, la mezcla de reacción se coloca en agitación y se calienta a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de  $^1\text{H}$  indica la formación cuantitativa del complejo **58**.

## Datos espectroscópicos y analíticos de 58a:

Sólido color beige

P. M. 866 g/mol

**RMN  $^1\text{H}$**  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 9.36 (s, 1H; H14), 9.25 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=5.77$  Hz; H18), 8.09 (m, 2H; H9, H13), 7.75 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=8.15$  Hz; H16), 7.44 (t, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=7.68$  Hz; H11), 7.37 (m, 2H; H10, H12), 6.94 (dd, 1H;  $^3J_{\text{H-H}}=7.84$ , 6.1 Hz, H17), 5.89, 5.72, 5.64 (3s, 1H cada;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 4.57 (s, 1H; H4), 4.04 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ -1), 3.54 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ -6), 2.51, 2.46, 2.43, 2.01, 1.63, 0.98 (6s, 3H cada;  $6\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$**  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ): 177.2 (C2), 171.3 (C7), 163.7 (C5), 154.7 (C3), 152.9 ( $^1J_{\text{C-H}}=147.0$  Hz; C14), 151.8 ( $^1J_{\text{C-H}}=142.2$  Hz; C18), 152.6, 152.4, 150.8, 144.5, 143.2, 143.1 ( $6\text{C}_{\text{pz}}$ ), 137.2 ( $^1J_{\text{C-H}}=160.0$  Hz; C16), 135.2 (C8), 132.0 (C15), 129.9 ( $^1J_{\text{C-H}}=159.3$  Hz; C11), 129.4 ( $^1J_{\text{C-H}}=161.4$  Hz; C9, C13), 127.5 ( $^1J_{\text{C-H}}=159.3$  Hz; C10,

C12), 127.0 ( $^1J_{C-H} = 165.6$  Hz; C4), 124.3 ( $^1J_{C-H} = 163.2$  Hz; C17), 108.1, 107.4, 107.1 ( $^1J_{C-H} = 173.4$  Hz; 3CH<sub>pz</sub>), 51.0 ( $^1J_{C-H} = 146.4$  Hz; CH<sub>3-6</sub>), 50.7 ( $^1J_{C-H} = 145.9$  Hz; CH<sub>3-1</sub>), 15.0, 14.6, 12.8 (2C), 12.4, 10.8 ( $^1J_{C-H} = 128.3$  Hz; 6CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>6</sub>IrCl (M<sup>+</sup>) 866.2216.

### Datos espectroscópicos y analíticos de 58b:

Sólido color beige

P. M. 866 g/mol

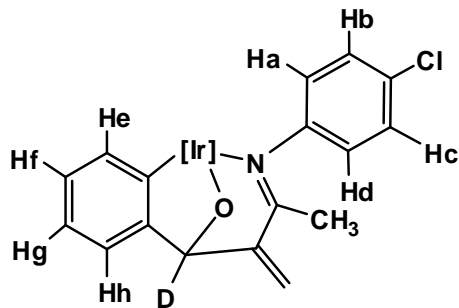
**RMN <sup>1</sup>H (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 9.36 (s, 1H; H14), 9.25 (d, 1H,  $^3J_{H-H} = 5.77$  Hz; H18), 8.09 (m, 2H; H9, H13), 7.44 (t, 1H,  $^3J_{H-H} = 7.68$  Hz; H11), 7.54 (d, 1H,  $^3J_{H-H} = 5.82$  Hz; H16), 7.39 (m, 2H; H10, H12), 6.94 (dd, 1H,  $^3J_{H-H} = 7.84$ , 6.1 Hz; H17), 5.87, 5.71, 5.66 (3s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 4.56 (s, 1H; H4), 3.96 (s, 3H; CH<sub>3-1</sub>), 3.54 (s, 3H; CH<sub>3-6</sub>), 2.53, 2.46, 1.99, 1.65, 0.98 (6s, 3H cada; 6CH<sub>3pz</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 177.5 (C2), 171.3 (C7), 163.7 (C5), 154.7 (C3), 152.9 ( $^1J_{C-H} = 147.0$  Hz; C14), 151.8 ( $^1J_{C-H} = 142.2$  Hz; C18), 152.5, 150.8 (2C), 144.7, 143.3, 143.1 (6C<sub>qpz</sub>), 137.3 ( $^1J_{C-H} = 160.0$  Hz; C16), 135.5 (C8), 132.2 (C15), 129.9 ( $^1J_{C-H} = 159.3$  Hz; C11), 129.4 ( $^1J_{C-H} = 161.4$  Hz; C9, C13), 127.5 ( $^1J_{C-H} = 159.3$  Hz; C10, C12), 127.1 ( $^1J_{C-H} = 165.2$  Hz; C4), 124.4 ( $^1J_{C-H} = 163.0$  Hz; C17), 108.3, 107.4, 107.1 ( $^1J_{C-H} = 174.8$  Hz; 3CH<sub>pz</sub>), 50.8 ( $^1J_{C-H} = 146.3$  Hz; CH<sub>3-6</sub>), 50.7 ( $^1J_{C-H} = 145.9$  Hz; CH<sub>3-1</sub>), 14.8, 14.5, 12.9, 12.8, 12.5, 10.9 ( $^1J_{C-H} = 127.2$  Hz; 6CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>6</sub>IrCl (M<sup>+</sup>) 866.2216.



## Compuesto 59



## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.100 g, 0.141 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.3 mL, 2.95 mmol) de benzaldehído deuterado ( $\text{C}_7\text{H}_5(\text{O})\text{D}$ ). La suspensión se agita durante 12 h a  $60^\circ\text{C}$ . El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a  $25^\circ\text{C}$ , obteniendo 0.053 g, 49% de rendimiento.

## Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 773 g/mol

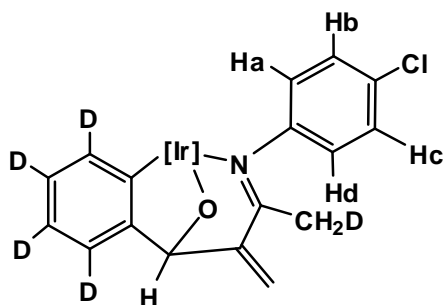
R<sub>f</sub> = 0.125 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2925 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2524 (B-H), 1549 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), C=N (1485), 1416 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1205 (C-O-Ir).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.25 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; He), 6.97 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4, 2.2$  Hz; Hc), 6.89 (m, 2H;  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz; Hh-Hf), 6.75 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; Hg), 6.66 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8, 2.6$  Hz; Hb), 6.53 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4, 2.6$  Hz; Hd), 5.98 (d, 1H,

$^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz; Ha), 6.17 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.96 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.87, 5.42, 5.39 (s, 1H cada; 3 CH<sub>pz</sub>), 2.48, 2.42, 2.37, 2.29, 1.62, 1.33 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.06 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-N=C).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 175.3 (C=N), 160.2 (C-Ir), 151.2 (C-N), 152.0, 151.7, 150.6, 143.8, 143.4, 142.7 (C<sub>qpz</sub>), 150.6 (C=CH<sub>2</sub>), 141.0 (C-C(H)O), 132.1 (C-Cl), 128.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 168.4$  Hz; Cd), 128.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 166.9$  Hz; Cb), 126.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 156.8$  Hz; Cc), 124.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.3$  Hz; Ca), 122.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 156.8$  Hz; Cg), 122.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 150$  Hz; Cf), 121.8 (CH<sub>2</sub>), 118.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 152.95$  Hz; Ce), 107.9, 107.6, 106.0 (CH<sub>pz</sub>), 23.0 (CH<sub>3</sub>-N=C), 18.6, 12.9, 12.8, 12.8, 12.7, 12.3, 12.0 (CH<sub>3pz</sub>).

**Compuesto 60****Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocaron (0.100 g, 0.141 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  **32** en 1 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.1 mL, 1.13 mmol) de benzaldehído deuterado ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{C}(\text{O})\text{H}$ ). La suspensión es agitada durante 12 h a  $60^\circ\text{C}$ . El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a  $25^\circ\text{C}$ , obteniendo 0.070 g, 64% de rendimiento.

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido color rojo

P. M. 777 g/mol

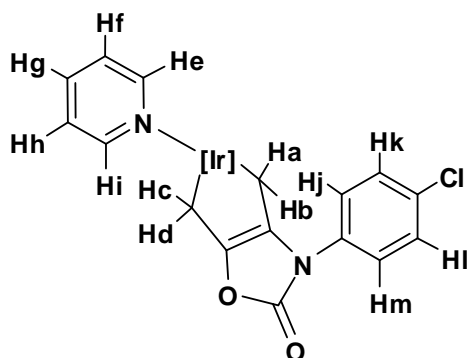
R<sub>f</sub> = 0.125 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2925 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2527 (B-H), 1550 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{diene}}$ ), C=N (1485), 1416 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1206 (C-O-Ir).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 6.97 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4, 2.4$  Hz; Hc), 6.66 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0, 2.7$  Hz; Hb), 6.53 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5, 2.7$  Hz; Hd), 5.98 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0, 2.6$  Hz; Ha), 6.17 (s, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 5.96 (s, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 5.88, 5.43, 5.39 (s, 1H cada;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 2.48, 2.43, 2.37, 2.29, 1.62, 1.34 (s, 3H cada; 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2.04 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 175.2 (C=N), 160.1 (C-Ir), 151.9, 151.6, 150.5, 143.7, 143.3, 142.6 ( $C_{\text{qpz}}$ ), 150.5 (C-N), 150.4 (C=CH<sub>2</sub>), 140.6 (C-C(H)O), 132.0 (C-Cl), 128.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.03$  Hz; Cb), 128.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.6$  Hz; Cd), 126.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.6$  Hz; Cc), 124.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.3$  Hz; Ca), 121.6 (CH<sub>2</sub>), 107.8, 107.5, 105.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 179.2$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 141.0$  Hz; O-CH), 22.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 127.5$  Hz; CH<sub>2</sub>-D-N=C), 18.5, 12.8, 12.7, 12.7, 12.3, 12.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.3$  Hz; CH<sub>3pz</sub>).

## Compuesto 63a



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se suspenden (0.100 g, 0.141 mmol) del compuesto  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  **32** en  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (3 mL) y la mezcla se agita durante 3 h a  $80^\circ\text{C}$ . Al cabo de este periodo se filtra el disolvente y el sólido resultante se evapora bajo presión reducida. A continuación, se añaden 3 mL de pentano frío y se agita vigorosamente durante algún tiempo y se separa por filtración. El rendimiento del compuesto **63a** es prácticamente cuantitativo (0.09 g, 81%).

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido verde

Peso Molecular: 790 g/mol

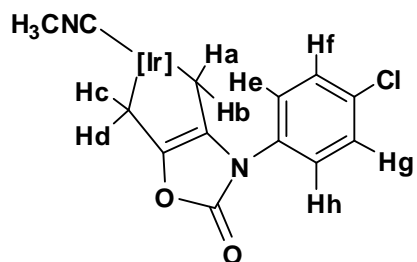
**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2870 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2528 (B-H), 1750 ( $\text{CO}_{\text{oxa}}$ ), 1496 ( $\text{CH}_2$ ), 1369 ( $\text{C-O-C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 8.45 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.8$  Hz; Hi), 7.77 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.9$  Hz; He), 7.71 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz; Hk, Hl), 7.66 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz; Hh), 7.34 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz; Hj, Hm), 7.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz; Hf), 6.84 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz; Hg), 5.74, 5.73, 5.69 (s, 1H cada;  $3\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.12 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.8$  Hz; Hb), 3.04 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.4$  Hz; Hd); 2.54 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.7$  Hz; Ha), 2.44, 2.40, 2.01, 1.40, 1.37 (s, 3 H cada, 2:1:1:1:1;  $6\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 159.0 (CO), 155.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 181.5$  Hz; Ce), 152.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 184.8$  Hz; Ci), 151.9, 135.4 ( $\text{C}_{\text{qoxa}}$ ), 151.9, 149.7, 149.5, 143.8, 143.1 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 135.0 (C-N), 130.8 (C-Cl), 134.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 154.5$  Hz; Ch); 128.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 166.0$  Hz; Cj, Cm),

126.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.2$  Hz; Cf), 124.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 170.1$  Hz; Ck, Cl), 124.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.8$  Hz; Cg),  
109.2, 107.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 172.5$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 13.3, 13.2, 13.0, 12.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 127.1$  Hz; CH<sub>3pz</sub>),  
-13.09 ( $^1J_{\text{CH}} = 129.0$  Hz; Ir-C(b,d)), -15.43 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.4$  Hz; Ir-C(a,c)),

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>N<sub>8</sub>BO<sub>2</sub>IrCl (M<sup>+</sup>) 791.2290, encontrado 791.2410.

