



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Área Académica de Química

Síntesis y caracterización de complejos de Ir (III) y Rh (III) con el ligante 2,2-dimetilpirazolil-1-*p*-tolil-1-etanol. Estudio de reactividad del complejo de Rh(III) frente a dimetilacetilendicarboxilato.

T E S I S

Para obtener el Título de

Q U Í M I C O

Presenta:

P. de Q. MIGUEL ANGEL CASTILLO MORENO

Asesores: Dra. Verónica Salazar Pereda
Dr. Simplicio González Montiel
Dr. Daniel Mendoza Espinoza

Mineral de la Reforma Hgo.

Enero 2017



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

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Miguel Angel Castillo Moreno**, quien presenta el trabajo de titulación **"Síntesis y caracterización de complejos de Ir(III) y Rh(III) con el ligante 2,2-dimetilpirazolil-1-p-tolil-etanol. Estudio de reactividad del complejo de Rh(III) frente a dimetilacetilendicarboxilato"** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dra. Noemí Andrade López
PRIMER VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda
SEGUNDO VOCAL: Dra. Gloria Sánchez Cabrera
TERCER VOCAL: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz
SECRETARIO: Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
PRIMER SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Daniel Mendoza Espinosa

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

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 10 de enero de 2017.

Dra. Myriam Meléndez Rodríguez
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química.



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201, Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 4 del área académica de química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección de la Dra. Verónica Salazar Pereda y el Dr. Simplicio González Montiel con el apoyo financiero de los proyectos:

- Proyecto CONACyT CB-2013 (223800). Titulado: Síntesis de compuestos organometálicos de iridio, con ligantes polidentados, del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{Ph})_2\text{N}_2$, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, y $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$: aplicación en procesos de activación C-H, C-C de $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{R}$ donde ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R} = \text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{CH}_3$), mercaptopiridina, alquilarilcetona y la 2,4-pentanodiona.
- Proyecto PAI-UAEH-2015 número de referencia OEI2.PI4 titulado: Síntesis y estudio de complejos de iridio con ligantes heteroescorpionatos en activación catalítica y posibles aplicaciones hds, frente a tiofenos sustituidos en las posiciones 2,5.
- Red temática de colaboración académica (PRODEP-2015): “Química Organometálica y Catálisis.
- Proyecto CONACyT CB-2011 (167873). Titulado: Ensamblamiento supramolecular de elementos del bloque 10 mediante el empleo de ligantes perazufrados con grupos tioéter, tiolato, mercaptopiridinas y tiolatos perfluorados.
- Y con la beca de licenciatura de CONACyT número de becario 24895 del proyecto mencionado.
- Proyecto Cátedras-CONACyT 2016, No. 222

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en los siguientes eventos académicos de química:

“Encuentro de Química Inorgánica 2015” con el trabajo titulado “Síntesis de complejos de Ir (III) que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y acac” Castillo Moreno, Miguel Angel; Salazar Pereda, Verónica; Cruz Borbolla, Julián; Vázquez Pérez, Manuel; Mendoza Espinoza, Daniel; Rodríguez Ávila, J. Antonio; Vázquez García, Rosa Ángeles; Contreras López, Elizabeth. Hotel Camino Real, Saltillo, Coahuila. Del 22 al 25 de septiembre de 2015

“51° Congreso Mexicano de Química y 35° Congreso Nacional de Educación Química” con el trabajo titulado “Compuestos organometálicos de Rh e Ir con ligantes del tipo heteroescorpionato” Castillo Moreno, Miguel Angel; Salazar Pereda, Verónica; Mendoza Espinoza, Daniel; González M., Simplicio; Espinosa R., Arian, Alemán A., Karina; Rueda S., Esteban; Vázquez G., Rosa A.; y Alvarado M., José C.

Agradecimientos

A mi mama, por estar conmigo en todo momento y apoyándome siempre, por ayudarme a lograr mis metas y ser un gran ejemplo, te dedico con todo mi amor este trabajo.

A mis hermanas Claudia, Fabiola y Anel, por todo el cariño y apoyo brindado.

A mis amigos de toda la vida Mauricio, Hill, Iván, Jaime y Diego, que con el pasar de los años seguimos estando unidos, gracias por todas las experiencias vividas y todos esos momentos de felicidad que me han brindado.

A mis compañeros Eric Monroy, Abril, Alfonso, Emmanuel y Lewis, que no se conformaron con eso sino que además se convirtieron en grandes amigos a quienes aprecio mucho, gracias por su amistad incondicional.

A Dani por todo el apoyo y las enseñanzas en el laboratorio y también por brindarme su amistad.

A Erik que me demostró que siempre puedo aprender cosas nuevas y me apoyo y me sacó adelante en momentos difíciles, gracias por escucharme y darme buenos consejos, este trabajo también está dedicado a ti.

También quiero agradecer al doctor Simplicio y al doctor Daniel por todo el apoyo para la realización de este trabajo, ya que sin ellos esto no hubiera sido posible.

Quiero agradecer de manera muy especial a la doctora Verónica por todo su apoyo incondicional, por los consejos y las palabras brindadas para alentarme a seguir adelante, más que una asesora se ha convertido en una amiga y una madre científica, gracias por todos los regaños los gritos y los típicos "a ver a que hora encanto". Gracias por todo el tiempo. Esta tesis es en especial y con todo mi cariño dedica a usted.

INDICE

	ABREVIATURAS	i
	INTRODUCCIÓN	1
1	GENERALIDADES Y ANTECEDENTES	3
1.1	Ligantes escorpionatos	3
1.1.2	Heteroescorpionatos	7
1.1.3	Ligantes heteroescorpionatos del tipo bis(pirazol-1-il)-metano que contienen centros estereogénicos.	9
1.1.4	Introducción de centros quirales mediante el uso de dos diferentes anillos de pirazol	10
1.1.5	Coordinación de ligantes heteroescorpionatos hacia diferentes centros metálicos.	13
1.1.5.1	Complejos heteroescorpionatos de Ti, Zr y Hf.	13
2	OBJETIVO GENERAL	20
2.1	Objetivos específicos	20
3	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS 1-3	21
3.1	Síntesis del ligante 2,2-dimetilpirazoil-1- <i>p</i> -tolil-1-etanol (1)	21
3.1.2	Caracterización del ligante 1	21
3.1.2.1	Espectroscopia vibracional de 1	21
3.1.2.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de 1	22
3.1.2.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 1	22
3.2	Síntesis del complejo de Ir(III), 2	26
3.2.1	Espectroscopia vibracional de 2	26
3.2.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de 2	27
3.2.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2	27
3.2.4	Estructura molecular de 2	31
3.3	Caracterización estructural del complejo 3	34
3.3.1	Espectroscopia vibracional de 3	34
3.3.2	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de 3	35
3.3.3	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 3	35

3.3.4	Estructura molecular de ^1H de 3	39
3.4	Discusión de resultados del compuesto orgánico dimetil-1-metoxietilen-1,2 dicarboxilato (4)	42
3.4.1	Reactividad de 3 en presencia de DMAD	44
4	PARTE EXPERIMENTAL	50
5	CONCLUSIONES	57
6	BIBLIOGRAFIA	59

ABREVIATURAS

Å	Ángstrom
Atm	Atmósfera
bdmpzte	1-(bis(dimetilpirazol-1-il))-2- <i>p</i> -metiltolil etanol
dpmpzm	(3,5-difenilpirazol-1-il-3,5-dimetilpirazol-1-il)metano
bpm ^{<i>t</i>Bu₂, Me₂}	(3,5-di- <i>ter</i> butilpirazol-1-il-3,5-dimetilpirazol-1-il)metano
°C	Grados centígrados
Cp	Ciclopentadieno, C ₅ H ₅
Cq	Carbonos cuaternarios
Cy	Ciclohexano
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
d	Señal doble en RMN ¹ H
δ	Desplazamiento químico
dd	Señal doble de dobles en RMN ¹ H
DMAD	dimetilacetilendicarboxilato
dt	Señal doble de triples en RMN ¹ H
g/mol	Gramos por mol
Hz	Hertz
IR	Espectroscopia de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
m	Señal múltiple en RMN ¹ H
Me	Metilo
mL	Mililitros
mg	Miligramos
MHz	Megahertz
Mmol	Milimol
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -butil-litio
q	Señal cuádruple en RMN ¹ H
Pz	Pirazolil
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono trece
RMN ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear desacoplado de carbono
s	Señal simple en RMN ¹ H
t	Señal tiple en RMN ¹ H
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
THF	Tetrahidrofurano
Tp	tris(pirazolil)borato
Tp ^{Me₂}	Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
D ^t BuAD	Acetilendicarboxilato de diterbutilo

INTRODUCCIÓN

El estudio de la reactividad de heteroescorpionatos frente a complejos de metales de transición se presenta como prioritario dada la necesidad de alcanzar un mayor conocimiento sobre sus propiedades, modos de interacción, activación y funcionalización. La capacidad de los metales de transición para coordinarse a las moléculas orgánicas y promover la ruptura de sus enlaces y la formación de otros nuevos, los convierte en catalizadores potenciales de procesos de interés, y de hecho, no pocos de los métodos más poderosos y selectivos para la síntesis de moléculas orgánicas implican la catálisis organometálica. Debido a la versatilidad sintética de los ligantes heteroescorpionatos y su coordinación a centros metálicos se han empleado en diversas transformaciones de interés técnico e industrial.

En la actualidad, el objetivo no es sólo la búsqueda de catalizadores efectivos para diferentes procesos, sino también la mejora del conocimiento de las etapas elementales que constituyen el ciclo catalítico en cada caso. De este modo, estudiando sistemas estequiométricos en los que ocurran transformaciones elementales de forma controlada, se podrá alcanzar una mayor comprensión de los diferentes procesos industriales, y proponer mejoras para ellos. Por tanto uno de los procesos en los que se centra gran parte de la atención en esta Tesis de Licenciatura es el modo en el que influye su coordinación con Iridio y Rodio, y en este sentido es crucial entender qué factores afectan a la coordinación del heteroescorpionato al centro metálico.