**Compuesto 63b****Síntesis:**

En un matraz Schlenk se suspenden (0.040 g, 0.056 mmol) del compuesto  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  **32** en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1 mL, 19.15 mmol) y la mezcla de reacción se agita durante 12 h a 80 °C. Al cabo de este periodo se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 3 mL de pentano frío y se agita vigorosamente durante algún tiempo. A continuación el sólido color ámbar resultante, se separa por filtración y se seca con vacío. El rendimiento del compuesto **63b** es prácticamente cuantitativo (0.035 g, 83 %).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido marrón

Peso Molecular: 752 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2921 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2529 (B-H), 1749 ( $\text{CO}_{\text{oxa}}$ ), 1496 ( $\text{CH}_2$ ), 1209 ( $\text{C-O-C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.68 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz; He-Hh), 7.35 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz; Hf-Hg), 5.79, 5.77, 5.68 (s, 1H cada; 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 2.90 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz; Hb), 2.69 (m, 1H; Hd), 2.76 (m, 2H; Ha-Hc), 2.54 ( $\text{CH}_3\text{-CN}$ ), 2.37, 2.35, 2.34, 2.29, 2.00 (s, 2:1:1:1:1, 3H cada; 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

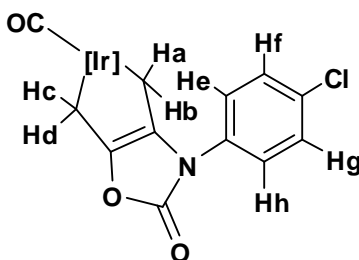
**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 158.7 (CO), 152.0, 150.4, 150.2, 143.4, 143.2, 143.1 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 151.1, 134.3 ( $\text{C}_{\text{oxa}}$ ), 135.1 (C-N), 130.6 (C-Cl), 128.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.9$  Hz; Ce-Ch), 124.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 161.9$  Hz; Cf-Cg), 114.1 ( $\text{CN-CH}_3$ ), 108.7, 107.3, 107.2 ( $^1J_{\text{CH}} =$

173.9 Hz; CH<sub>pz</sub>), 14.1, 14.0, 13.1, 12.5, 12.4, 11.76 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.0 Hz; CH<sub>3pz</sub>), 4.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 137.6 Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), -16.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131.0 Hz; C(b-d)), -17.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 130.5 Hz; C(a-c)).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>N<sub>8</sub>BO<sub>2</sub>IrCl (M<sup>+</sup>) 753.2216, encontrado 753.2253.



## Compuesto 63c



### Síntesis:

En un reactor de presión se suspenden (0.060 g, 0.084 mmol) del compuesto  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  **32** en (3 mL) de ciclohexano bajo 2 atm de CO y la mezcla se agita durante 3 h a 80 °C. Al cabo de este periodo se evapora el disolvente bajo presión reducida, se añaden 3 mL de pentano frío y se agita vigorosamente durante algún tiempo. A continuación el sólido ámbar que se forma, se separa por filtración y se seca a vacío. El rendimiento del compuesto **63c** es prácticamente cuantitativo (0.58 g, 94%).

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido marrón

Peso Molecular: 739 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2927 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2533 (B-H), 2017 (CO), 1755 ( $\text{CO}_{\text{oxa}}$ ), 1494 ( $\text{CH}_2$ ), 1385 ( $\text{C-O-C}_{\text{oxa}}$ ).

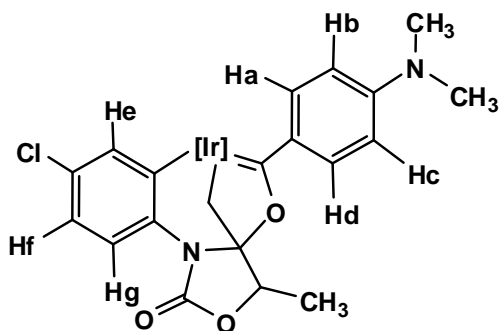
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.52 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz; He, Hh), 7.36 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz; Hf, Hg), 5.83, 5.82, 5.78 (s, 1H cada; 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.13 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 13.6$  Hz; Hd), 2.96 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14.0$  Hz; Hb), 2.24 (t, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 12.2$  Hz; Hc), 2.25 (d, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz; Ha), 2.36, 2.31, 2.02, 1.41 (s, 3:1:1:1; 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 160.5 ( $\text{CO}_{\text{oxa}}$ ), 160.78 (Ir-CO), 151.3, 149.5, 148.5, 144.3, 144.2, 141.0 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 151.1, 134.3 ( $\text{C}_{\text{qoxa}}$ ), 136.7 (C-N), 132.2 (C-Cl), 129.5 (d,  $^1J_{\text{CH}} = 168.8$  Hz; Ce-Ch), 125.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 164.3$  Hz; Cf-Cg), 109.8, 107.8, 107.7 ( $^1J_{\text{CH}} =$

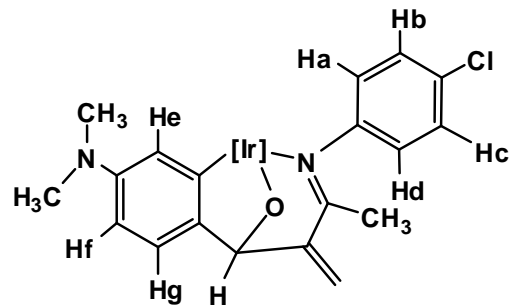
168.7 Hz; CH<sub>pz</sub>), 14.9, 14.8, 13.3, 12.9, 12.8, 12.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126.5 Hz; CH<sub>3pz</sub>), -11.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 134.8 Hz; C(b,d)), -13.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 133.0 Hz; C(a,c)).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>3</sub>IrCl (M<sup>+</sup>) 739.1821, encontrado 739.1884.

## Compuestos 64 y 65



64



65

## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.050 g, 0.070 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.100 g, 0.664 mmol) de  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}$  *p*- (dimetilamino) benzaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a  $90^\circ\text{C}$ . El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a  $25^\circ\text{C}$ , formando 0.024 g, 41 % de rendimiento del complejo **64** y 0.001g, 17% de rendimiento del complejo **65**.

Datos espectroscópicos y analíticos de **64**:

Sólido color naranja

P. M. 860 g/mol

Rf = 0.625 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2923 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2529 (B-H), 1749 (CO), 1598 (Ir=C-O), 1376 (C-O- $\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.95 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz; He), 7.79 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2$  Hz; Hd), 6.84 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8, 2.5$  Hz; Hf), 6.39 (m, 2H; Hb, Hc), 6.33 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz; Hg), 6.02 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz; Ha), 5.74, 5.68, 5.66 (s, 1H cada;  $3\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.06 (q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7$  Hz; CH), 3.18, 3.01 (2d, 1H cada,  $^2J_{\text{HH}} = 11.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 2.93 (s, 6H;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.54, 2.47, 2.43, 1.75, 1.53, 1.07 (s, 3H cada;  $6\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 1.56 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.7; 2.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 252.5 (Ir=C-O), 155.1 (C-Ir), 154.9 (CO), 153.4 (C- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 152.1, 150.5, 149.9, 143.6, 143.5, 143.1 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 140.1 (C-N), 139.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.3$  Hz; Cg), 137.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 166.5$  Hz; Cc), 127.3 (C-Cl), 126.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 163.3$  Hz; Cd), 122.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.4$  Hz; Cf), 117.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.6$  Hz; Ce), 117.1 (C-C=Ir), 110.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.6$  Hz; Ca), 110.1 (C- $\text{CH}_2$ ), 109.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 164.1$  Hz; Cb), 108.1, 107.7, 107.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 177.5$  Hz;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 75.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 155.5$  Hz; CH), 39.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 137.9$  Hz;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.00 ( $^1J_{\text{CH}} = 129.4$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 14.4, 13.3, 13.2, 13.0, 12.9, 12.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.4$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), -2.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 130.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ).

**HRMS (EI)** calcd. para  $\text{C}_{35}\text{H}_{41}\text{N}_8\text{BO}_3\text{IrCl}$  ( $\text{M}^+$ ) 860.2712, encontrado 860.2740. Este dato microanalítico es para la mezcla de diasterómeros (53:47).

### Datos espectroscópicos y analíticos de 65:

Sólido color rojo

P. M. 816 g/mol

Rf = 0.075 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2926 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2526 (B-H), 1583 (C=C<sub>dieno</sub>), 1448 (C=N), 1417 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1207 (C-O-Ir).

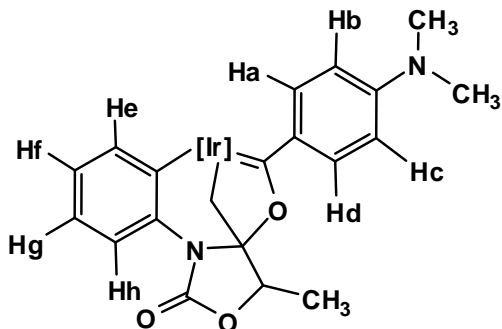
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.12 (d, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz; Hg), 6.97 (dd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 8.5, 2.5$  Hz; Hc), 6.65 (dd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 8.9, 2.5$  Hz; Hf), 6.55 (dd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 8.5, 2.7$  Hz; Hb), 6.41 (m, 2H; He, Hd), 6.10 (s, 1H;  $=\text{CH}_2$ ), 5.96 (dd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 8.9, 2.7$  Hz; Ha), 5.89

(s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 5.85, 5.41, 5.39 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.11 (s, 1H; O-CH), 2.47, 2.43, 2.37, 2.39, 2.29, 1.43 (s, 3 H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.03 (s, 3 H; CH<sub>3</sub>-C=N).

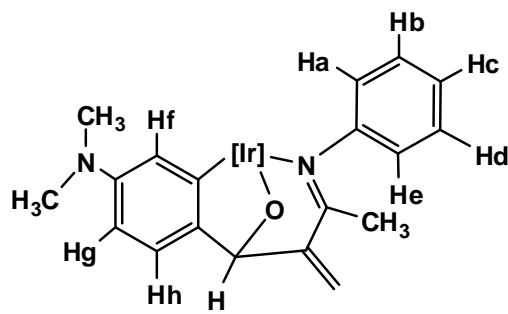
**RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}** (δ, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): 175.1 (C=N), 161.1 (Ir-C), 152.0, 151.5, 150.3, 143.7, 143.1, 142.4 (C<sub>qpz</sub>), 151.8 (C-N), 150.7 (C=CH<sub>2</sub>), 146.9 (C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 141.3 (C-C(H)O), 131.9 (C-Cl), 129.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162.6 Hz; Cb), 128.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163.1 Hz; Ce), 128.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 166.9 Hz; Cf), 126.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 166.4 Hz; Cc), 125.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 146.1 Hz; Cd), 124.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164.8 Hz; Ca), 120.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 153.2 Hz; CH<sub>2</sub>), 118.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 153.6 Hz; Cg), 107.7, 107.4, 105.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 173.0 Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 149.0 Hz; O-CH), 42.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 136.6 Hz; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129.5 Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 18.8, 12.9, 12.8, 12.6, 12.2, 12.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.2 Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>34</sub>H<sub>41</sub>N<sub>8</sub>BOIrCl (M<sup>+</sup>) 816.2814, encontrado 816.2831.

## Compuestos 66 y 67



66



67

## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.050 g, 0.074 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**48**) en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.100 g, 0.670 mmol) de  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}$  *p*-(dimetilamino) benzaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 90 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a 25 °C, formando 0.007 g, 12 % de rendimiento del complejo **66** y 0.002g, 3 % de rendimiento del complejo **67**.

## Datos espectroscópicos y analíticos de 66:

Sólido color naranja

P. M. 826 g/mol

Rf = 0.60 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2926 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2527 (B-H), 1752 (CO), 1599 (Ir=C-O), 1378 (C-O- $\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**$^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.98 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz; He), 6.86 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz; Hf), 6.34 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz; Hg), 7.79 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz; Hd), 6.43 (m, 3H; Hb, Hc, Hh), 6.01 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; Ha), 5.72, 5.68, 5.65 (s, 1H cada; 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.06 (q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz; CH), 3.19, 3.00 (2d, 1H cada,  $^2J_{\text{HH}} = 11.3$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 2.92 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.53, 2.46, 2.42, 1.77, 1.46, 1.05 (s, 3H cada; 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 1.55 (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 252.5 (Ir=C-O), 155.0 (C-Ir), 153.2 (CO), 152.4 (C-N( $\text{CH}_3$ ) $_2$ ), 150.5, 150.2, 143.5, 143.2, 142.8 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 141.3 (C-N), 141.1 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 165.3$  Hz; Ch), 137.1 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 165.3$  Hz; Cc), 135.1 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 166.5$  Hz; Cg), 126.2 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 163.3$  Hz; Cd), 122.7 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 165.4$  Hz; Cb), 122.6 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 165.4$  Hz; Cf), 116.6 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 162.6$  Hz; Ce), 110.2 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 164.1$  Hz; Ca), 120.4 (C-C=Ir), 109.5 (C- $\text{CH}_2$ ), 107.9, 107.6, 106.7 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 177.5$  Hz;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 75.7 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 155.5$  Hz; CH), 39.9 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 137.9$  Hz;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.00 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 129.4$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 14.5, 13.3, 13.1, 13.0, 112.9, 12.8 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 128.4$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), -2.2 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 130.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ).

**HRMS (EI)** calcd. para  $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{BO}_3\text{Ir}$  ( $\text{M}^+$ ) 826.3102, encontrado 826.3125. Este dato microanalítico es para la mezcla de diastereómeros (96:4).

#### Datos espectroscópicos y analíticos de 67:

Sólido color rojo

P. M. 782 g/mol

Rf = 0.075 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2925 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2526 (B-H), 1584 (C=C $_{\text{dieno}}$ ), 1450 (C=N), 1417 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1207 (C-O-Ir).

**$^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):**  $\delta$  7.13 (d, 1H,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz; Hh), 6.98 (t, 1H,  $J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz; Hd), 6.93 (t, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz; Hb), 6.67 (t, 1H,  $J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz; Hc), 6.59 (t, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz; He), 6.45 (m, 2H; Hf-Hg), 6.09 (s, 1H; = $\text{CH}_2$ ), 6.01 (d, 1H,  $J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz; Ha),

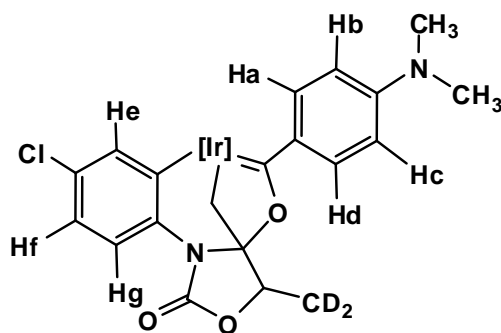
5.88 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 5.87, 5.41, 5.31 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.15 (s, 1H; O-CH), 2.76 (s, 6H; (NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.48, 2.44, 2.36, 2.29, 1.66, 1.42 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.03 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-C=N).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (δ, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** δ 174.7 (C=N), 164.4 (Ir-C), 152.2, 151.6, 150.5, 143.4, 142.9, 142.3 (C<sub>qpz</sub>), 152.0 (C-N), 150.8 (C=CH<sub>2</sub>), 146.9 (C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 141.4 (C-C(H)O), 128.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162.6 Hz; Cb), 127.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 165.0 Hz; Cf-Cg), 126.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 166.9 Hz; Cf), 126.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 166.4 Hz; Cc), 125.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 146.1 Hz; Cd), 124.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164.8 Hz; Ca), 120.5 (CH<sub>2</sub>), 118.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 152.9 Hz; Ch), 107.6, 107.4, 105.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 174.8 Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 138.5 Hz; O-CH), 42.1 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.9 Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 18.7, 12.9, 12.8, 12.7, 12.3, 12.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.3 Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>BOIr (M<sup>+</sup>) 782.3204.



## Compuesto 68



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.100 g, 0.141 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{4-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) en una 1mL de mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}_6\text{H}_{12}$  (5:5), inmediatamente después se agregaron (0.210 g, 1.41 mmol) de  $(\text{CH}_3)_2\text{N-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{H}$  *p*-(dimetilamino) benzaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 90 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a 25 °C, formando 0.003 g, 2.5 % de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color naranja

P. M. 861 g/mol

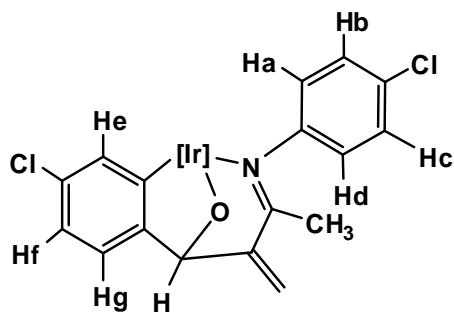
Rf = 0.65 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2920 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2527 (B-H), 1756 (CO), 1600 (Ir=C-O), 1379 (C-O- $\text{C}_{\text{oxa}}$ ).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.95 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz; He), 7.79 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.7$  Hz; Hd), 6.83 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ , 2.6 Hz; Hf), 6.39 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz; Hb, Hc), 6.33 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz; Hg), 6.01 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ , 1.8 Hz; Ha), 5.74, 5.68, 5.67 (s, 1H cada; 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 5.05 (q, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6$  Hz; CH), 3.18, 2.96 (2d, 1H cada,  $^2J_{\text{HH}} = 11.6$  Hz;

CH<sub>2</sub>), 2.93 (s, 6H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.53, 2.46, 2.43, 1.75, 1.53, 1.07 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 1.54 (s br, 3H; CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (δ, 500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 252.3 (Ir=C-O), 154.8 (C-Ir), 153.5 (CO), 153.3 (C-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 152.2, 150.5, 149.9, 143.6, 143.5, 143.2 (C<sub>qpz</sub>), 140.1 (C-N), 139.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164.5 Hz; Cg), 137.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156.5 Hz; Cc), 128.7 (C-Cl), 126.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.5 Hz; Cd), 122.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 165.5 Hz; Cf), 117.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162.6 Hz; Ce), 112.6 (C<sub>ipso</sub>C=Ir), 110.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156.6 Hz; Ca), 110.1 (C-CH<sub>2</sub>), 109.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164.3 Hz; Cb), 108.2, 107.7, 107.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 175.5 Hz; CH<sub>pz</sub>), 75.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.0 Hz; CH), 39.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 135.2 Hz; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.4, 13.3, 13.2, 13.0, 12.9, 12.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 127.6 Hz; CH<sub>3pz</sub>), -2.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 130.1 Hz; CH<sub>2</sub>).



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.050 g, 0.070 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.100 g, 0.704 mmol) de *p*-Cl-benzaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 60°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recrystalización se llevó a cabo en éter etílico a 25°C, formando 0.029 g, 50 % de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 808 g/mol

Rf = 0.15 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2929 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2528 (B-H), 1550 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1485 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1417 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1207 ( $\text{C}-\text{O}-\text{Ir}$ ).

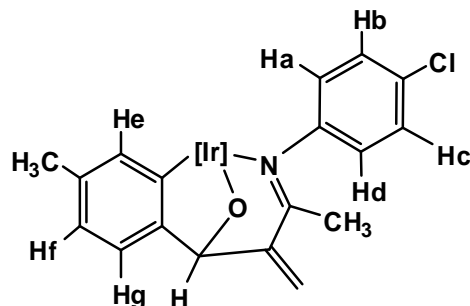
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C):** 7.07 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.82$  Hz; Hg), 6.91 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.24, 2.41$  Hz; Hc), 6.79 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.81, 2.10$  Hz; Hf), 6.73 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2.04$  Hz; He), 6.59 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.85, 2.41$  Hz; Hb), 6.45 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.54, 2.70$  Hz; Hd), 5.84 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.85, 2.68$  Hz; Ha), 6.06 (s, 1H;  $\text{CH}_2$ ) 5.88 (s, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 5.80, 5.37,

5.34 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.21 (s, 1H; O-CH), 2.40, 2.35, 2.30, 2.22, 1.56, 1.35 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 1.99 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 175.4 (C=N), 158.9 (C-Ir), 151.0 (C-N) 151.8, 151.6, 150.3, 143.8, 143.7, 143.4 (C<sub>qpz</sub>), 150.3 (C=CH<sub>2</sub>), 142.6 (C-C(H)O), 137.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 167.8 Hz; Ce), 128.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164.0 Hz; Cb, Cd), 126.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162.6 Hz; Cc), 123.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 165.4 Hz; Ca), 122.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 156.1 Hz; Cf), 121.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162.9 Hz; CH<sub>2</sub>), 119.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 155.1 Hz; Cg), 107.9, 107.6, 106.1 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 176.4 Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.2 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 137.4 Hz; O-CH), 22.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 129.6 Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 18.2, 12.8, 12.7, 12.6, 12.4, 12.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.2 Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>N<sub>7</sub>BOIrCl<sub>2</sub> (M<sup>+</sup>) 807.2002, encontrado 807.2011.

## Compuesto 70



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.050 g, 0.070 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.15 mL, 1.272 mmol) de *p*-toluilaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 80°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a 25°C, formando 0.032 g, 58 % de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 787 g/mol

R<sub>f</sub> = 0.13 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2925 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2526 (B-H), 1550 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1448 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1417 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1219 ( $\text{C}-\text{O}-\text{Ir}$ ).

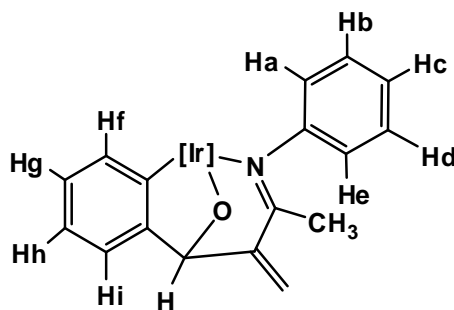
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.13 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.36$  Hz; Hg), 6.97 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.50, 2.34$  Hz; Hc), 6.73 (s, 1H; He), 6.70 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.35$  Hz; Hf), 6.66 (dd, 1H,

$^3J_{HH} = 8.85, 2.33$  Hz; Hb), 6.53 (dd, 1H,  $^3J_{HH} = 8.54, 2.64$  Hz; Hd), 5.96 (dd, 1H,  $^3J_{HH} = 8.88, 2.56$  Hz; Ha), 6.14 (s, 1H; CH<sub>2</sub>) 5.92 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.87, 5.43, 5.40 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.16 (s, 1H; CH-O), 2.48, 2.44, 2.38, 2.29, 1.64, 1.38 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.15 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}** (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): 175.1 (C=N), 157.6 (C-Ir), 150.6 (C-N) 152.0, 150.6, 150.4, 143.7, 143.2, 142.5 (C<sub>qpz</sub>), 151.8 (C=CH<sub>2</sub>), 140.9 (C-C(H)O), 139.4 ( $^1J_{CH} = 158.9$  Hz; Ce), 131.9 (C-Cl), 131.6 (C-CH<sub>3</sub>), 128.2, 128.1 ( $^1J_{CH} = 168.1$  Hz; Cb-Cd), 126.5 ( $^1J_{CH} = 177.6$  Hz; Cc), 124.0 ( $^1J_{CH} = 165.3$  Hz; Ca), 123.1 ( $^1J_{CH} = 153.8$  Hz; Cf), 121.0 ( $^1J_{CH} = 157.6$  Hz; CH<sub>2</sub>), 118.0 ( $^1J_{CH} = 153.2$  Hz; Cg), 107.8, 107.5, 105.9 ( $^1J_{CH} = 173.9$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.5 ( $^1J_{CH} = 129.2$  Hz; O-CH), 22.9 ( $^1J_{CH} = 129.2$  Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 21.2 ( $^1J_{CH} = 123.6$  Hz; CH<sub>3</sub>), 18.4, 12.9, 12.8, 12.7, 12.3, 12.2 ( $^1J_{CH} = 128.2$  Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>N<sub>7</sub>BOIrCl (M<sup>+</sup>) 787.2549, encontrado 787.2574.

## Compuesto 71



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.050 g, 0.074 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**28**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.15 mL, 1.48 mmol) de benzaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 80 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a 25 °C, formando 0.035 g, 64 % de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 739 g/mol

R<sub>f</sub> = 0.175 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2928 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2527 (B-H), 1550 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1449 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1417 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1207 (C-O-Ir).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.25 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.99$  Hz; Hf), 6.98 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.47$ , 1.63 Hz; Hb), 6.93 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.24$  Hz; Hd), 6.89 (m, 2H; Hi,Hg), 6.75 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.42$ , 1.36 Hz; Hh), 6.68 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.51$ , 1.71 Hz; Hc), 6.57 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.98$

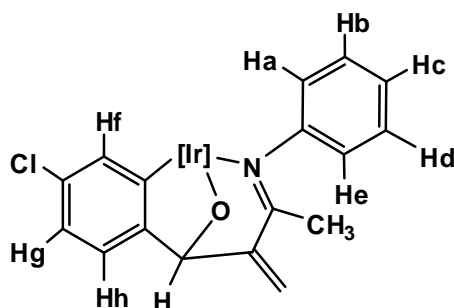
Hz; He), 6.04 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.29, 1.90$  Hz; Ha), 6.14 (s, 1H; CH<sub>2</sub>) 5.94 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.88, 5.42, 5.31 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.25 (s, 1H; O-CH), 2.49, 2.46, 2.35, 2.29, 1.60, 1.35 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.06 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 174.7 (C=N), 160.4 (C-Ir), 151.4 (C-N) 152.0, 151.9, 151.6, 143.4, 143.1, 142.4 (C<sub>qpz</sub>), 150.6 (C=CH<sub>2</sub>), 141.3 (C-C(H)O), 138.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.6$  Hz; Ci), 128.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 159.9$  Hz; Cc), 127.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.8$  Hz; Ce), 126.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.3$  Hz; Cd), 126.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.9$  Hz; Cb), 122.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.0$  Hz; Cg), 122.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 163.9$  Hz; Ch), 122.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 158.4$  Hz; Cf), 121.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 159.6$  Hz; CH<sub>2</sub>), 118.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 152.6$  Hz; Ca), 107.7, 107.4, 106.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 173.2$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 144.1$  Hz; O-CH), 23.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 129.4$  Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 18.3, 12.8, 12.7, 12.3, 12.0 (1:2:1:1:1,  $^1J_{\text{CH}} = 128.5$  Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>32</sub>H<sub>37</sub>N<sub>7</sub>BOIr (M<sup>+</sup>) 739.2798.



## Compuesto 72



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.050 g, 0.074 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**48**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.100 g, 0.711 mmol) de *p*-Cl-benzaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 60 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a 25 °C, formando 0.034 g, 60 % de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 773 g/mol

Rf = 0.125 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2926 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2529 (B-H), 1550 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1452 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1417 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1208 ( $\text{C}-\text{O}-\text{Ir}$ ).

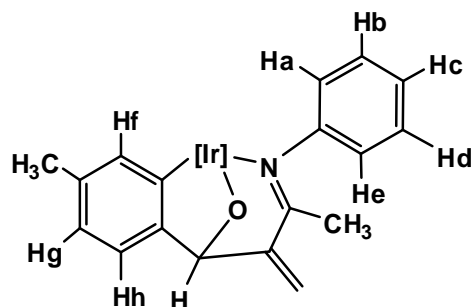
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):** 7.15 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.83$  Hz; Hh), 6.99 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.41$ , 1.66 Hz; Hb), 6.94 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.15$  Hz; Hd), 6.87 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.79$ , 2.08 Hz;

Hg), 6.81 (d, 1H,  $^3J_{HH} = 2.14$  Hz; Hf), 6.68 (td, 1H,  $^3J_{HH} = 8.54, 1.78$  Hz; Hc), 6.57 (tt, 1H,  $^3J_{HH} = 7.66, 1.74$  Hz; He), 5.97 (dd, 1H,  $^3J_{HH} = 6.59, 1.03$  Hz; Ha), 6.12 (s, 1H; CH<sub>2</sub>) 5.94 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.88, 5.44, 5.32 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.21 (s, 1H; CH-O), 2.48, 2.45, 2.35, 2.29, 1.60, 1.43 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.06 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 175.0 (C=N), 165.4 (C-Ir), 150.5 (C-N) 151.9, 151.8, 151.7, 143.6, 143.3, 142.6 (C<sub>qpz</sub>), 150.4 (C=CH<sub>2</sub>), 142.6 (C-C(H)O), 137.6 ( $^1J_{CH} = 162.8$  Hz; Cf), 128.2 ( $^1J_{CH} = 144.4$  Hz; Cc), 127.1 ( $^1J_{CH} = 159.7$  Hz; Ce), 126.6 ( $^1J_{CH} = 160.8$  Hz; Cd), 126.5 ( $^1J_{CH} = 160.0$  Hz; Cb), 122.3 ( $^1J_{CH} = 166.7$  Hz; Cg), 122.0 ( $^1J_{CH} = 156.6$  Hz; CH<sub>2</sub>), 119.3 ( $^1J_{CH} = 156.4$  Hz; Ch) 107.9, 107.5, 106.0 ( $^1J_{CH} = 174.5$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 87.9 ( $^1J_{CH} = 142.2$  Hz; O-CH), 23.0 ( $^1J_{CH} = 129.4$  Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 18.2, 12.8, 12.7, 12.4, 12.3 (1:2:1:1:1,  $^1J_{CH} = 128.2$  Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>7</sub>BOIrCl (M<sup>+</sup>) 773.2392, encontrado 773.2388.