Tomando en consideración lo anterior, nuestro grupo de investigación desde hace algunos años se ha interesado en sintetizar diversos complejos organometálicos con ligantes del tipo escorpionato utilizando como centro metálico al átomo de Ir, sin embargo existe un número importante de publicaciones sobre la síntesis de estos ligantes con otros metales de transición.[1] De aquí que se ha realizado una amplia investigación de estos ligandos, incluyendo el primero de estos el cual fue reportado por primera vez por Trofimenko de estructura general $[RR'B(pz^x)_2]^-$. [2]

Debido a la gran variedad de compuestos obtenidos por nuestro grupo de investigación particularmente complejos organometálicos de Iridio con el dimetiltrispirazoliborato, decidimos utilizar un ligante heteroescorpionato con características racémicas y comparar así su comportamiento frente al Tp^{Me_2} , utilizando como metales de transición a rodio e iridio.

La mayor parte de los ligantes que se han sintetizado en el grupo de investigación han sido del tipo homoescorpionato teniendo como base el tris(pirazol-1-il)borato, y con la posibilidad de variaciones en los sustituyentes en los anillos de pirazol. Adicionalmente estos compuestos han presentado actividad en la activación de compuestos carbonílicos, cetonas y aldehídos y activación de enlaces carbono-hidrógeno generando metalaciclos.[3]

Un aspecto importante en la utilización de los ligantes tipo heteroescorpionato es la facilidad con la que se pueden sintetizar y la amplia variedad que se pueden obtener tan solo con variar un solo compuesto en la materia prima y la gran flexibilidad que presentan al coordinarse al centro metálico.[4]

Durante largo tiempo diferentes grupos de investigación se han dedicado a la modificación de este tipo de ligantes para realizar variados tipos de estudio relacionados con sus propiedades tanto electrónicas como químicas, de esta manera se ha logrado una amplia variedad de estos.[5]

En esta tesis se podrán observar una nueva clase de ellos, los cuales han sido de gran interés, en particular para nuestro grupo ya que nos enfocamos de manera específica en las propiedades que puedan presentar los ahora conocidos ligandos heteroescorpionatos.

Dentro del grupo de trabajo con los compuestos organometálicos sintetizados se han llevado a cabo pruebas de catálisis para la obtención de compuestos orgánicos presentando resultados satisfactorios, por lo cual se decidió verificar si podrían ser de utilidad para algún tipo de catálisis en compuestos orgánicos particularmente en la activación de DMAD (dimetilacetilendicarboxilato)

1 GENERALIDADES Y ANTECEDENTES

1.1 Ligantes escorpionato.

En los años 60's Trofimenko reportó por primera vez la síntesis y caracterización de los compuestos poli(pirazolil)boratos (los que más tarde nombraría como ligantes “escorpionatos”) (Figura 1)[6] y de forma inmediata visualizó el potencial sobre el uso de estos en química de coordinación como ligantes anionicos mono-, bi- o tridentados al combinarlos con ligantes ciclopentadienilo y β -diacetonaes.[7]

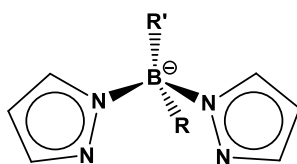
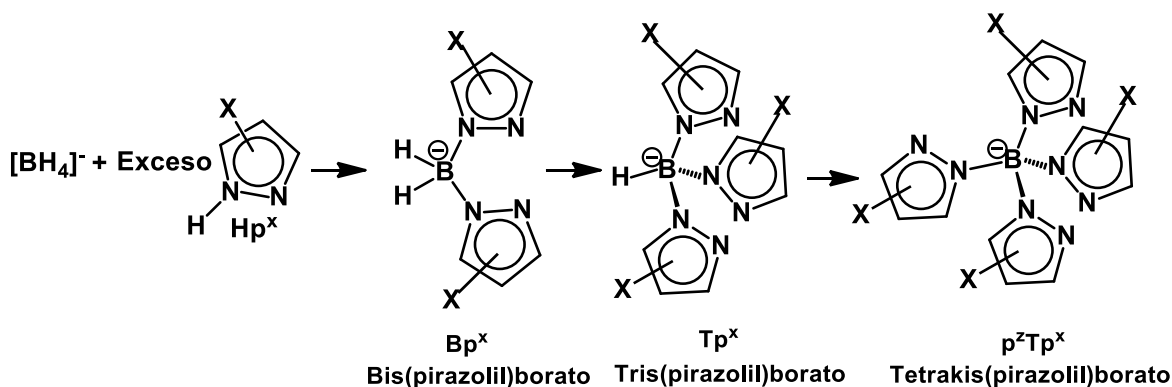


Figura 1. Modelo general estructural para el ligante escorpionato.

La síntesis de los ligantes poli(pirazolil)boratos puede realizarse eficientemente a partir del calentamiento con el tetrahidrobórato de potasio KBH_4 con pirazol fundido (P_z^R), cabe mencionar que el control de la temperatura de reacción es muy importante debido a que esta depende la tetra, tri, di y mono coordinación del átomo de boro. (Esquema 1)



Esquema 1. Síntesis general para la formación de ligantes poli(pirazolil)boratos.

Como característica principal en la mayoría de complejos derivados poli(pirazolil)boratos es la formación un anillo de seis miembros con una conformación de bote, donde el grupo *pseudo*-ecuatorial

R' se encuentra en posición opuesta al centro metálico y el grupo R *pseudo*-axial en la posición similar del centro metálico para interactuar con él (Figura 2).

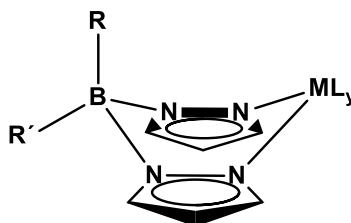


Figura 2. Anillo de seis miembros (B-N-N-M-N-N-) formado por un ligante del tipo escorpiónato coordinando a un centro metálico.

El termino escorpiónato, se emplea para indicar el incremento del modo de coordinación de bidentado a tridentado en los ligantes de este tipo, lo cual se visualiza mejor cuando los ligantes poli(pirazoil)boratos se coordinan a un centro metálico. Como las pinzas de un escorpión, estos versátiles ligantes tripodales enlazan a un metal a través de los átomos de nitrógeno de dos anillos de pirazol unidos a un átomo central de boro, mientras que le tercer anillo de pirazol (o un grupo R), unido al boro, gira hacia adelante como la cola de un escorpión para "picar" al metal (Figura 3).

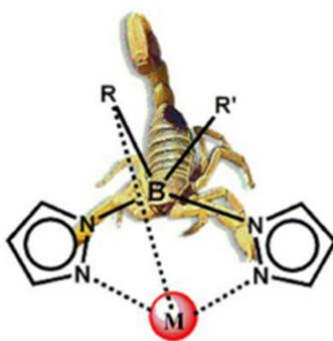


Figura 3. Representación en un compuesto escorpiónato, mostrando como el escorpión utiliza sus pinzas para atrapar su presa.

Dos tipos de ligantes escorpiónato pueden distinguirse. Los primeros son los denominados homoescorpiónatos, en los cuales el grupo R *pseudo*-axial es otro grupo pirazolil (p_z^x)

idéntico a los dos grupos pz^x puenteados. En este caso los ligantes son tridentados y tienen una simetría local C_{3v} . Siendo los ligantes más comunes los tris(pirazolil)boratos (Tp) y sus análogos los 3,5-dimetil sustituidos (TP^x). El segundo tipo son los heteroescorpionatos, en cuya estructura un grupo *pseudo*-axial R coordinante puede ser es cualquier pz^x . Los heteroescorpionatos también incluyen ligantes donde R puede ser otro grupo pirazolil pz^y diferente de pz^x .

Desde el descubrimiento, de estos ligantes poli(pirazolil)boratos han sido extensivamente usados para sintetizar complejos tanto de metales del grupo principal como metales de transición donde el número de coordinación del centro metálico puede ser cuidadosamente controlado cambiando el número de grupos pirazolil enlazados al átomo de boro y sus sustituyentes

Los ligantes poli(pirazolil)boratos (Figura 4) presentan una gran variedad de modos de coordinación[8] y entre estos se pueden presentar de la siguiente manera:

- a) Tridentado κ^3-N,N',N'' a través de los tres átomos de nitrógeno de los anillos del pirazol,
- b) Tridentado $\kappa^3-N,N',B-H$,
- c) Bidentado κ^2-N,N' ,
- d) Bidentado $\kappa^2-N,B-H$,
- e) Tridentado formación de enlaces agosticos $B-CH\cdots M$ con Bp^x .
- f) Tridentado $B-Z-M$ con Bp^x debido a la presencia de un heteroátomo Z el cual pueda coordinar al centro metálico y
- g) Monodentado κ^1-N

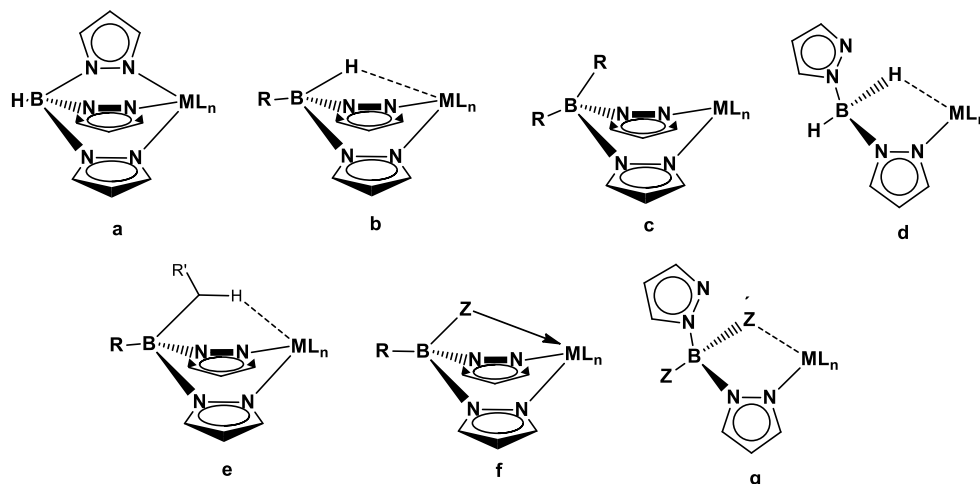


Figura 4. Ejemplos de modos de coordinación de ligantes escorpiónato.

En años 70's Cotton reporta la síntesis y la estructura del (dietil-di-1-pirazolilborato)(η^3 -2-fenilalil)(dicarbonil)molibdeno, en el cual el enlace de tres centros-dos electrones entre los átomos $C \cdots H \cdots M$ fue postulado para explicar enlace entre los átomos de carbono alifático unido al átomo de hidrógeno y el átomo de molibdeno[9] (Figura 5).