### Compuesto 73



#### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.020 g, 0.030 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**48**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.1 mL, 0.98 mmol) de benzaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 80 °C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a 25 °C, formando 0.004 g, 18 % de rendimiento.

#### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 753 g/mol

R<sub>f</sub> = 0.175 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

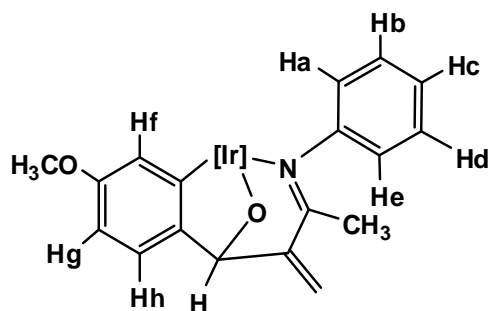
**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2919 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2527 (B-H), 1548 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1448 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1387 ( $\text{CH}_{3\text{imina}}$ ), 1219 ( $\text{C}-\text{O}-\text{Ir}$ ).

**$^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.14 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; Hh), 6.98 (td, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 3.7$  Hz; Hb), 6.93 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz; Hd), 6.68 (m, 3H; Hc, Hf, Hg), 6.57 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz; He), 6.00 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1, 1.5$  Hz; Ha), 6.13 (s, 1H; =CH<sub>2</sub>), 5.92 (s, 1H, =CH<sub>2</sub>), 5.88, 5.43, 5.32 (s, 1H cada, 3 CH<sub>pz</sub>), 5.32 (s, 1H; O-CH), 2.48, 2.44, 2.36, 2.29, 1.61, 1.35 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.14 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C).

**RMN  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 174.9 (C=N), 157.9 (C-N), 150.8 (Ir-C), 152.3, 152.2, 151.8, 144.9, 143.6, 143.2 (C<sub>qpz</sub>), 150.9 (C=CH<sub>2</sub>), 142.6 (C-C(H)O), 139.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 159.1$  Hz; Cf), 131.7 (C-CH<sub>3</sub>), 128.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 163.7$  Hz; Cc), 127.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 159.9$  Hz; Ce), 126.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 152.2$  Hz; Cd), 126.5 ( $^1J_{\text{CH}} \approx 152.2$  Hz; Cb), 123.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 163.7$  Hz; Cg), 122.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 156.1$  Hz; CH<sub>2</sub>), 118.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 152.2$  Hz; Ca, Ch), 108.0, 107.6, 106.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 169.9$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 143.8$  Hz; O-CH), 23.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 129.7$  Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 21.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 125.3$  Hz; CH<sub>3</sub>), 18.6, 13.1, 13.0, 12.9, 12.5, 12.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.8$  Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>BOIr (M<sup>+</sup>) 753.2938.

## Complejo 74



## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.200 g, 0.296 mmol) de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**48**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.6 mL, 4.90 mmol) de anisaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 60°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se llevó a cabo en éter etílico a 25°C, formando 0.050 g, 22 % de rendimiento.

## Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido color rojo

P. M. 769 g/mol

Rf = 0.22 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2952 ( $\text{CH}_3\text{pz}$ ), 2531 (B-H), 1549 ( $\text{C}=\text{C}_{\text{dieno}}$ ), 1455 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1416 ( $\text{CH}_3\text{imina}$ ), 1205 ( $\text{C}-\text{O}-\text{Ir}$ ).

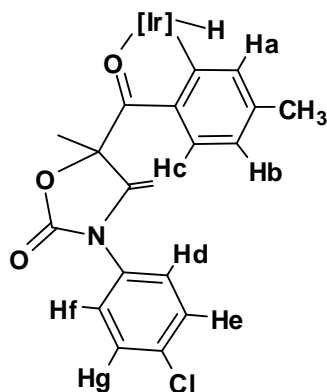
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):** 7.22 (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.56$  Hz; Hh), 7.04 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.48$  Hz; Hd), 6.99 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.30$  Hz; Hb), 6.74 (t, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.78$  Hz; Hc), 6.65 (d,

1H,  $^3J_{HH} = 7.99$  Hz; He), 6.54 (m, 2H; Hf, Hg), 6.16 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 6.07 (d, 1H,  $^3J_{HH} = 8.43$ ; Ha), 5.96 (s, 1H; CH<sub>2</sub>), 5.93, 5.48, 5.37 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 5.23 (s, 1H; CH-O), 3.71 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 2.54, 2.52, 2.42, 2.35, 1.70, 1.49 (6s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.11 (s, 3H; CH<sub>3</sub>N=C).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (δ, 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 174.7 (C=N), 162.9 (C-Ir), 154.9 (C-N) 151.9, 151.8, 151.6, 143.4, 143.0, 142.9 (C<sub>qpz</sub>), 152.1 (C=CH<sub>2</sub>), 150.4 (C-C(H)O), 142.3 (C-OCH<sub>3</sub>), 128.0 ( $^1J_{CH} = 162.2$  Hz; Cd), 127.1 ( $^1J_{CH} = 158.5$  Hz; Cb), 126.4 ( $^1J_{CH} = 161.0$  Hz; Cc), 126.3 ( $^1J_{CH} = 160.0$  Hz; Ce), 123.9 ( $^1J_{CH} = 152.0$  Hz; Ca), 122.4 ( $^1J_{CH} = 156.6$  Hz; Cf), 120.6. ( $^1J_{CH} = 157.3$  Hz; CH<sub>2</sub>), 118.3 ( $^1J_{CH} = 153.7$  Hz; Cg), 108.2 ( $^1J_{CH} = 157.6$  Hz; Ch), 107.7, 107.4, 105.7 ( $^1J_{CH} = 170.7$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 88.2 ( $^1J_{CH} = 144.1$  Hz; O-CH), 55.3 ( $^1J_{CH} = 142.8$  Hz; OCH<sub>3</sub>), 22.9 ( $^1J_{CH} = 129.4$  Hz; CH<sub>3</sub>-C=N), 18.4, 12.8, 12.7, 12.6, 12.3, 12.0 ( $^1J_{CH} = 128.4$  Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>2</sub>Ir (M<sup>+</sup>) 769.2887, encontrado 769.2892.

## Compuesto 75



### Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocan (0.160 g, 0.225 mmol) del compuesto  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{N}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)\text{C}(\text{O})\text{O})\text{C}=\text{CH}_2)]$  (**32**) en 3 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregan (0.45 mL, 3.83 mmol) de *p*-toluylaldehído. La suspensión es agitada durante 12 h a 90°C. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando mezcla 9:1→5:5 hexano-éter. La recristalización se lleva a cabo en dietil éter, formando 0.117 g, 63% de rendimiento.

### Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido verde

Peso Molecular: 830 g/mol

R<sub>f</sub> = 0.38 [gel sílice, (8:2) hexano:éter etílico]

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):** 2928 (CH<sub>3pz</sub>), 2522 (B-H), 1787 (Ir-O-C), 1496 (C=C<sub>dieno</sub>), 1391 (C-O-C<sub>oxa</sub>).

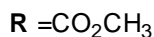
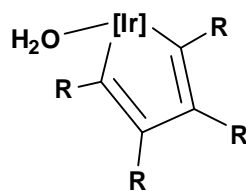
**RMN <sup>1</sup>H (δ, 500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):** 7.86 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz; Hc), 7.43 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz; He, Hg), 7.29 (s, 1H; Ha), 7.27 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.0 Hz; Hd, Hf), 6.73 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz; Hb), 5.86, 5.83, 5.54 (s, 1H cada; 3 CH<sub>pz</sub>), 4.35 (t, 2H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 4.0 Hz; CH<sub>2</sub>), 1.04,

2.04, 2.30, 2.33, 2.35 (s, 3H cada, 2:1:1:1:1; 6 CH<sub>3pz</sub>), 2.28 (s, 1H; CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 1H; CH<sub>3oxa</sub>), -22.72 (s, 1H; Ir-H).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (δ, 500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):** 212.8 (C-O-Ir), 178.3 (C-Ir), 153.5 (C=O<sub>oxa</sub>), 146.5 (C=CH<sub>2</sub>), 145.7 (C-CH<sub>3</sub>), 151.4, 152.1, 152.4, 144.7, 144.3, 143.8 (C<sub>qpz</sub>), 138.4 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.3 Hz; Ca), 140.0 (C-Cl), 134.49 (C-N), 132.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.5 Hz; Cc), 130.0 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 168.4 Hz; Cd, Cf), 128.6 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 165.4 Hz; Ce, Cg), 121.5 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 158.9 Hz; Cb), 106.8, 106.6, 105.8 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 174.4 Hz; CH<sub>pz</sub>), 86.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164.0 Hz; CH<sub>2</sub>), 26.9 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 131.4 Hz; CH<sub>3oxa</sub>), 22.04 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 126.6 Hz; CH<sub>3</sub>), 16.1, 14.6, 12.9, 12.2, 12.2, 11.3 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 128.1 Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>N<sub>7</sub>BO<sub>3</sub>IrCl (M<sup>+</sup>) 830.2370, encontrado 830.2389.



**Compuesto 76****Síntesis:**

El compuesto  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$  (**21a**) (1g, 1.75 mmol) se suspende en ciclohexano (15 mL), se añade  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC}=\text{CCO}_2\text{CH}_3$  (0.43 mL, 3.50 mmol) y un exceso de agua (0.3-0.4 g, > 10 equiv.) y la mezcla resultante se agita durante 12 horas a  $60^\circ\text{C}$ . Transcurrido este tiempo se observa una disolución marrón clara y un precipitado marrón oscuro. A continuación el disolvente se evapora bajo presión reducida y el análisis mediante RMN de  $^1\text{H}$  del bruto de la reacción indica la formación cuantitativa del compuesto **76** (Rendimiento 94%).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido marrón

Peso Molecular: 791 g/mol

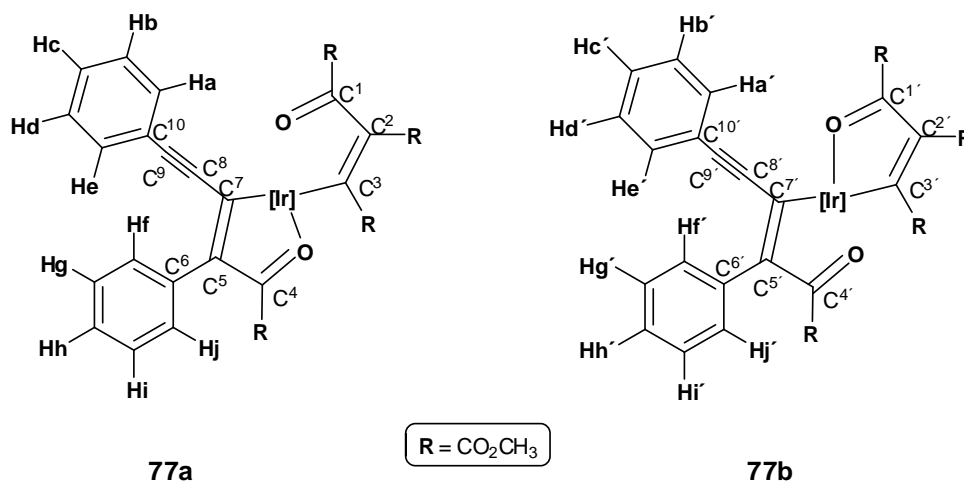
**IR (Nujol)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3372 (OH), 1710, 1669 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

**$^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 5.74, 5.49 (s, 2:1, 3  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.61, 3.30 (s, 6H cada, 4  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.36, 2.06, 1.91 (s, 3:2:1, 6  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ). La señal del  $\text{H}_2\text{O}$  coordinada no ha sido localizada.

**$^{13}\text{C}$  RMN ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 173.6, 168.7 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 155.4, 151.4, 143.7, 143.2 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 155.0, 150.6 ( $\text{CCO}_2\text{CH}_3$ ), 107.6, 106.8 ( $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 52.4, 51.1 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 13.5, 13.4, 12.8, 12.2 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**Anal. Calc. para**  $C_{27}H_{36}BN_6O_9Ir \cdot 1.25 H_2O$ : C, 39.8; H, 4.7; N, 10.3. **Exp.** C, 39.3; H, 4.6; N, 10.3.

## Compuestos 77a y 77b.



## Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocaron (0.100 g, 0.126 mmol) del complejo **52** en 0.5 mL de ciclohexano (previamente seco y desoxigenado), inmediatamente después se agregaron (0.026 g, 0.126 mmol) de Ph-C≡C-C≡C-Ph (DPB). La suspensión es agitada durante 12 h a 100°C. El disolvente se evaporó bajo vacío, después se agrega dietil éter (10 mL) agitando la mezcla vigorosamente por unos minutos. Después de este periodo de tiempo, el solvente se evaporó y el residuo se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel usando una mezcla 8:2 (hexano: éter). La recristalización se llevó a cabo en éter a 25°C obteniendo los complejos **77a** y **77b** en mezcla (0.036 g, 28 % de rendimiento).