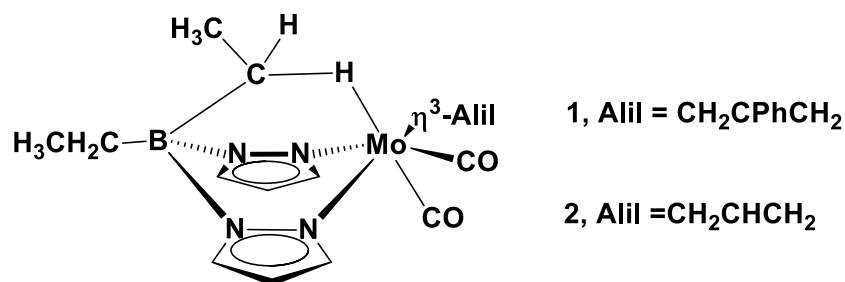


Figura 5. Estructura del (dietil-di-1-pirazolilborato)(η^3 -2-fenilalil)(dicarbonil)molibdeno.

A los derivados metálicos de escorpiónatos se les ha encontrado una gran variedad de aplicaciones en algunas áreas de la química, como es la catálisis homogénea, síntesis orgánica y modelado de sitios activos de metaloenzimas, entre otros.

Después de la aparición de la primera generación de los escorpiónatos, en los años 80's Jeffery *et al*[10] desarrollaron una segunda generación de éstos mediante la introducción de sustituyentes voluminosos en la posición 3 del anillo del pirazol. Parkin *et al*[11] emplea esta segunda generación de poli(pirazolil)boratos utilizando como sustituyentes derivados de tBu o Ph , para estabilizar especies monoméricas de alquilmagnesio, alquil zinc y

alquilberilio. Por otro lado Mayer *et al*[12] reportaron el uso de los ligantes Tp^x para estabilizar oxo compuestos y nitruros de osmio altamente oxidantes.

El término “Escorpionatos de tercera generación” fue introducido en 2005[13], mediante el empleo específico de ligantes funcionalizados en la posición posterior no coordinante. Estos escorpionatos son adecuados para producir ligantes bitópicos que pueden actuar como constructores de bloques para la síntesis de complejos homo- y heterobimetálicos así como también polímeros de coordinación.

1.1.2 Heteroescorpionatos

Por otro lado Otero *et al*,[14] ha realizado diferentes rutas de síntesis de ligantes tridentados de tipo heteroescorpionato a partir de bis(pirazol-1-il)metano (Figura 6), lo que ha permitido obtener ligantes con un centro de quiralidad unido al carbono puente de los grupos pirazolilo. Los ligantes derivados del bis(pirazol-1-il)metano han sido ampliamente estudiados debido a que se pueden coordinar a una gran variedad de metales y los cuales constituyen un tipo de ligante híbrido muy útil estérica y electrónicamente.

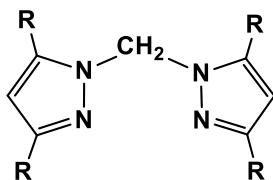
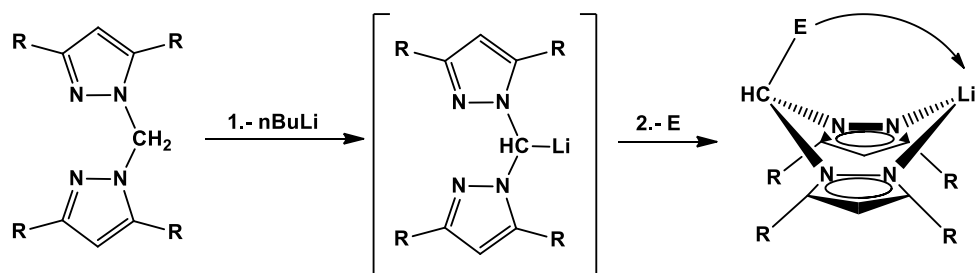


Figura 6. Estructura del bis(pirazol-1-il) metano.

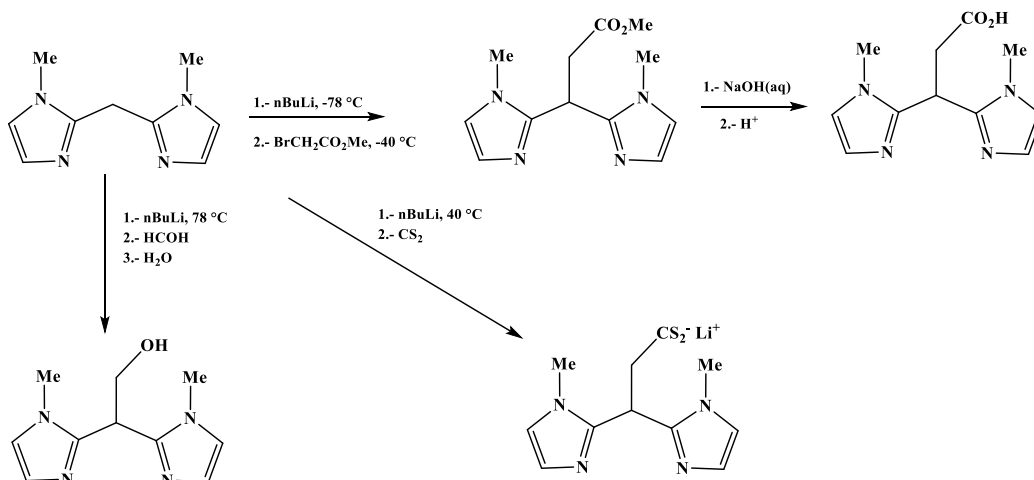
Asimismo la litiación con $n\text{BuLi}$ del grupo metileno puente del bis(pirazol-1-il)metano con posterior incorporación de un grupo E que contiene un átomo donador, se pueden generar rutas sintéticas que conlleven a la formación de un importante número de ligantes del tipo heteroescorpionatos[15,16] (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis de ligantes heteroscorpionatos reportados por Otero *et al.*

Los ligantes heteroscorpionatos cuya estructura presentan el grupo Tp (Tp = tris(pirazolil)borato) son ampliamente utilizados para la obtención de especies organometálicas, debido a su capacidad de actuar como ligantes tridentados, siendo posible la modulación con relativa facilidad de sus características electrónicas y estéricas. La síntesis de la especie litiada o de la especie neutra es sencilla que responde a una reacción en dos etapas con alto rendimiento.

Empleando la misma ruta anterior, se han generado ligantes heteroscorpionatos con diferentes anillos heterocíclicos nitrogenados como imidazoles y triazoles,[17,18] cuyos ligantes heteroscorpionatos sintetizados pueden ser del tipo *NNO* y *NNS* derivados del imidazol (Esquema 3), por reacción del 3,3-bis(*N*-metilimidazol-2-il)metano, con $n\text{BuLi}$ y posterior reacción con bromoacetato de metilo, se genera el 3,3-bis(*N*-metilimidazol-2-il)propionato, que por hidrólisis genera el ligante protonado correspondiente. La reacción del derivado litiado 3,3-bis(*N*-metilimidazol-2-il)metano con *para*formaldehído y posterior hidrólisis produce el derivado con el grupo funcional alcohol, mientras que la reacción con CS_2 , genera el derivado ditiocarboxilato de litio correspondiente.[18]



Esquema 3. Síntesis de ligantes heteroescorpionato del tipo NNO y NNS

1.1.3 Ligantes heteroescorpionatos del tipo bis(pirazol-1-il)-metano que contienen centros estereogénicos.

Los ligantes heteroescorpionato con centros quirales han sido ampliamente estudiados en los últimos años debido a su versatilidad al formar una gran cantidad de complejos con diferentes metales de transición para la generación de nuevos compuestos como podremos observar en los siguientes ejemplos, así como su obtención por diferentes rutas de síntesis y variaciones en los anillos de pirazol para la generación de nuevos ligantes.

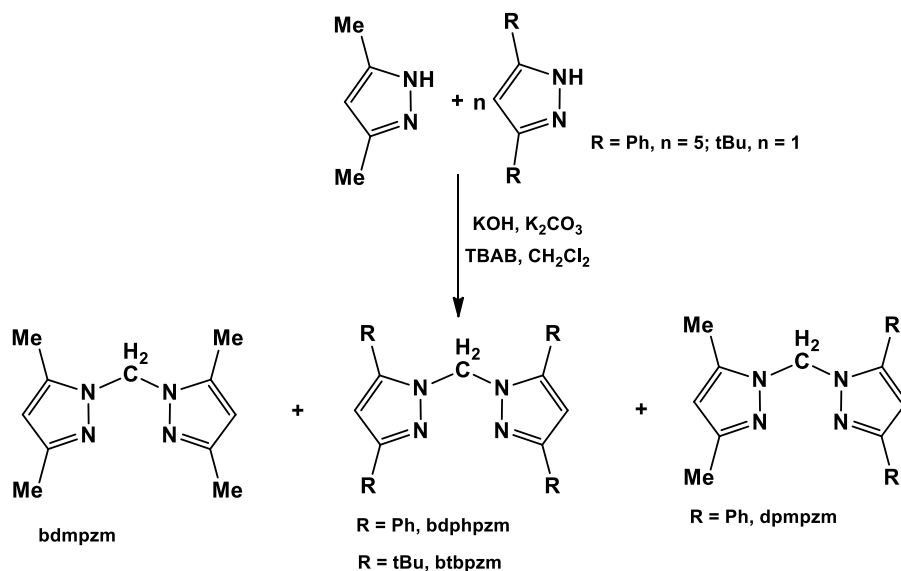
Ligantes heteroescorpionatos quirales derivados del bis(pirazol-1-il) metano se han sintetizado a partir de las siguientes rutas de síntesis:

- A partir del uso de dos grupos pirazolilo con grupos donantes unidos al átomo de carbono puente. Este método conduce a mezclas racémicas de ligantes trípode de bis(pirazol-1-il)acetato.
- El uso de un heterociclo enantiopuro para obtener un bis(pirazol-1-il)metano o un carbonilo o sulfinil-bis(pirazol) y la subsecuente introducción de una tercera especie coordinante al puente metilénico.

- Por la introducción de un sustituyente quiral unido al puente metino.

1.1.4 Introducción de centros quirales mediante el uso de dos diferentes anillos de pirazol.

Para lograr la síntesis de nuevos ligantes heteroescorpionatos quirales se han partido del bis(pirazol-1-il)metano conteniendo diferentes anillos de pirazol sustituidos. Para su síntesis han sido descritas dos rutas: la primera y la más conveniente fue reportado por Elguero *et al.*[19] empleando este método, fueron obtenidos en una sola etapa el (3,5 difenilpirazol-1-il-3,5-dimetilpirazol-1-il)metano asimétrico[20] (dpmpzm) y el (3,5-di-*ter*butilpirazol-1-il-3,5-dimetilpirazol-1-il)metano[21] (bpm^{tBu2,Me2}), mediante una reacción catalizada en fase de transferencia de 3,5-difenilpirazol o 3,5-di-*ter*-butil-pirazol en cloruro de metileno en presencia de una base [bromuro de tetrabutilamonio (TBAB)] (Esquema 4).

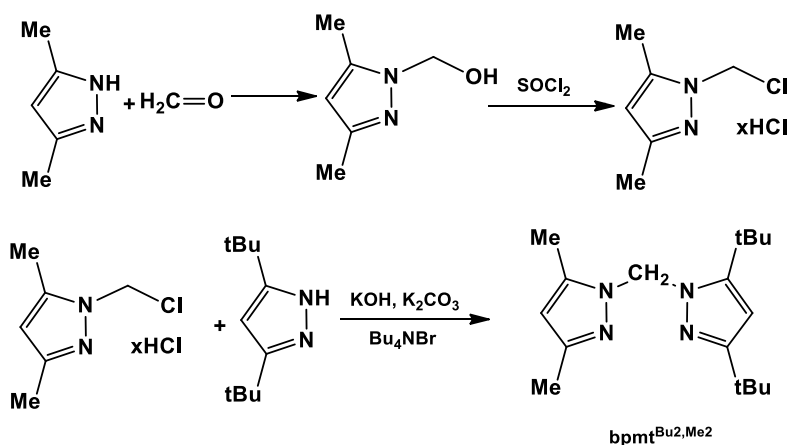


Esquema 4. Síntesis de bis(pirazol-1-il)metano asimétricos.

El compuesto de **dpmpzm** se separa por diferencia de solubilidad entre los tres productos posibles aislando hasta un 25% de la mezcla de reacción, mientras que los compuestos de

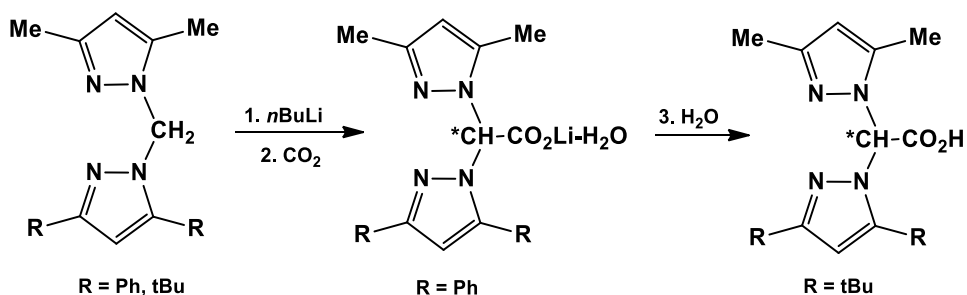
$\text{bpm}^{\text{tBu}_2, \text{Me}_2}$ [20] fueron aislados por cromatografía en columna sobre sílica gel con rendimiento del 17% dentro de la mezcla de reacción.

La segunda ruta de síntesis del ligante de $\text{bpm}^{\text{tBu}_2, \text{Me}_2}$ [21] implica una reacción en fase de transferencia catalizada por el hidrocloreto del 1-clorometil-3,5-dimetilpirazol con el diter-butil-3,5-pirazol en condiciones básicas (Esquema 5).



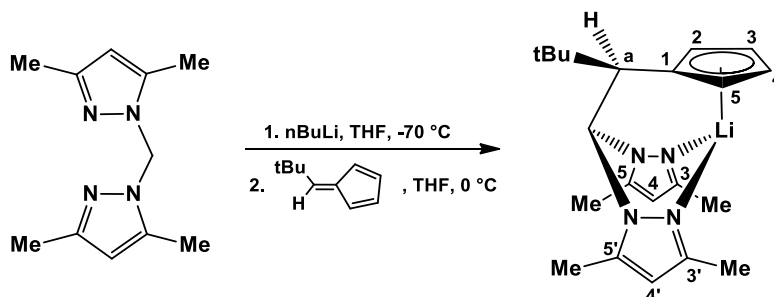
Esquema 5. Síntesis del ligante de $\text{bpm}^{\text{tBu}_2, \text{Me}_2}$.

A su vez Otero *et al*, sintetizaron la sal de $[\{\text{Li}(\text{bdmpza})(\text{H}_2\text{O})_4\}][22]$, mediante la desprotonación del grupo metileno del dpmpzm y $\text{bpm}^{\text{tBu}_2, \text{Me}_2}$ con $n\text{BuLi}$, seguido del tratamiento con dióxido de carbono, obteniendo una mezcla racémica del nuevo ligante escorpionato quiral NNO como una sal de litio de $[\{\text{Li}(\text{dpmpza})(\text{H}[\text{Dpmpza} = (3,5\text{-difenilpirazol-1-il-3',5'-dimethylpyrazol-1-il)acetato de etilo})]$ con un rendimiento de hasta el 96% y un derivado del ácido carboxílico de $\text{bpaH}^{\text{tBu}_2, \text{Me}_2}$ donde el $[\text{bpaH}^{\text{tBu}_2, \text{Me}_2} = (3,5\text{-diter-butil-pirazol-1-il-3',5'-dimethylpyrazol-1-il)acético ácido}]$ con un rendimiento del 53% (Esquema 6).



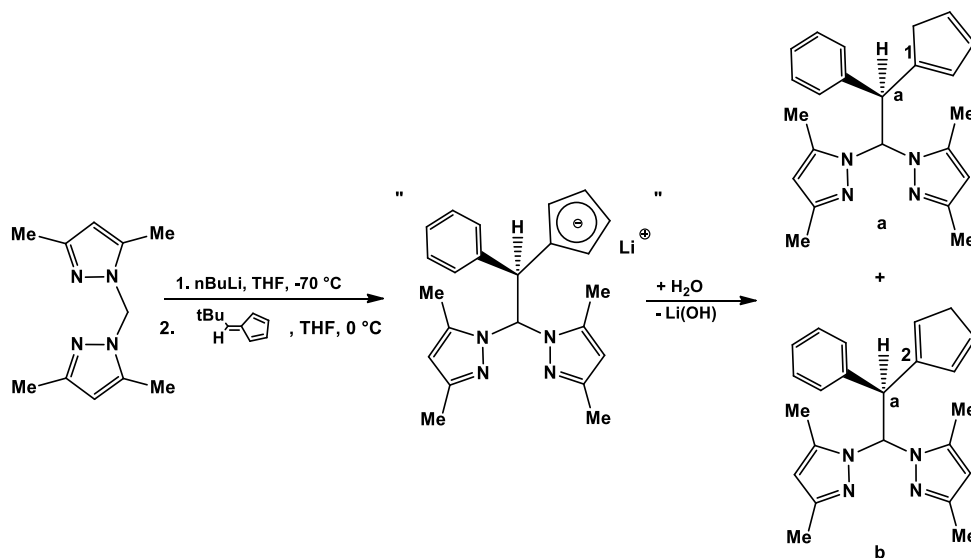
Esquema 6. Síntesis de la sal de $[\{\text{Li}(\text{bdmpza})(\text{H}_2\text{O})_4\}]$

Otros ejemplos reportados mediante métodos simples[23] son la síntesis de ligantes de escorpionatos quirales híbridos y/o ciclopentadienilo. En estos últimos mediante la desprotonación del metileno del compuesto bdmpzm seguido por la reacción con 6-*ter*-butil-fulveno, da como resultado un compuesto de litio quiral con rendimiento del (85%) (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de ligantes escorpionatos quirales híbridos y/o ciclopentadienilo.

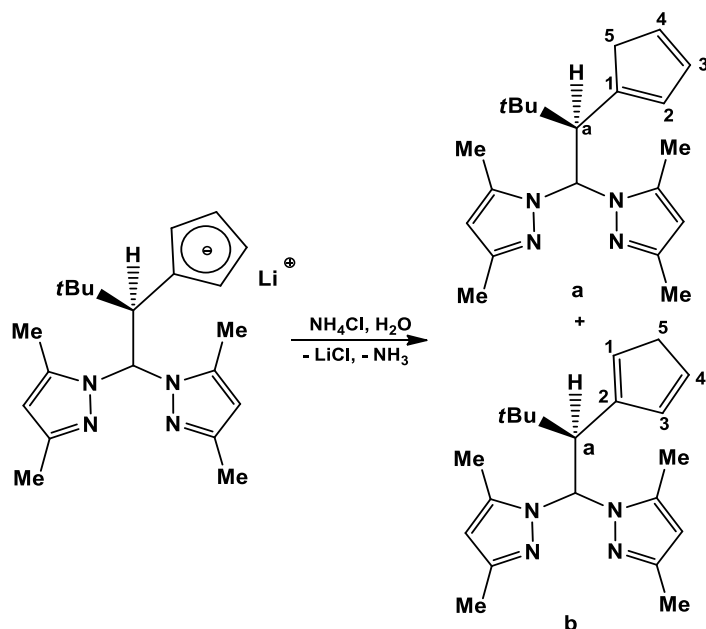
Sin embargo, cuando la misma reacción se lleva a cabo con el 6-difenilfulveno[24] se obtiene una mezcla de dos regioisómeros de escorpionatos y/o ciclopentadieno con rendimientos del 80% (Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis de heteroescorpionatos a partir de fulveno de *ter*butilo

Finalmente, el tratamiento de una solución de la sal de litio-protonado quiral (esquema 8) con cloruro de amonio acuoso saturado, genera una mezcla de dos nuevos regioisómeros de

escorpionatos/ciclopentadieno (Esquema 9). Este procedimiento produce ligantes con rendimientos del 90%. Estos compuestos son los primeros ejemplos de bis (pirazol-1-il) metanos que contienen un ciclopentadieno en el átomo puente de carbono.