Datos espectroscópicos y analíticos de **77a**:

Sólido microcristalino negro

P. M. 1008 g/mol

R<sub>f</sub> = 0.63 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2925 (CH<sub>3pz</sub>), 2537 (B-H), 2162 (Ir-O-C), 1736 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.52 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; Hf, Hj), 7.42 (m, 3H; Hg-Hi), 7.22 (m, 3H; Hb-Hd), 6.95 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz; Ha, He), 6.0, 5.72, 5.53 (s, 1H cada;  $3\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.81, 3.70, 3.61, 3.49 (s, 3H cada;  $4\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.59, 2.44, 2.40, 2.36, 2.31, 1.91 (s, 3H cada;  $6\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 210.96(C4), 194.74 (C1), 204.8(C7), 180.1 (C3), 176.04, 162.55, 162.45, 159.72 ( $^1J_{\text{CH}} = 147.6$  Hz;  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 171.0 (C2), 153.9, 153.2, 152.3, 145.3, 144.5, 143.2 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 151.1 (C6), 132.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.2$  Hz; Ca, Ce), 129.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.1$  Hz; Cf, Cj), 128.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.8$  Hz; Cb, Cc, Cd), 127.9 ( $^1J_{\text{C-H}} = 159.8$  Hz; Cg, Ch, Ci), 123.0 (C10), 108.3, 107.7, 107.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 174.2$  Hz;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 98.9 (C9), 52.6, 52.3, 51.9, 51.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 147.6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 16.7, 13.8, 13.6, 13.4, 12.5, 12.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.6$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**HRMS (EI)** calcd. para  $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{BO}_{10}\text{Ir}$  ( $\text{M}^+$ ) 1008.2841.

#### Datos espectroscópicos y analíticos de 77b:

Sólido microcristalino negro

P. M. 1008 g/mol

Rf = 0.63 [gel sílice, (9:1) éter etílico: hexano]

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2925 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2537 (B-H), 2162 (Ir-O-C), 1736 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

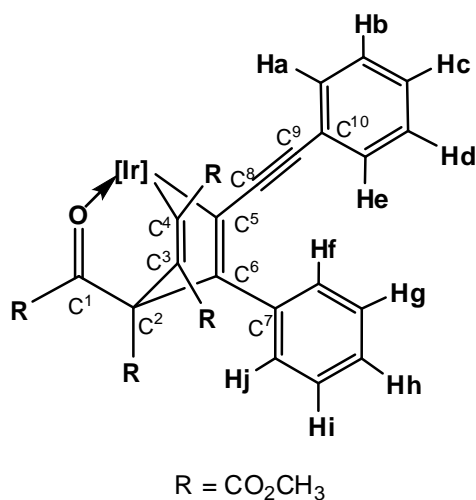
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.52 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; Hf', Hj'), 7.42 (m, 3H; Hg'-Hi'), 7.22 (m, 3H; Hb'-Hd'), 7.03 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz; Ha', He'), 6.0, 5.73, 5.50 (s, 1H cada;  $3\text{CH}'_{\text{pz}}$ ), 3.83, 3.67, 3.59, 3.49 (s, 3H cada;  $4\text{CO}_2\text{CH}_3'$ ), 2.59, 2.44, 2.40, 2.36, 2.28, 1.83 (s, 3H cada;  $6\text{CH}'_{3\text{pz}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 209.6 (C4'), 204.5 (C1'), 197.1 (C7'), 180.4 (C3'), 170.1, 162.4, 162.2, 159.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 147.6$  Hz;  $\text{CO}_2\text{CH}_3'$ ), 171.0 (C2'), 153.6, 153.4, 152.3, 145.0, 144.5, 143.1 ( $\text{C}'_{\text{qpz}}$ ), 151.1 (C6'), 132.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 161.5$  Hz; Ca', Ce'), 128.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 155.1$  Hz; Cb'-Cd'), 128.2 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.8$  Hz; Cf', Cj'), 127.7 ( $^1J_{\text{C-H}} = 159.8$  Hz; Cg'-

Ci'), 123.1 (C10'), 108.3, 107.7, 107.5 ( $^1J_{\text{CH}=\text{C}}$  174.2 Hz; CH<sub>3</sub>'<sub>pz</sub>), 98.9 (C8'), 98.0(C9'), 52.7, 52.3, 51.9, 51.4 ( $^1J_{\text{CH}=\text{C}}$  147.6 Hz; COCH<sub>3</sub>'), 16.8, 13.7, 13.6, 13.3, 12.5, 12.2 ( $^1J_{\text{CH}=\text{C}}$  128.6Hz; CH<sub>3</sub>'<sub>pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>43</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>BO<sub>10</sub>Ir (M<sup>+</sup>) 1008.2841.

## Compuesto 78



## Síntesis:

El compuesto **78** es aislado también, como segundo producto, a partir de la reacción del compuesto  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$  (**76**) y  $\text{Ph-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Ph}$ . Fue purificado mediante cromatografía en columna usando como eluyente hexano: éter 8:2. La recristalización se llevó a cabo en éter a 25°C obteniendo (0.014 g, 11 % de rendimiento).

## Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido microcristalino rojo

P. M. 992 g/mol

R<sub>f</sub> = 0.25 [gel sílice, (9:1) hexano: éter etílico]

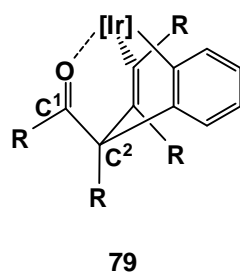
**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):** 2952 (CH<sub>3pz</sub>), 2530 (B-H), 1749 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**RMN <sup>1</sup>H (δ, 500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C):** 7.29 (m, 1H; Hc), 7.23 (m, 2H; Hg-Hh), 7.13 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz; Hd), 6.97 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz; Hb), 6.92 (m, 3H; Hf, Hi, Hj), 6.35 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz; Ha, He), 5.73, 5.72, 5.60 (s, 1H cada; 3 CH<sub>pz</sub>), 3.96, 3.54, 3.19, 3.03 (s, 3H cada; 4 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.41, 2.35, 2.29, 2.11, 1.67, 1.65 (s, 3H cada; 6 CH<sub>3pz</sub>).

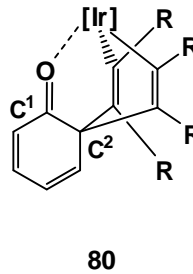
**RMN  $^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ }** ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25°C): 209.2 (C1), 173.2, 169.5, 165.0, 164.2 (COCH<sub>3</sub>), 162.7 (C4), 161.7 (C5), 154.4, 152.1, 151.0, 144.4, 144.1, 143.4 (C<sub>qpz</sub>), 131.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 164.9$  Hz; Cc), 130.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 162.3$  Hz; Ca, Ce), 128.9 (C8), 127.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 160.4$  Hz; Cf, Ci, Cj), 127.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 159.6$  Hz; Cg, Ch), 127.1 ( $^1J_{\text{CH}} = 161.3$  Hz; Cb), 126.7 (C10), 126.5 ( $^1J_{\text{CH}} = 156.0$  Hz; Cd), 124.7 (C7), 106.9, 106.8 (1:2,  $^1J_{\text{CH}} = 176.2$  Hz; CH<sub>pz</sub>), 99.9 (C8), 94.0 (C9), 76.9 (C2), 52.0, 51.7, 50.5 (1:2:1,  $^1J_{\text{CH}} = 147.6$  Hz; 4CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.8 (C6), 16.4, 12.9, 12.8, 12.3, 12.1, 11.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.0$  Hz; CH<sub>3pz</sub>).

**HRMS (EI)** calcd. para C<sub>43</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>BO<sub>9</sub>Ir (M<sup>+</sup>) 992.2892, encontrado 992.2899

## Compuesto 79 y 80



79



80



## Síntesis:

Una solución de 0.100 g (0.14 mmol) de Tp<sup>Me2</sup>Ir(Ph)<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (**8**) y 0.101 mg (0.42 mmol) de DTAD en 8 mL de ciclohexano fueron agitados a 60°C por 12h. Después de este tiempo, la mezcla fue presurizada a 2 atm de O<sub>2</sub> y puesta en agitación a 60° C por 12h. El solvente fue removido con vacío y el crudo resultante fue purificado mediante cromatografía en columna usando sílica gel y mezcla hexano:éter. La elución inicial con mezcla 95:5 (hexano:éter) permitió el aislamiento del complejo **79** (0.041g, 24% de rendimiento). El producto **80** fue extraído usando mezcla 70:30 (hexano:éter) (0.066g, 41% de rendimiento).

Datos espectroscópicos y analíticos de **79**:

Sólido microcristalino rojo

P. M. 1034 g/mol

IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 2931(CH<sub>3pz</sub>), 2528 (B-H), 1717 (CO).

RMN <sup>1</sup>H ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C): 7.30 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 6.86 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 6.63 (m, 2H; CH<sub>Ph</sub>), 5.78, 5.75, 5.61 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 2.49, 2.40, 2.37, 1.78, 1.49, 0.86 (s, 3H cada; CH<sub>3pz</sub>), 1.71, 1.50, 0.85 (s, 9, 18, 9 H respectivamente; CH<sub>3tBu</sub>).



**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 209.4 (C1), 172.5, 169.5, 164.4, 161.1 ( $\text{C}_{\text{qCOOtBu}}$ ), 159.6, 127.5 ( $\text{C}_{\text{qC=C}}$ ), 154.0, 151.9, 150.9, 143.5, 143.1, 142.7 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 142.6, 131.9 ( $\text{C}_{\text{qPh}}$ ), 138.8, 125.3, 124.9, 122.4 ( $\text{CH}_{\text{ph}}$ ,  $^1J_{\text{CH}} = 157.4, 155.5, 153.2$  y  $159.0$  Hz, respectivamente), 107.7, 107.1, 106.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 173.2$  Hz;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 84.9, 83.9, 80.8, 79.1 ( $\text{C}_{\text{qtBu}}$ ), 74.0 (C2), 28.3, 27.9, 27.9, 27.4 ( $^1J_{\text{CH}} = 127.3$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{tBu}}$ ), 17.6, 13.1, 13.0, 12.3, 12.2, 11.6 ( $^1J_{\text{C-H}} = 128.3$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**Anal. Cal.** para  $\text{C}_{45}\text{H}_{62}\text{BN}_6\text{O}_9\text{Ir}$ : C, 52.3, H, 6.0, N, 8.1, **Exp:** C, 52.7, H, 6.5, N, 8.6.

### Datos espectroscópicos y analíticos de 80:

Sólido microcristalino negro

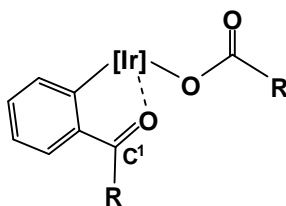
P. M. 1034 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 2929 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 2529 (B-H), 1720, 1774 (CO).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 7.52 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.8$  Hz;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 7.03 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.5, 6.0$  Hz;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.43 (dd, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.7, 6.0$  Hz;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 6.38 (d, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 9.5$  Hz;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 5.70 (s, 3H;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 2.45, 2.38, 1.74, 1.67 (s, 1:2:1:2, 18 H;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 1.38, 0.79 (s, 1:1, 18 H cada;  $\text{CH}_{3\text{tBu}}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$ , 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):** 208.7 (C1), 169.7, 168.5 ( $\text{C}_{\text{qCOOtBu}}$ ), 152.8, 150.4, 142.6, 142.3 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 146.6 ( $^1J_{\text{CH}} = 171.8$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 144.9 ( $^1J_{\text{CH}} = 164.5$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 145.6, 132.6 (CR), 121.3 ( $^1J_{\text{CH}} = 169.2$ ;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 120.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 165.6$  Hz;  $\text{CH}_{\text{Ph}}$ ), 106.7 ( $^1J_{\text{CH}} = 172.5$  Hz;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 79.8, 78.0 ( $\text{C}_{\text{qtBu}}$ ), 66.8 (C2), 27.8, 26.8 ( $^1J_{\text{CH}} = 125.9$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{tBu}}$ ) 14.9, 12.8, 12.2, 12.0 ( $^1J_{\text{CH}} = 128.1$  Hz;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**Anal. Cal.** para  $\text{C}_{45}\text{H}_{62}\text{BN}_6\text{O}_9\text{Ir}$ : C, 52.3, H, 6.0, N, 8.1, **Exp:** C, 52.7, H, 6.5, N, 8.6.

**Compuesto 81****Síntesis:**

Este compuesto fue obtenido con rendimiento casi cuantitativo (95% de rendimiento espectroscópico) mediante el mismo procedimiento que para los complejos **55** y **56**, pero se adicionó solo 1 eq. de DTAD y 2 atm de O<sub>2</sub> desde el inicio. El complejo **57** fue aislado mediante cromatografía en columna empleando como eluyente mezcla hexano:éter (80:20). Si alternativamente se lleva a cabo la reacción en ausencia de aire, se forma la mezcla de los complejos **79**, **80** y **81** con rendimientos de 12, 27 y 22 % de rendimiento, respectivamente.

**Datos espectroscópicos y analíticos de 81:**

Sólido microcristalino verde

P. M. 840 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>):** 2929 (CH<sub>3pz</sub>), 2534 (B-H), 1729 (CO).

**RMN <sup>1</sup>H ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 8.34 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 7.51 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 7.14 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1, 1.5 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 7.09 (dd; 1H <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9, 1.3 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 5.94, 5.87, 5.43 (s, 1H cada; CH<sub>pz</sub>), 2.49, 2.48, 2.43, 2.36, 2.14, 0.96 (s, 3H cada; CH<sub>3pz</sub>), 1.64, 1.35 (s, 9H cada; CH<sub>3tBu</sub>).

**RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):** 209.5 (C1), 168.3, 146.9 (C<sub>qph</sub>), 167.0, 160.4, 157.9 (C<sub>qCOOtBu</sub>), 152.7, 152.6, 152.3, 144.1, 143.9, 143.4 (C<sub>qpz</sub>), 137.9, 134.7 (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161.2, 162.9 Hz; CH<sub>ph</sub>), 134.2 (<sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 159.7 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 122.3 (<sup>1</sup>J<sub>C-H</sub> = 162.5 Hz; CH<sub>Ph</sub>), 108.3,

107.7, 107.1 ( $^1J_{\text{C-H}} = 175.4$  Hz;  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 84.6, 81.1 ( $\text{C}_{\text{qtBu}}$ ), 28.0, 27.9 ( $^1J_{\text{C-H}} = 127.2$ ;  $\text{CH}_{3\text{tBu}}$ ), 14.8, 12.8, 12.3, 12.1, 12.0 (1:2:1:1:1,  $^1J_{\text{C-H}} = 128.6$ ;  $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**Anal. Cal.** para  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{BN}_6\text{O}_7\text{Ir}$ : C, 47.2, H, 5.3, N, 10.0, **Exp:** C, 47.9, H, 5.6, N, 9.3.

## 6. APÉNDICE

En este apéndice se recopilan en forma de Tablas numeradas consecutivamente desde A1 a A12 una colección de distancias y ángulos de enlace seleccionados para cada uno de los compuestos, de los tres capítulos, caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal.

Capítulo I : Complejo **53b**.

Capítulo II : Complejos **64, 69** y **75**.

Capítulo III : Complejos **77a** y **78**.

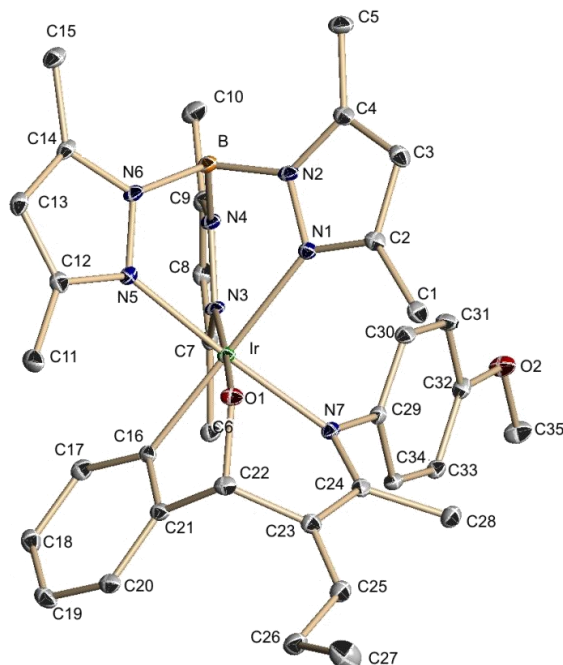
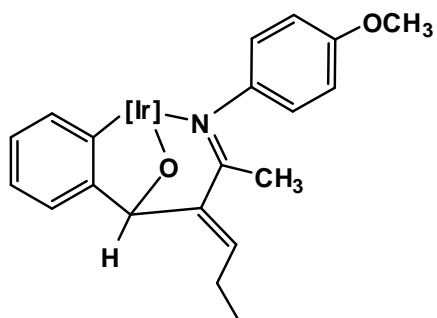
Los estudios de difracción de rayos X de los productos presentados en este trabajo de investigación, se han llevado a cabo por El Dr. Eleuterio Álvarez en un equipo Bruker-Smart 5000 CCD (Instituto de Investigaciones Químicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla) y por el Físico Marco Leyva en un equipo Enraf-Nonius Kappa CCD (CINVESTAV).

## Capítulo I

**Tabla A.1.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el compuesto **53b**.

Compuesto	53b
Fórmula	$C_{39}H_{53}N_7BO_3Ir$
PM(g/mol)	870.89
Color	Rojos
Tamaño	0.23 x 0.19 x 0.13
Grupo espacial	Monoclínico , $P2_1/c$
$a$ , Å	12.2695(2)
$b$ , Å	17.2559(3)
$c$ , Å	17.8916(3)
$\alpha$ , (°)	90°.
$\beta$	98.7490(10)°.
$\gamma$	90°
$V$ , Å <sup>3</sup>	3743.95(11)
$Z$	4
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.545
$\Lambda(\text{Mo K}\alpha)$ , Å	0.71073
<b>Colección de datos</b>	
$M$ , mm <sup>-1</sup>	3.614
T(K)	273(2)
Intervalo de $2\theta$ (°)	1.65–30.54
Reflexiones colectadas	67671
Reflexiones únicas	11417 [R(int) = 0.0913]
Datos/Restricciones/Parámetros	11417 / 0 / 672
$R1^a$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0260, 0.0443,
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0508, 0.0524
GOF (todos los datos)	0.876

## Compuesto 53b

**Tabla A.2.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto **53b**.

Ir(1)-O(1)	2.0126(17)	O(1)-C(22)	1.415(3)
Ir(1)-C(16)	2.017(2)	C(16)-C(21)	1.409(4)
Ir(1)-N(5)	2.061(2)	N(7)-C(24)	1.312(3)
Ir(1)-N(3)	2.076(2)	N(7)-C(29)	1.460(3)
Ir(1)-N(7)	2.079(2)	C(23)-C(24)	1.483(4)
Ir(1)-N(1)	2.167(2)	C(23)-C(25)	1.344(4)

**Tabla A.3.** Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **53b**.

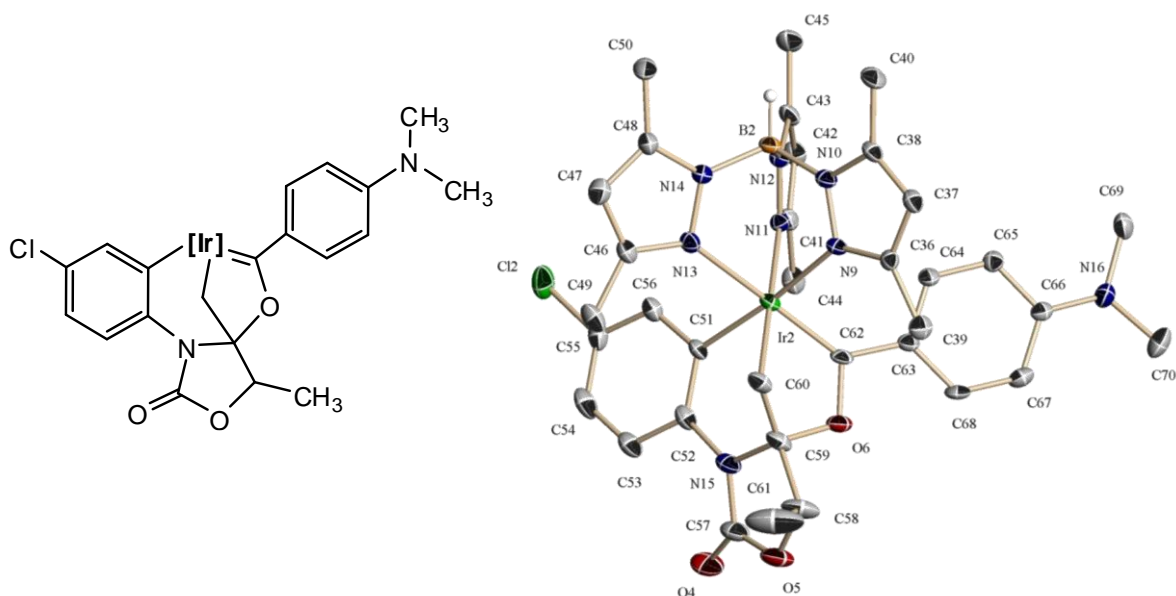
O(1)-Ir(1)-C(16)	82.27(9)	C(16)-Ir(1)-N(7)	91.77(9)
O(1)-Ir(1)-N(5)	90.59(8)	N(5)-Ir(1)-N(7)	175.02(8)
C(16)-Ir(1)-N(5)	91.80(9)	N(3)-Ir(1)-N(7)	96.59(8)
O(1)-Ir(1)-N(3)	176.97(8)	O(1)-Ir(1)-N(1)	89.46(7)
C(16)-Ir(1)-N(3)	97.71(9)	C(16)-Ir(1)-N(1)	171.37(9)
N(5)-Ir(1)-N(3)	86.38(8)	C(22)-O(1)-Ir(1)	107.18(14)
O(1)-Ir(1)-N(7)	86.44(8)	N(7)-Ir(1)-N(1)	90.16(8)

## Capítulo II

Tabla A.4. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el compuesto **64**.

Compuesto	<b>64</b>
Fórmula	C <sub>79</sub> H <sub>103</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>16</sub> O <sub>6</sub> [2(C <sub>35</sub> H <sub>41</sub> BClIrN <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ), 1.5(C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )]
PM(g/mol)	1849.73
Color	Rojo
Tamaño	0.40 x 0.30 x 0.21
Grupo espacial	Triclínico , $P\bar{1}$
$a$ , Å	10.5090(6)
$b$ , Å	18.6526(10)
$c$ , Å	20.9424(12)
$\alpha$ , (°)	87.867(2)
$\beta$	77.420(2)
$\gamma$	81.622(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	3963.8(4)
$Z$	2
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.550
$\Lambda(\text{Mo K}\alpha)$ , Å	0.71073
<b>Colección de datos</b>	
$M$ , mm <sup>-1</sup>	3.484
T(K)	173(2)
Intervalo de $2\theta$ (°)	1.00–30.58
Reflexiones colectadas	89270
Reflexiones únicas	24046 [R(int) = 0.0722]
Datos/Restricciones/Parámetros	24046 / 16 / 1018
$R1^a$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0573, 0.1266
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.1206, 0.1418
GOF (todos los datos)	1.049

## Compuesto 64

**Tabla A.5.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto **64**.

Ir(2)-C(62)	1.898(7)	C(63)-C(64)	1.392(8)
Ir(2)-C(51)	22.052(6)	C(63)-C(68)	1.412(9)
Ir(2)-C(60)	2.096(6)	C(58)-C(61)	1.361(14)
Ir(2)-N(11)	2.147(5)	C(58)-C(59)	1.576(10)
Ir(2)-N(9)	2.149(5)	C(59)-C(60)	1.493(10)
Ir(2)-N(13)	2.174(6)	O(5)-C(57)	1.337(9)
C(62)-C(63)	1.466(9)	O(5)-C(58)	1.422(9)

**Tabla A.6.** Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **64**.

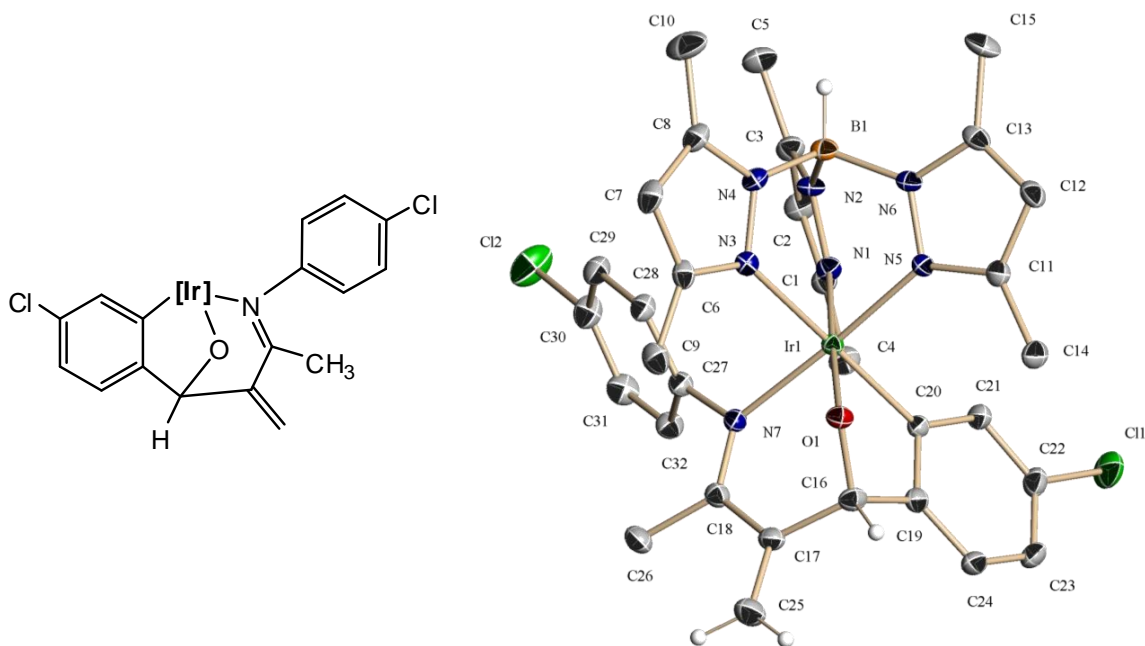
C(41)-N(11)-Ir(2)	134.6(4)	C(36)-N(9)-Ir(2)	136.6(4)
N(12)-N(11)-Ir(2)	118.4(4)	N(10)-N(9)-Ir(2)	116.4(4)
C(46)-N(13)-Ir(2)	138.1(5)	C(52)-C(51)-Ir(2)	126.8(5)
N(14)-N(13)-Ir(2)	116.0(4)	C(56)-C(51)-Ir(2)	117.6(5)



**Tabla A.7.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el compuesto **69**.

<b>Compuesto</b>	<b>69</b>
Fórmula	C <sub>32</sub> H <sub>35</sub> N <sub>7</sub> BOIrCl <sub>2</sub>
PM(g/mol)	807.58
Color	Rojo
Tamaño	0.28 x 0.27 x 0.14
Grupo espacial	Triclínico , $P\bar{1}$
$a$ , Å	13.6084(4)
$b$ , Å	14.7870(4)
$c$ , Å	16.1275(4)
$\alpha$ , (°)	87.0120(10)
$\beta$	85.0970(10)
$\gamma$	89.1360(10)
$V$ , Å <sup>3</sup>	3228.84(15)
$Z$	4
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.661
$\Lambda(\text{Mo K}\alpha)$ , Å	0.71073
<b>Colección de datos</b>	
$M$ , mm <sup>-1</sup>	4.339
T(K)	173(2)
Intervalo de $2\theta$ (°)	1.27 – 30.59
Reflexiones colectadas	76155
Reflexiones únicas	19673 [R(int) = 0.0454]
Datos/Restricciones/Parámetros	19673 / 0 / 807
$R1^a$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0324, 0.0605
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0644, 0.0744
GOF (todos los datos)	1.014