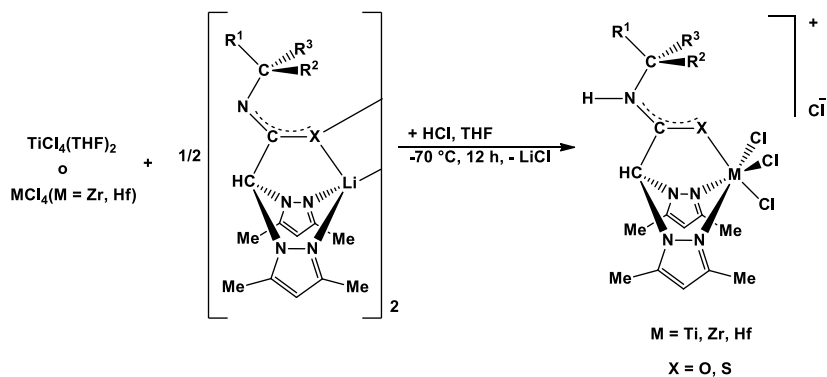


Esquema 9. Síntesis de ligantes bis (pirazol-1-il) metano que contienen un ciclopentadieno en el puente de carbono

1.1.5 Coordinación de ligantes heteroescorpionatos hacia diferentes centros metálicos

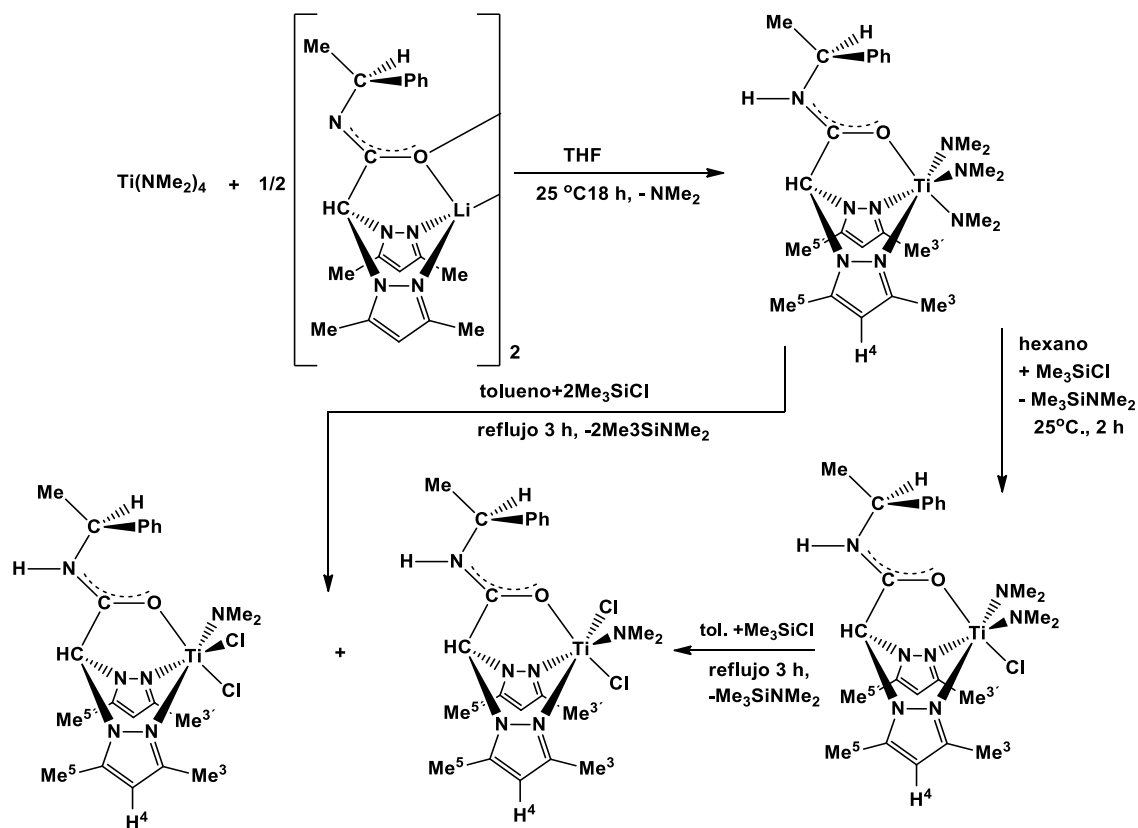
1.1.5.1 Complejos heteroescorpionatos de Ti, Zr y Hf.

Los ligantes heteroescorpionato forman complejos organometálicos con metales de transición que contienen Ti, Zr y Hf a partir de precursores de litio. Dichos precursores de litio reaccionan con $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]_2$ ó $[\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) para dar complejos del tipo $[\text{MCl}_3\{\kappa^3\text{-NNE(H)}\}]\text{Cl}$ con rendimiento del (60%) (Esquema10).[25]



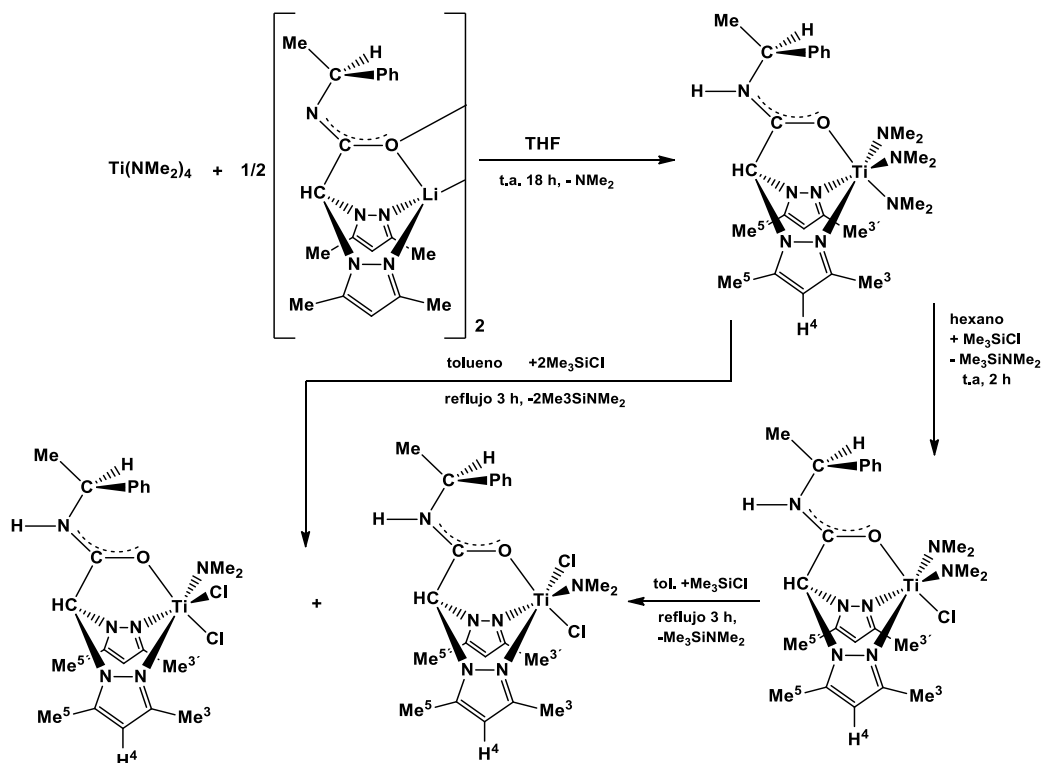
Esquema 10. Complejos del tipo $[\text{MCl}_3\{\kappa^3\text{-NNX}\}]\text{Cl}$

Las reacciones se llevan en condiciones anhidras, ya que la presencia de HCl derivado de MCl_4 en la reacción ocasiona la protonación de la acetamida y/o de la tioacetamida. Los compuestos obtenidos fueron enantioméricamente puros, en donde el centro metálico presenta una geometría octaédrica. Con el fin de evitar la presencia de HCl derivado del MCl_4 se utiliza otro tipo de precursor como el $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$. El tratamiento de una solución de THF del $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ con $[\text{Li}(\text{S-mbbpam})]_2$ genera el triamido-derivado de $[\text{Ti}(\text{NMe}(\text{Smbbpam}))]$ con rendimiento de (60%) (Esquema 13). Adicionalmente, la reactividad de este complejo con SiMe_3Cl en diferentes relaciones molares y bajo diferentes condiciones experimentales dirigidos para la preparación de los complejos que contienen haluro-amida $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_2(\text{S-mbbpam})]$ y $[\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)(\text{S-mbbpam})]$ se obtienen con buen rendimiento (70%) (Esquema 11).



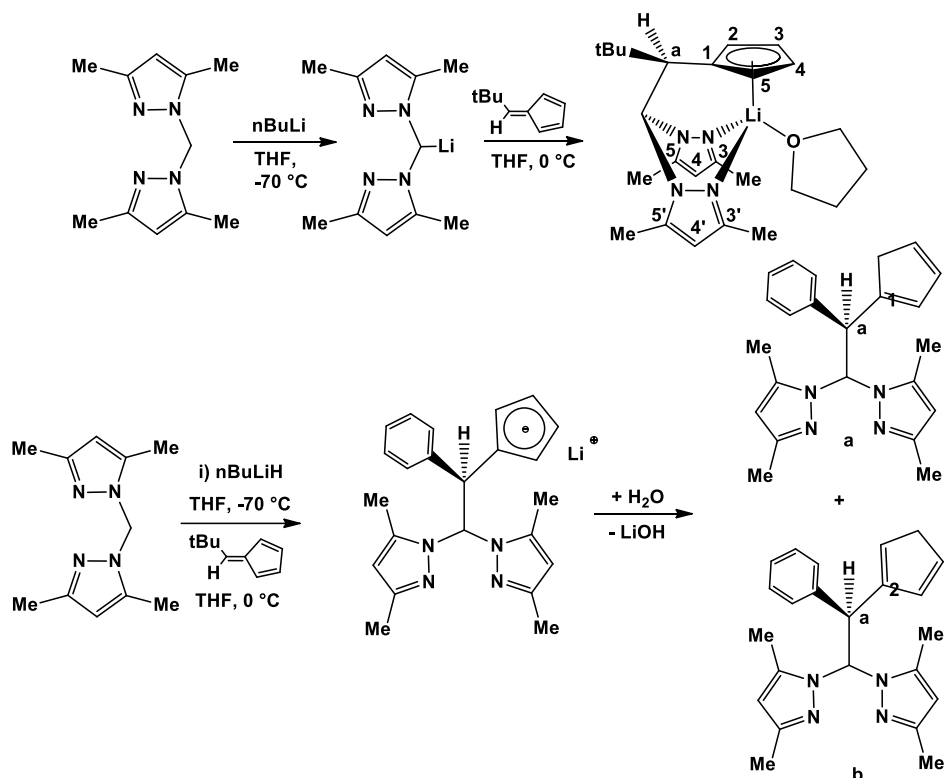
Esquema 11. Síntesis de complejos que contienen haluro-amida
 $[\text{TiCl}(\text{NMe}_2)_2(\text{S-mbbpam})]$ y $[\text{TiCl}_2(\text{NMe}_2)(\text{S-mbbpam})]$.