## Compuesto 69

**Tabla A.8.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto **69**

Ir(1)-C(20)	2.012(3)	Cl(2)-C(30)	1.744(4)
Ir(1)-O(1)	2.020(2)	O(1)-C(16)	1.399(4)
Ir(1)-N(5)	2.040(3)	Ir(2)-O(2)	2.015(2)
Ir(1)-N(7)	2.075(3)	Ir(2)-N(12)	2.040(3)
Ir(1)-N(1)	2.088(3)	Ir(2)-N(8)	2.070(3)
Ir(1)-N(3)	2.179(3)	Ir(2)-N(14)	2.075(3)
Cl(1)-C(22)	1.750(4)	Ir(2)-N(10)	2.185(3)

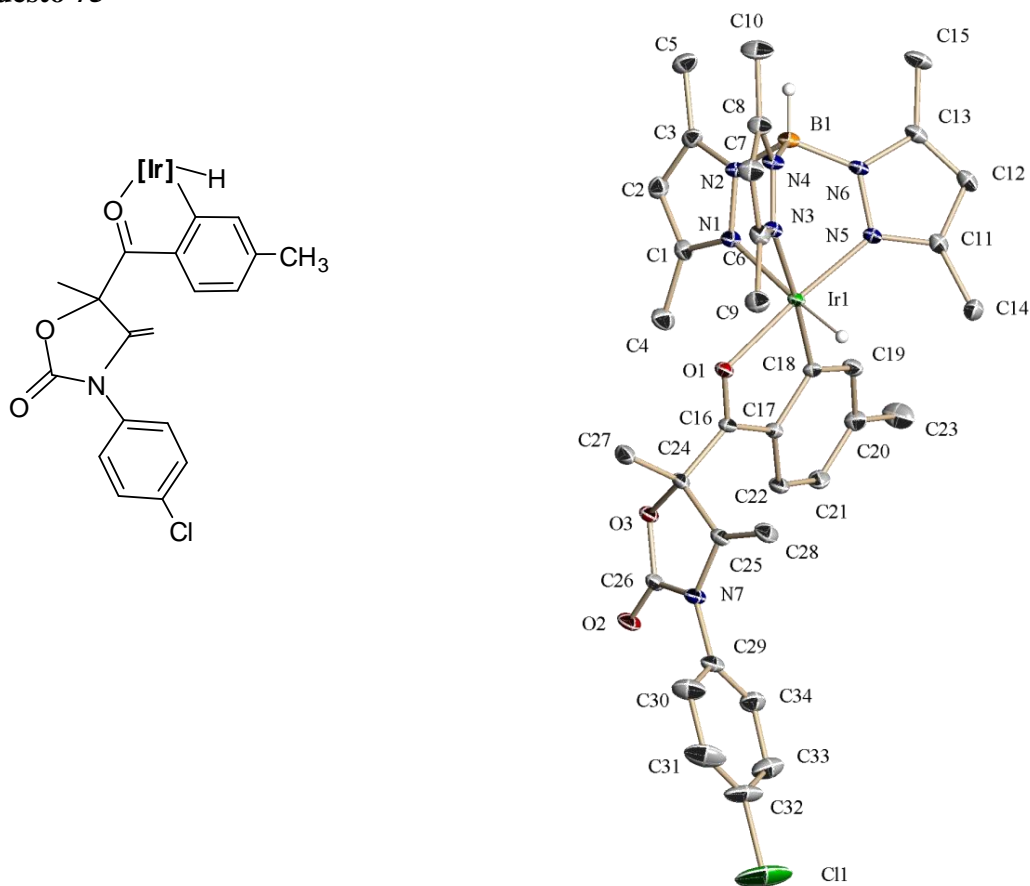
**Tabla A.9.** Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **69**

C(20)-Ir(1)-O(1)	81.78(12)	N(5)-Ir(1)-N(1)	85.94(11)
C(20)-Ir(1)-N(5)	91.82(12)	N(7)-Ir(1)-N(1)	94.19(11)
O(1)-Ir(1)-N(5)	92.69(10)	C(20)-Ir(1)-N(3)	169.53(12)
C(20)-Ir(1)-N(7)	91.71(12)	O(1)-Ir(1)-N(3)	88.44(10)
O(1)-Ir(1)-N(7)	87.25(10)	N(5)-Ir(1)-N(3)	84.88(11)
N(5)-Ir(1)-N(7)	176.43(11)	N(7)-Ir(1)-N(3)	91.55(11)
C(20)-Ir(1)-N(1)	97.26(13)	N(1)-Ir(1)-N(3)	92.41(11)
O(1)-Ir(1)-N(1)	178.31(10)	C(16)-O(1)-Ir(1)	107.3(2)

**Tabla A.10.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el compuesto **75**.

<b>Compuesto</b>	<b>75</b>
Fórmula	C <sub>34</sub> H <sub>38</sub> N <sub>7</sub> BO <sub>3</sub> IrCl
PM(g/mol)	831.17
Color	Rojo
Tamaño	0.59 x 0.58 x 0.53
Grupo espacial	Monoclínico , C2/c
<i>a</i> , Å	20.9395(9)
<i>b</i> , Å	19.5579(8)
<i>c</i> , Å	17.6248(7)
$\alpha$ , (°)	90
$\beta$	103.4550(10)
$\gamma$	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	7019.8(5)
<i>Z</i>	8
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.573
$\Lambda(\text{Mo K}\alpha)$ , Å	0.71073
<b>Colección de datos</b>	
<i>M</i> , mm <sup>-1</sup>	3.924
T(K)	173(2)
Intervalo de $2\theta$ (°)	1.72 –30.56
Reflexiones colectadas	84557
Reflexiones únicas	10568 [R(int) = 0.0448]
Datos/Restricciones/Parámetros	10568 / 0 / 435
R1 <sup>a</sup> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0251, 0.0360
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0513, 0.0547
GOF (todos los datos)	1.023

## Compuesto 75

**Tabla A.11.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para El compuesto **75**.

Ir(1)-C(18)	1.982(2)	Ir(1)-H(1)	1.48(2)
Ir(1)-N(5)	2.0243(19)	C(17)-C(18)	1.431(3)
Ir(1)-O(1)	2.0594(16)	O(1)-C(16)	1.266(3)
Ir(1)-N(3)	2.1386(19)	O(2)-C(26)	1.195(3)
Ir(1)-N(1)	2.1857(19)	O(3)-C(26)	1.354(3)

**Tabla A.12.** Ángulos de enlace (°) seleccionados para El compuesto **75**.

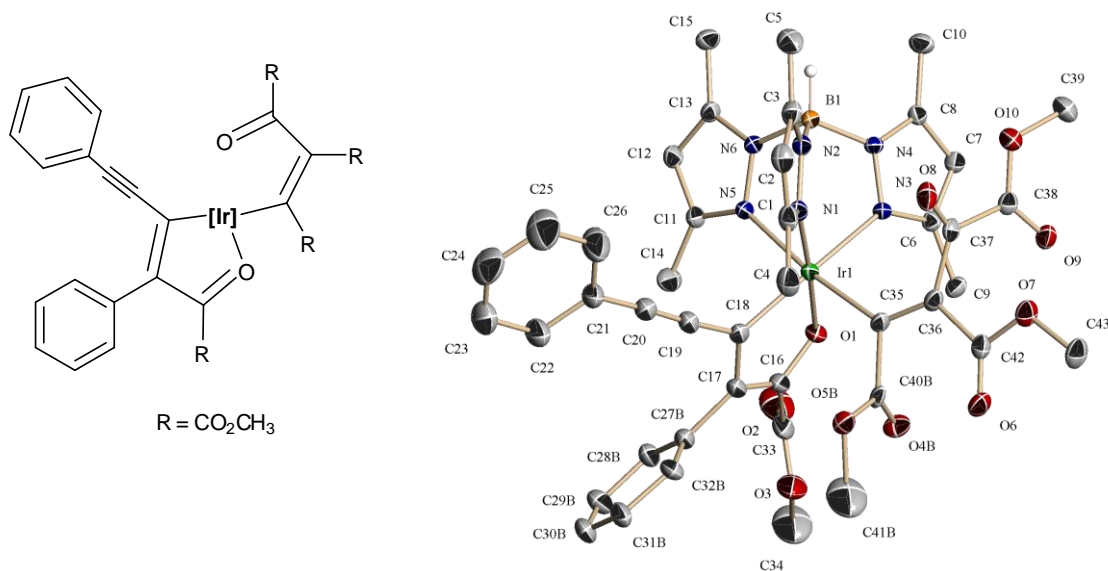
C(18)-Ir(1)-N(5)	99.20(9)	C(18)-Ir(1)-N(1)	94.38(8)
C(18)-Ir(1)-O(1)	79.51(8)	O(1)-Ir(1)-N(1)	96.00(7)
N(5)-Ir(1)-O(1)	175.74(7)	C(18)-Ir(1)-H(1)	90.1(10)
C(18)-Ir(1)-N(3)	175.32(8)	C(16)-O(1)-Ir(1)	114.64(14)
O(1)-Ir(1)-N(3)	95.82(7)	N(3)-Ir(1)-H(1IR)	89.4(10)

### Capítulo III

**Tabla A.13.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el compuesto **77a**.

Compuesto	77a
Fórmula	C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> BO <sub>10</sub> Ir
PM(g/mol)	1007.85
Color	café
Tamaño	0.16 x 0.13 x 0.08
Grupo espacial	Monoclínico , P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> , Å	10.4267(5)
<i>b</i> , Å	37.2384(19)
<i>c</i> , Å	10.8871(6)
<i>α</i> , (°)	90
<i>β</i>	97.8880(10)
<i>γ</i>	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4187.2(4)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calcd}}$ , g cm <sup>-3</sup>	1.599
$\Lambda(\text{Mo K}\alpha)$ , Å	0.71073
<b>Colección de datos</b>	
<i>M</i> , mm <sup>-1</sup>	3.255
T(K)	173(2)
Intervalo de 2 $\theta$ (°)	1.97–30.50
Reflexiones colectadas	79641
Reflexiones únicas	12728 [R(int) = 0.0659]
Datos/Restricciones/Parámetros	12728 / 0 / 653
R1 <sup>a</sup> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0410, 0.0695
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.0868, 0.0980
GOF (todos los datos)	1.025

Compuesto 77a

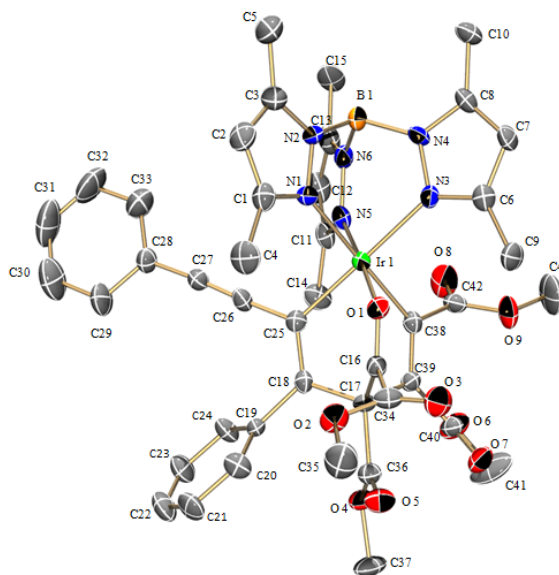
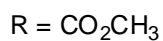
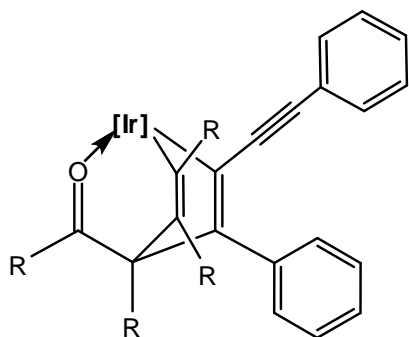


<b>Tabla A.14.</b> Distancias de enlace (Å) seleccionadas para El compuesto <b>77a</b>			
Ir(1)-C(18)	1.983(4)	C(16)-C(17)	1.407(7)
Ir(1)-N(1)	2.044(3)	C(17)-C(18)	1.413(6)
Ir(1)-C(35)	2.049(4)	C(17)-C(27B)	1.503(13)
Ir(1)-O(1)	2.054(3)	C(18)-C(19)	1.411(6)
Ir(1)-N(3)	2.117(3)	C(19)-C(20)	1.202(7)
Ir(1)-N(5)	2.154(3)	C(20)-C(21)	1.427(7)
O(1)-C(16)	1.287(5)	O(8)-C(37)	1.197(5)
<b>Tabla A.15.</b> Ángulos de enlace (°) seleccionados para El compuesto <b>77a</b>			
C(18)-Ir(1)-N(1)	98.44(16)	N(1)-Ir(1)-N(3)	90.32(12)
C(18)-Ir(1)-C(35)	95.05(16)	C(35)-Ir(1)-N(3)	89.32(14)
N(1)-Ir(1)-C(35)	91.06(15)	O(1)-Ir(1)-N(3)	91.46(11)
C(18)-Ir(1)-O(1)	79.61(16)	C(18)-Ir(1)-N(5)	91.96(14)
N(1)-Ir(1)-O(1)	177.14(12)	N(1)-Ir(1)-N(5)	87.40(12)
C(35)-Ir(1)-O(1)	91.19(15)	C(35)-Ir(1)-N(5)	172.97(14)
C(18)-Ir(1)-N(3)	170.11(16)	O(1)-Ir(1)-N(5)	90.57(12)

**Tabla A.16.** Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el compuesto **78**.

<b>Compuesto</b>	<b>78</b>
Fórmula	C <sub>43</sub> H <sub>44</sub> N <sub>6</sub> BO <sub>9</sub> Ir
PM(g/mol)	991.85
Color	Rojo
Tamaño	0.2 x 0.11 x 0.09
Grupo espacial	Monoclínico , <i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	22.0867(5)
<i>b</i> , Å	8.3362(2)
<i>c</i> , Å	23.1201(6)
$\alpha$ , (°)	90
$\beta$	91.443(2)
$\gamma$	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	4255.50(18)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calcd}}$ , mg m <sup>-3</sup>	1.548
$\Lambda(\text{Mo K}\alpha)$ , Å	0.71073
<b>Colección de datos</b>	
<i>M</i> , mm <sup>-1</sup>	3.199
T(K)	293(2)
Intervalo de $2\theta$ (°)	3.52-54.94
Reflexiones colectadas	22488
Reflexiones únicas	9026 [R(int) = 0.0699]
Datos/Restricciones/Parámetros	9026 / 0 / 503
R1 <sup>a</sup> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0505, 0.0999
wR2 <sup>b</sup> (todos los datos)	0.1145, 0.1579
GOF (todos los datos)	1.054

## Compuesto 78


**Tabla A.17.** Distancias de enlace (Å) seleccionadas para El compuesto **78**

Ir(1)-N(1)	2.1284	C(38)-C(39)	1.350(10)
Ir(1)-N(3)	2.1413	C(17)-C(39)	1.560(10)
Ir(1)-N(5)	2.0353	C(17)-C(18)	1.547(10)
C(25)-Ir(1)	2.018(7)	C(18)-C(25)	1.362(10)
Ir(1)-O(1)	2.0504	C(16)-O(1)	1.235(7)
C(38)-Ir(1)	2.017(7)	C(16)-C(17)	1.528(11)

**Tabla A.18.** Ángulos de enlace (°) seleccionados para El compuesto **78**

C(38)-Ir(1)-C(25)	87.9(3)	C(38)-Ir(1)-N(3)	94.4(2)
C(38)-Ir(1)-N(5)	95.7(2)	C(25)-Ir(1)-N(3)	176.02(19)
C(25)-Ir(1)-N(5)	92.9(2)	N(5)-Ir(1)-N(3)	90.1
C(38)-Ir(1)-O(1)	86.4(2)	O(1)-Ir(1)-N(3)	91.7
C(25)-Ir(1)-O(1)	85.2(2)	C(25)-Ir(1)-N(1)	92.8(2)
N(5)-Ir(1)-O(1)	177.1	O(1)-Ir(1)-N(1)	90.7



## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Albinati, A.; Bovens, M.; Rügger, H.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5991.
2. Nakamura, A.; Mashima, K. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4552.
3. Mashima, K.; Sugiyama, H.; Kanehisa, K.; Kai Y.; Yasuda, H.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6977.
4. (a) Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. ; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**. (b) Erker G.; Krüger C.; Müller G. *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*. (c) Nakamura, A. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *35*, 400. (d) Yasuda H.; Nakamura A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1987**, *26*, 723.
5. Wakatsuki, Y.; Aoki, K.; Yamazaki, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1193.
6. Kreiter, C.G. *Adv. Organomet. Chem.*; **1986**, *26*, 297.
7. (a) Selnau, H. E.; Merola, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4008. (b) Wiedemann, R.; Wolf, J.; Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1244.
8. Brisdon, B. J.; Walton, R. A. *Polyhedron*, **1995**, *14*, 1259.
9. Green, M.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C.; Nation, C. B. M.; Woolhouse, C. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1587.
10. Masters, C. *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*, Chapman and Hall: New York, **1986**.
11. La nomenclatura usada en este apartado para los ligantes hidrottris(pirazolil)-borato y sus derivados es la establecida por Trofimenko (ver referencia 12): (Tp) hidrottris(pirazolil)borato y (Tp<sup>Me2</sup>) hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato.
12. Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
13. Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
14. Ciriano, M. A.; Fernández, M. J.; Modrego, J.; J. Rodríguez, M.; Oro, L. A. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, 249.
15. Cocivera, M.; Ferguson, G.; Kaitner, B.; Lalor, F. J.; O'Sullivan, D. J.; Parvez, M.; Ruhl, B. *Organometallics* **1982**, *1*, 1132.

16. Bucher, U. E.; Currao, A.; Nesper, R.; Rüegger, H.; Venanzi, L. M.; Younger, E. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 66 y referencias ahí citadas.
17. Dewar, M.J.S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *18*, 79. (b) Chatt J., Duncanson, L. A. *J.Chem.Soc.* **1953**, 2939.
18. Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M.C.; Pérez, P.J.; Poveda, M.L.; Ruiz, C.; Bianchi, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 860.
19. Gutierrez Puebla, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P.J.; Poveda, M.L.; Carmona, E. *Chem Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.
20. (a) Paneque, M.; Poveda, M.L.; Salazar, V.; Taboada, S.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Ruiz, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 139. (b) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; Salazar, V. *Dalton Trans.* **2005**, *8*, 1422.
21. Alías, F. M.; Daff, J. P.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; Pérez, P. J.; Salazar, V.; Alvarado, Y.; Atencio, R.; Sánchez-Delgado, R. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5132.
22. Tesis Doctoral. Olivier Boutry. *Contribución a la Química Organometálica de los Elementos de níquel e iridio*. Universidad de Sevilla, España, **1997**.
23. (a) Diversi, P.; Iacononi, S.; Ingrosso, G.; Laschi, F.; Lucherini, C.; Pinzino, C.; Uccello-Barreta, G.; Zanello, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 3275. (b) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462. (c) Luecke, H. F.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11538. (d) Wakefield, J. B.; Stryker, J. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2428. (e) Niu, S.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6169.
24. Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *Organometallics.* **2000**, *19*, 3120.
25. Boutry O.; Poveda L.M.; Carmona E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 143.
26. Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 248.
27. Abu-Hasanayn, F.; Goldman, M. E.; Goldman, A.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2520.
28. Salazar V.; Suárez-Castillo O. R.; Padilla R.; Macías P. J.; Méndez-Rojas M. A.; Tamariz J.; Benavides A. *Organometallics*, **2006**, *25*, 172.
29. Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed.; Wiley: New York, **2001**.

30. Saito, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901.
31. Kirchner, K.; Calhorda, M.J.; Schmid, R.; Veiros, L.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11721.
32. Yamamoto, Y.; Arakawa, T.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12143.
33. Paneque, M.; Poveda M. L.; Rendón N.; Mereiter K. *J. Am. Chem.* **2004**, *126*, 1610.
34. Alvarez, E.; Gómez, M.; Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda M. L.; Rendón N.; Santos, L. L.; Rojas-Lima, S.; Salazar, V.; Mereiter K ; Ruiz, C. *J. Am. Chem.* **2003**, *125*, 9310.
35. Tesis Doctoral. Rendón N. *Reactividad de alquinos frente a complejos de Ir y Tp<sup>Me2</sup>*. Sevilla España, **2005**.
36. Pettit, R.; Emerson, G.F. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 1-46.
37. Wilkinson, G.; Green, M. L. H.; Pratt, I. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3753.
38. Existen reportes preliminares acerca de la configuración de los complejos derivados de dienos exocíclicos, en donde los datos de rayos X confirman la configuración Z del dieno coordinado a Fe(CO)<sub>3</sub>: (a) Ortega-Jiménez, F.; Benavides, A.; Delgado, F.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Tamariz, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 149 (b) Tesis de Maestría. Benavides, A. *Reactividad de dienos exocíclicos de 2-oxazolidinonas: síntesis de complejos de Fe(CO)<sub>3</sub> y oxo-heterodienos*. México, **1998**.
39. Eliel, E. L.; Wilen, S. H. *Stereochemistry of organic Compounds*, Wiley, J. & Sons, Inc.; New York. **1994**.
40. O'Connor J. M.; Pu, L.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6232.
41. (a) Gallop, M. A.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121. (b) Casey, C.P.; Audett, J. D. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 339. (c) Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Hayashi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4189 (d) Gerish, M.; Bruhn, C.; Vyater, A.; Davies, J. A.; Steinborn, D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3101.
42. Maitlis, P.M.; Long, H. C.; Quyoum, R.; Turner, M. L.; Wang, Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1.
43. Algunos ejemplos de adiciones de bases de Lewis L a complejos de 14 y de 16 e<sup>-</sup> se pueden encontrar en los siguientes trabajos: (a) Blenkins, J.; Hessen, B.; Van Bolhous, F.; Wagner, A. J.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 459.

- (b) Hessen, B.; Teuben, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 135. (c) Beatty, R. P.; Datta, S.; Wreford, S. S. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3139. En ningún caso se modifica sustancialmente la coordinación  $\eta^4$  del dieno. Cuando L = CO, se ha observado la inserción del monóxido de carbono en el enlace M-butadieno: (d) Hessen, B.; Blenkins, J.; Teuben, J. H.; Helgesson, G.; Jagner, S. *Organometallics* **1989**, *8*, 2809.
- 44.** Fischer, E. O. *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, *14*, 1.
- 45.** (a) Diversi, P.; Iaconi, S.; Ingrosso, G.; Laschi, F.; Lucherini, C.; Pinzino, C.; Uccello-Barreta, G.; Zanello, P. *Organometallics* **1995**, *14*, 32275. (b) Wakefield, J. B.; Stryker, J. M. *Organometallics* **1990**, *9*, 2428.
- 46.** (a) Burger, P.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462. (b) Luecke, H. F.; Arndtsen, B. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2517. (c) Luecke, H. F.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11538. (d) Niu, S.; Hall, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6169.
- 47.** Casey, C. P.; Czerwinski, C. J.; Hayashi, R. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4189.
- 48.** Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, L. M.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Carmona E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 346.
- 49.** Russel, P.; Trujillo, A.; Egand J. W.; Rheingold, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2261.
- 50.** Isakova, V. G.; Baidina, I. A.; Moizova, N. B.; Igumencov, I. K.; *Polyhedron* **2000**, *19*, 1907.
- 51.** Tesis Doctoral. Martín P., Cristina. *Activación de moléculas insaturadas mediante complejos de iridio y  $Tp^{Me2}$* . Sevilla, España, **2006**.
- 52.** Para el derivado (mesitilo)<sub>3</sub>IrO: (a) Hay-Motherwell, R. S.; Wilkinson, G.; Hussain-Bates, B.; Hursthouse, M. B. *Polyhedron* **1993**, *12*, 2009. (b) Jacobi, B. G.; Laitar, D. S.; Pu, L.; Wargocki, M. F.; DiPasquale, A. G.; Fortner, K. C.; Schuck, S. M.; Brown, S. N. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4815. Los derivados oxo terminales de los metales de 8-10 son entidades muy desestabilizadas debido al elevado número de electrones *d* presentes en el sistema LnM=O. El compuesto de Wilkinson presenta una geometría tal que no se llenan los orbitales antienlazantes del doble enlace (a pesar de ello es muy reactivo y transfiere con facilidad el grupo oxo a diferentes sustratos). Compuestos M=O para los elementos Pd y Pt en los que el doble enlace está protegido mediante encapsulación: (c) Anderson, T. M.;

Neiwert, W. A.; Kirk, M. L.; Piccoli, P. M. B.; Schultz, A. J.; Koetzle, T. F.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; Cao, R.; Slonkina, E.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Hardcastle, K. I.; Neiwert, W. A.; Wu, S.; Kira, M. L.; Knottenbelt, S.; Epperman, E. C.; Feita, B.; Nadjjo, L.; Musaev, D. G.; Morokuma, K. Hill, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11948.

**53.** No existe método sintético que epoxide los enlaces C-C del benceno, aunque los epóxidos bencénicos pueden obtenerse por otros métodos (incluso se conocen derivados tris (epóxidos). La epoxidación enzimática del benceno y derivados aromáticos relacionados parece tener lugar en organismos vivos y que esta reacción sea la primera de una serie de eventos responsables de la toxicidad de estas sustancias. Para una revisión y cálculos teóricos de los diferentes mecanismos de oxidación catalítica de benceno a fenol mediante especies M=O véase: (a) Shiota, Y. Suzuki, K.; Yoshizama, K. *Organometallics* **2005**, *24*, 3532. Estos epóxidos se abren con facilidad, mediante la acción de ácidos de Lewis, dando origen a cetonas del mismo tipo que la contenida en los compuestos 23 y 24. (b) Jerina, D. M.; Daly, J. W.; Witkop, B.; Zaltaman-Niremberg, P.; Udenfriend, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6525. (c) Whalen, D. L.; Ross, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3678. La oxidaciones de los complejos **53** y **54** son importantes ya que las epoxidaciones de olefinas que contienen dos o mas grupos CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> o grupos atractores de electrones semejantes son muy difíciles de conseguir: (d) Parker, J. K.; Davis, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4271. (e) Rozen, S.; Kol, M. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5155.

**54.** Paneque, M.; Poveda, M. L.; Santos, L. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *Chem. Commun.* **2004**, 1838.

**55.** Algunos derivados análogos a estos, con estructura de benzometalacicloheptatrieno, se han propuesto como intermedios en la formación de naftalenos sustituidos; véase por ejemplo: (a) Whitesides, G.M.; Ehmann, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5625. (b) Bennet, M. A.; Wenger, E. *Organometallics* **1995**, *14*, 1267.

**56.** Notar que: en este caso el proceso de oxidación se lleva a cabo en la posición  $\alpha$ - $\beta$  del anillo, mientras que en los iridaciclos de siete miembros la posición  $\gamma$ - $\delta$  del iridaciclo es preferentemente oxidada.

**57.** (a) Jacobi, B. G.; Laitar, D. S.; Pu, L.; Wargocki, M. F.; DiPasquale, A. G.; Fortner, K. C.; Schuck, S. M.; Brown, S. N. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4815. Para un oxo derivado de

Ir(III) ver: (b) Glueck, D. S.; Wu, J.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2041.

**58.** (a) Löwe, C.; Shklover, V.; Berke, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 3396. (b) Padolik, L. L.; Galluci, J. C.; Wojcicki, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9986.