El segundo método consiste en la desprotonación del grupo hidroxilo de 2,6-dimetilfenol con $n\text{BuLi}$, seguido de $[\text{TiCl}_3(\text{S-mbbpamH})]\text{Cl}$ dando el complejo $[\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_3-2,3-\text{Me}_2)(\text{S-mbbpamH})]\text{Cl}$ (Esquema 12).



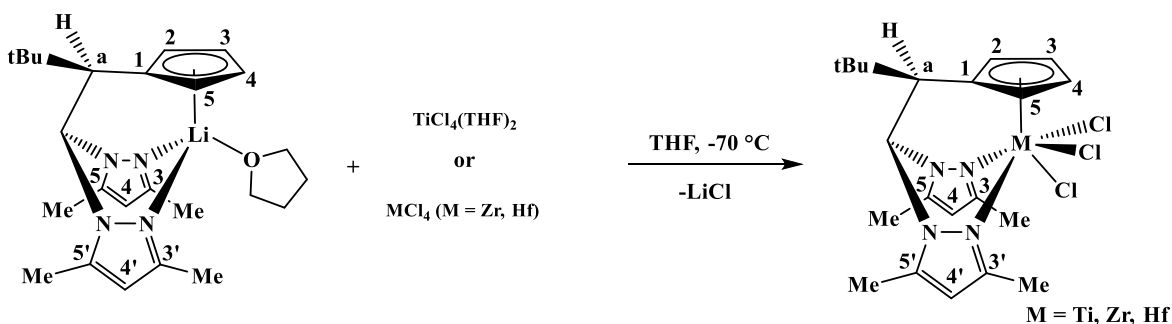
Esquema 12. Desprotonación del grupo hidroxilo de 2,6-dimetilfenol para formar el complejo $[\text{TiCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_3-2,3-\text{Me}_2)(\text{S-mbbpamH})]\text{Cl}$

Por otro lado los ligantes escorpionato/ciclopentadienilo híbridos han sido empleados con éxito para la estabilización de metales del grupo 4 y lantánidos. Una amplia variedad de este tipo de ligantes fueron sintetizados por Otero *et al* [24]. Entre estos existen dos clases que contienen centros estereogénicos que son los derivados de litio $[\text{Li}(\text{bpztcp})(\text{THF})]$ $[\text{bpztcp}=2,2\text{-bis}(3,5\text{-dimetilpirazol-1-il})\text{-1-ter-butiletilciclopentadienil}]$, que existen como mezcla de dos enantiómeros en estado sólido y en solución, referente a los escorpionatos/ciclopentadienos $[\text{2,2-bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-feniletil-1,3-ciclopentadieno (bpzpcpH)}$ y $[\text{2,2-bis (3,5-dimetilpirazol-1-il)-1-ter-butiletil-1,3-ciclopentadieno (bpztcpH)}$, que en solución están como mezcla de tautómeros (Esquema 13).



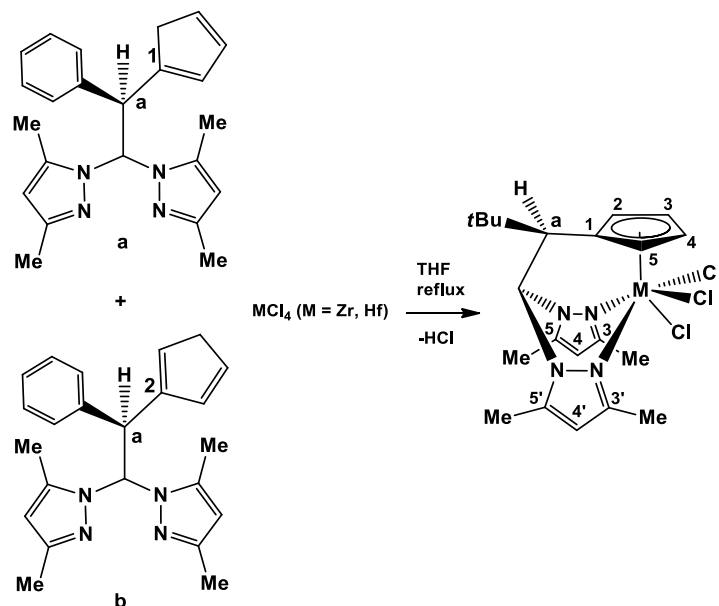
Esquema 13. Síntesis de los ligantes **a** y **b** con centros estereogénicos.

Los compuestos escorpionatos híbridos precursores de ciclopentadienilo han sido ampliamente empleados en la preparación de complejos metálicos del grupo 4,[25] debido a su potencial como ligantes tridentados. La reacción del ligante $[\text{Li}(\text{bpztc})](\text{THF})$ en presencia de $[\text{TiCl}_4(\text{THF})_2]$ ó $[\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) en relación 1:1 molar produce los complejos $[\text{MCl}_3(\text{bpztc})]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) (Esquema 14).



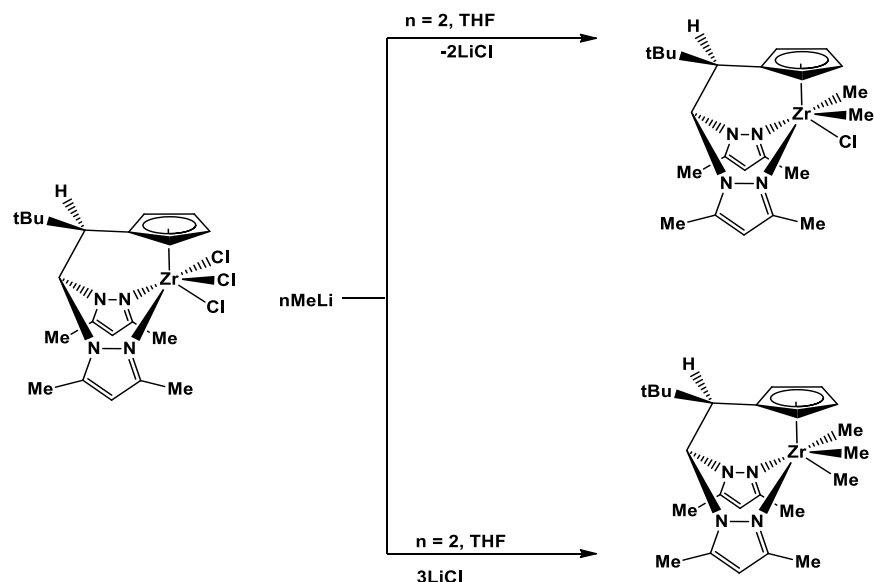
Esquema 14. Síntesis de complejos metálicos del grupo 4 derivados de ligantes escorpionato.

Por otro lado, cuando una mezcla de los precursores $[MCl_4]$ ($M = Zr, Hf$) y bpzpcpH se calientan a reflujo se producen los complejos del tipo $[MCl_3(bpzpcp)]$ los que se obtienen con rendimientos del 90%. (Esquema 15).



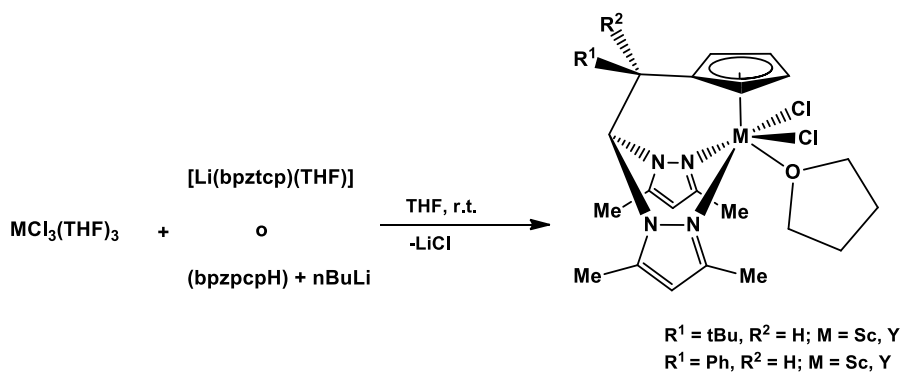
Esquema 15. Síntesis de complejos del tipo $[MCl_3(bpzpcp)]$

Otros ejemplos reportados son la síntesis de derivados de alquilo a partir de complejos de $[ZrCl(bpztcp)]$ con MeLi en diferentes relaciones molares. De esta manera se obtuvieron los complejos de $[ZrClMe_2(bpztcp)]$ y $[ZrMe_3(bpztcp)]$, a partir de los derivados dialquilo y trialquilo, respectivamente, (Esquema 16).



Esquema 16. Síntesis de alquil derivados del complejo de $[\text{ZrCl}(\text{bpztcp})]$.

El primer ejemplo de haluros complejos del grupo 3 provisto de un ligante híbrido escorpionato/ciclopentadienilo fue descrito por Otero *et al.*, [26], es a partir de la reacción de $[\text{Li}(\text{bpztcp})(\text{THF})]$ bpzpcpH/BuLi con $\text{MCl}_3(\text{THF})_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$) produciendo los complejos del tipo $[\text{MCl}_2(\text{bpztcp})-(\text{THF})]$ y $[\text{MCl}_2(\text{bpzpcp})]$ con rendimientos del 80% (Esquema 17).



Esquema 17.- Síntesis de los primeros haluro complejos del grupo 3.

En relación con los antecedentes anteriormente comentados a continuación se presentan los objetivos de este trabajo de tesis y así mismo esta información servirá como soporte para la discusión de resultados que generen estos nuevos complejos organometálicos de Ir(III) y Rh(III) .

2. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar los complejos de tipo heteroescorpionato de Ir(III) y Rh(III) empleando como ligante el 2,2-dimetilpirazoil-1-*p*-tolil-1-etanol, y estudiar la posible acción catalítica del complejo de Rodio frente a DMAD.

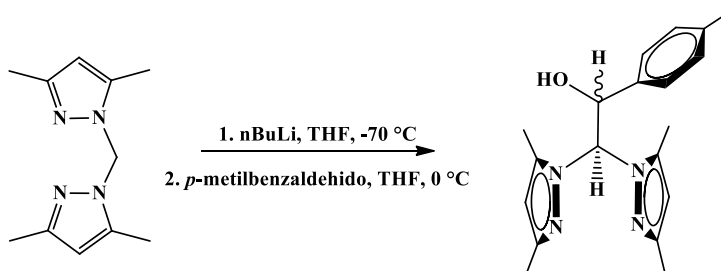
2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el ligante el 2,2-dimetilpirazoil-1-*p*-tolil-1-etanol (**1**).
- Sintetizar y caracterizar los compuestos del tipo heteroescorpionato de Ir(III) y Rh(III) derivados de **1**.
- Determinar el modo de coordinación del ligante **1** en los complejos de Ir(III) e Rh(III).
- Evaluar la capacidad catalítica del complejo de Rh(III) frente a DMAD en CH₃OH.

3. Síntesis y caracterización estructural de los compuestos 1-3.

3.1 Síntesis del ligante bdmpte (1)

La síntesis del ligante 2,2-dimetilpirazoil-1-*p*-tolil-1-etanol (**1**) se lleva a cabo de acuerdo al esquema 18. La reacción de bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano y *p*-metilbenzaldehído a -70 °C en THF y agitación durante 1 h, da lugar a la formación del ligante **1**, que se obtiene como un sólido de color blanco, con rendimiento del 98%, el cual fue aislado de una mezcla de *n*-hexano/éter etílico.



Esquema 18.- Síntesis del ligante **1**.

3.1.2. Caracterización del ligante 2,2-dimetilpirazoil-1-*p*-tolil-1-etanol (**1**)

3.1.2.1 Espectroscopía vibracional de **1**

En el espectro de IR (Figura 7) se observa la banda características del grupo funcional hidroxilo (OH) y las bandas características de los CH_{3pz} en 3358 y 2923 cm⁻¹ respectivamente. Al compararlos con compuestos análogos ya reportados se lograron identificar las bandas correspondientes de vibración para los grupos C=C, C=N, CH-OH y CH_{ph} las cuales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Datos espectroscópicos de IR para el ligante **1** (ν en cm⁻¹).

ν	O-H	CH _{3pz}	C=C	N=C	CH-OH	CH _{ph}
	3358	2923	1651	1612	1107	865

3.1.2.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H del ligante 1.

En el espectro de RMN ^1H de 1 (Figura 8), se observan señales que se asignan a los grupos funcionales del compuesto (1); cuatro señales que integran para 3 H cada uno que se corresponden a los grupos $\text{CH}_{3\text{pz}}$ de los dos anillos de pirazol en 2.29, 2.18, 1.95 y 1.70 ppm respectivamente, en 2.32 ppm se muestra una señal simple que se asigna al grupo CH_3 de la posición *para* del anillo aromático del toloilo, los dos grupos de CH_{pz} de los dos anillos de pirazol se observa como señal simple 5.88 en ppm. El CH del carbono quiral-racémico se observa como señal simple en 5.63 ppm y por último las señales correspondiente al grupo hidroxilo (OH) en 5.04 ppm y los dos grupos CH_{ph} de fenilos que se observan en 7.04 ppm como señales dobles de dobles.

3.1.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante 1.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 1 (Figura 9) se observan las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de los anillo de pirazol en 148.7 ($\text{C}_{\text{q-18}}$), 148.5 ($\text{C}_{\text{q-2}}$), 140.7 ($\text{C}_{\text{q-17}}$), 139.7 ($\text{C}_{\text{q-19}}$) ppm respectivamente, las señales correspondientes a los carbonos sustituidos en el anillo aromático se muestran en 137.8 ($\text{C}_{\text{q-7}}$), 135.3 ($\text{C}_{\text{q-2}}$) ppm y los grupos C-H del anillo aromático se observan en 128.8 (C-9), 126.6 (C-10) ppm respectivamente, las señales correspondientes a los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ de los dos anillos de pirazol se muestran en 13.7 (C-13,16), 10.7 (C-11), 10.4 (C-14) ppm respectivamente, es importante mencionar que la señal en 13.7 ppm se encuentran dos átomos carbono de los anillos de pirazol $\text{CH}_{3\text{pz}}$. La señal correspondiente al grupo $\text{CH}_{3\text{tol}}$ se desplazan en 21.9 ppm, y los grupos C-H de pirazol en 106.7 (C-12) y 105.7 (C-15) ppm, por último se observa la señal correspondiente al carbono quiral en 74.8 ppm etiquetado como (C-8) y la señal que se asigna al carbono entre los dos anillos de pirazol en 74.1 ppm etiquetado como (C-9).

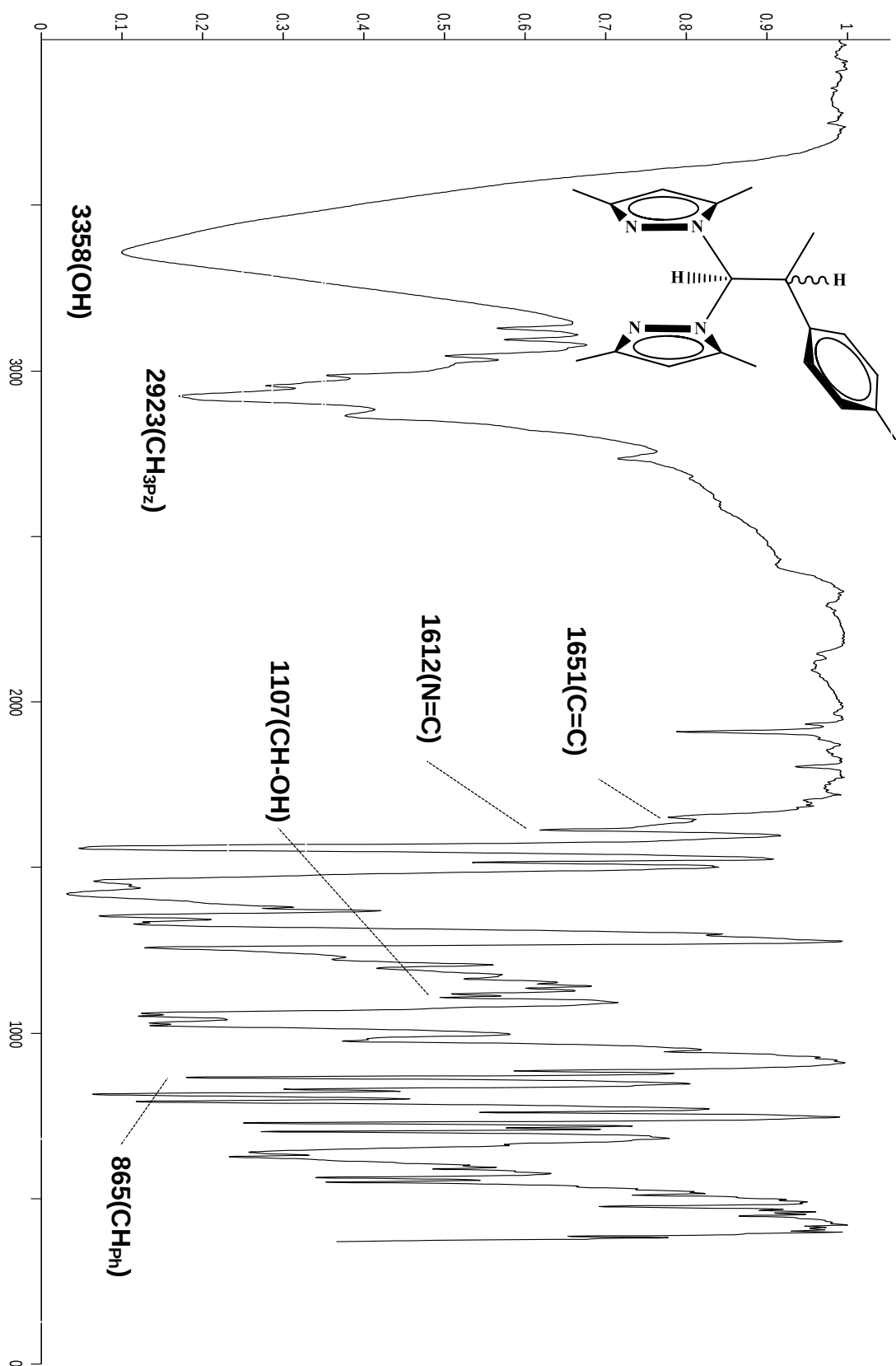


Figura 7. Espectro de IR en cm^{-1} del ligante **1** en pastilla de KBr.

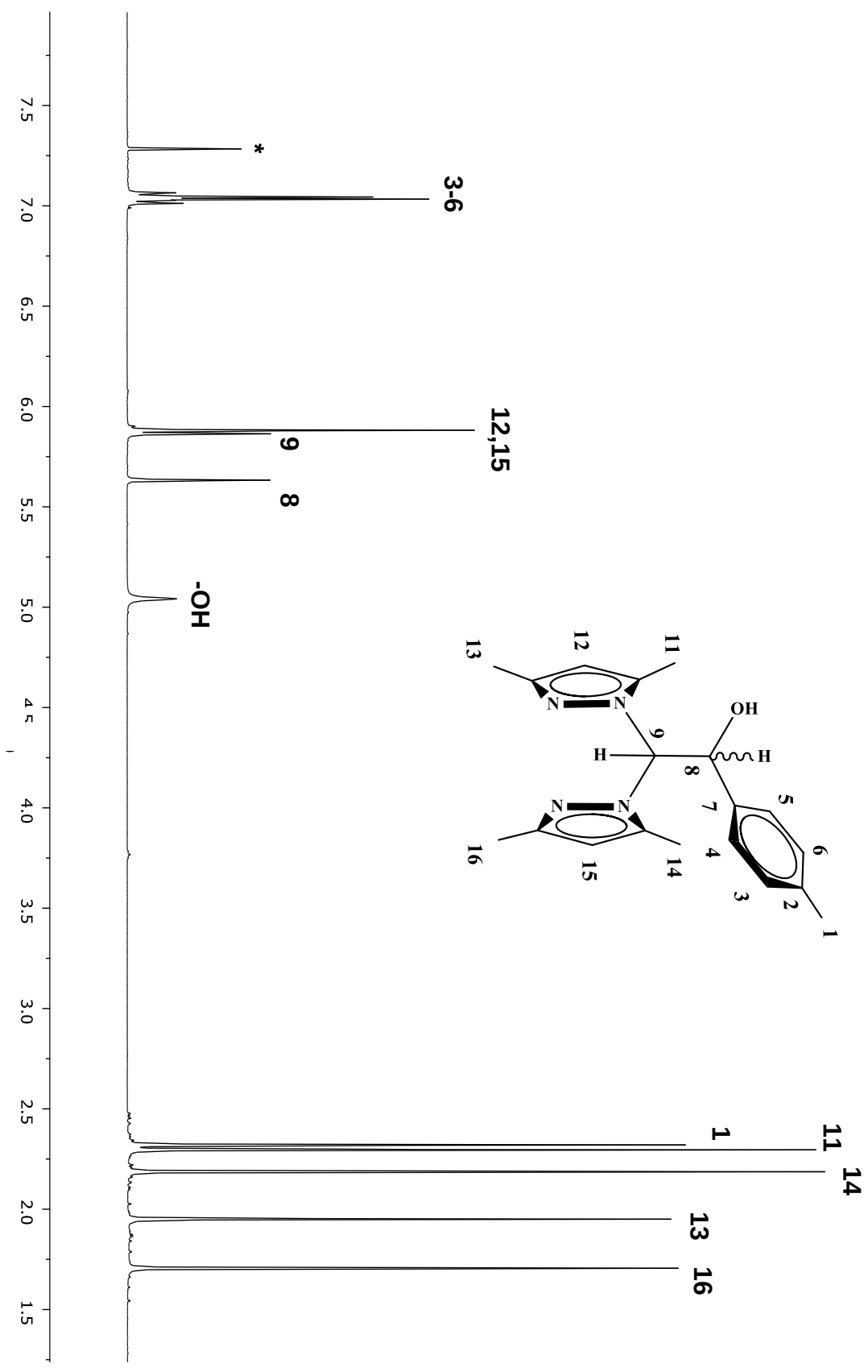


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H del ligante **1** (* CDCl_3 , 25° C, 400 MHz)

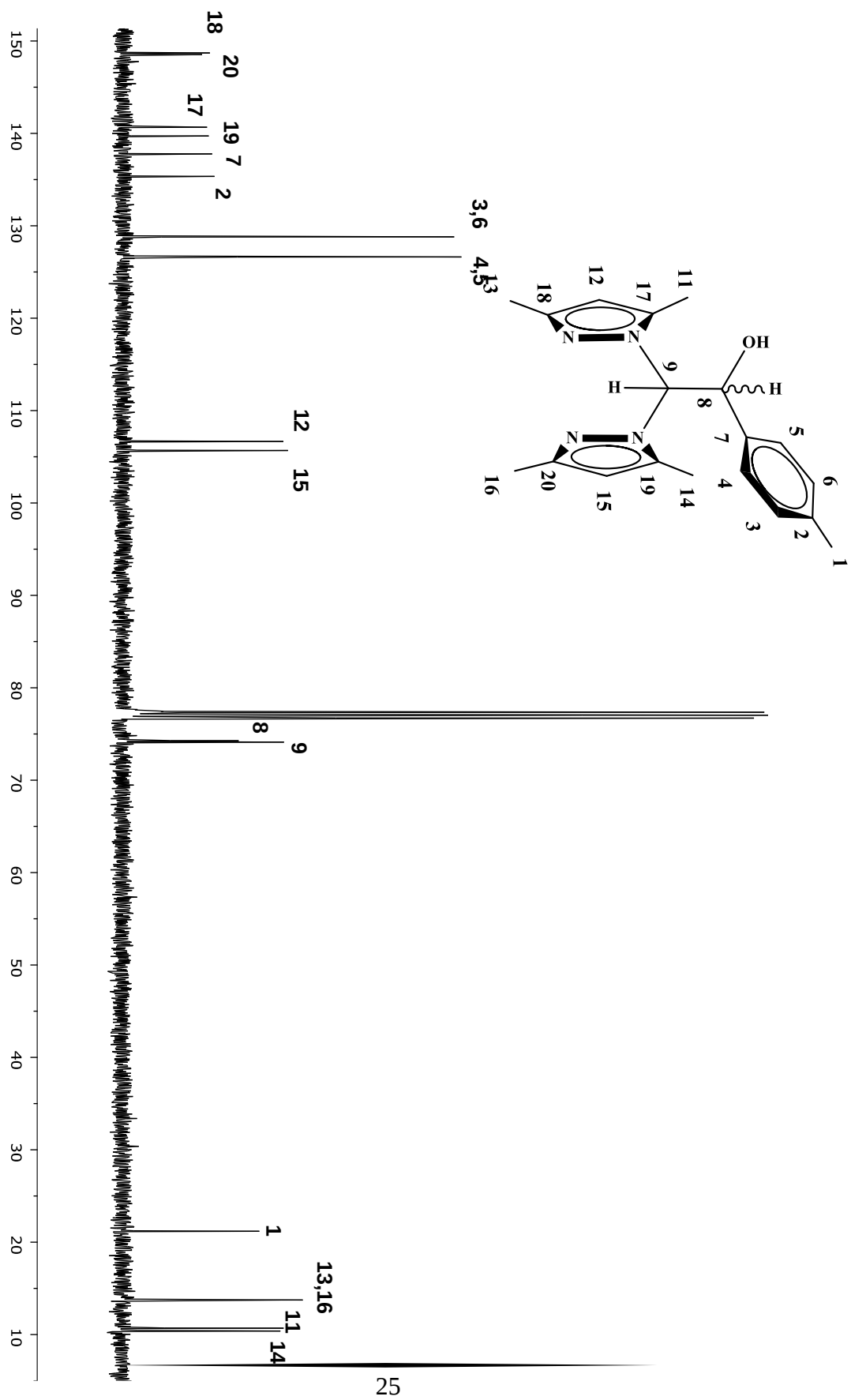
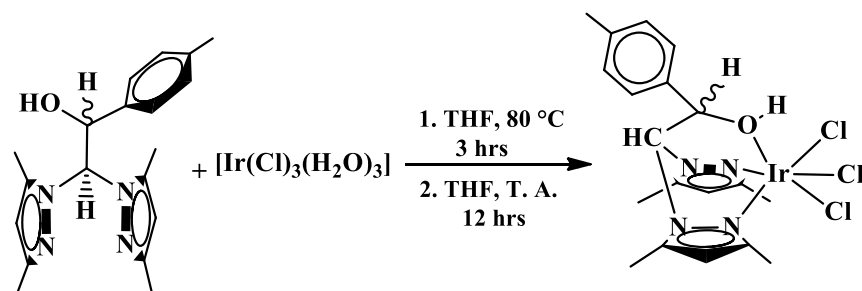


Figura 9. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del ligante **1**, (CDCl_3 , 25°C , 100 MHz)

3.2 Síntesis del complejo de Ir(III), 2

La síntesis del complejo de Iridio (III), 2 se lleva a cabo a partir de la reacción del ligante 1 con $[\text{Ir}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ en THF (Esquema 19), calentándolo durante 3 h en un baño de aceite a 80 °C para después dejar en agitación a temperatura ambiente por 12 h más. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a vacío y se dejó cristalizar en una solución de cloruro de metileno.



Esquema 19.- Síntesis del complejo de Iridio(III), 2.

3.2.1 Espectroscopía vibracional de 2.

Al comparar el espectro de IR del complejo de Ir (Figura 10), con el del ligante libre se pueden apreciar las bandas de vibración para cada uno de los grupos funcionales (Tabla 2), en donde las bandas de vibración C=C y N=C del anillo del pirazol se desplazan a frecuencias más altas entre 33 y 64 cm^{-1} que el ligante libre, esto es indicativo de la coordinación de los átomo de nitrógeno al centro metálico.

Tabla 2. Datos espectroscópicos de IR para el complejo 2 (ν en cm^{-1}).

ν	O-H	CH_3Pz	C=C	N=C	CH-OH	CH_{Ph}
	3375	2924	1684	1676	1054	816

3.2.2 Espectroscopia de RMN de ^1H del complejo 2.

El espectro de RMN ^1H de 2 (Figura 11) se asignó comparándose los desplazamientos químicos del ligante bdmpzte 1 libre debido a la gran similitud que éstos presentan, mostrando tres señales simples correspondientes a los grupos $\text{CH}_{3\text{pz}}$ de pirazol en 2.77, 2.29 y 1.92 ppm, en donde la señal que se muestra en 2.77 ppm integra para dos grupos metilo, así como la señal simple correspondiente al grupo CH_3 del anillo aromático en 2.85 ppm. Las señales características de los grupos C-H_{pz} de pirazol se observan en 6.53 y 6.19 ppm. Y finalmente las señales para el carbono CH quiral y el CH puente aparecen en 5.93 y 5.90 ppm respectivamente.

3.2.3 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2.

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 2 (Figura 12) se muestran las señales para los carbonos cuaternarios de pirazol en 157.6 ($\text{C}_q\text{-18,20}$) y 143.4 ($\text{C}_q\text{-19,17}$) ppm respectivamente, también se observan dos señales que se corresponden a los carbonos sustituidos del anillo aromático en 142.8 ($\text{C}_q\text{-7}$) y 138.9 ($\text{C}_q\text{-2}$) ppm. Las señales características para los carbonos de C-H_{pz} de pirazol se muestran en 109.0 (C-15) y 108.3 (C-12) ppm. Las señales que corresponden al carbono C -quiral presentan un desplazamiento químico en 76.7 (C-8) ppm, respecto al carbono C -puente entre los dos anillos de pirazol se observa en 70.2 (C-9) ppm y la señal correspondiente al $\text{CH}_{3\text{tol}}$ al anillo aromático se muestra en 20.6 ppm y este se etiqueta como (C-1). Por último las señales correspondientes para los $\text{CH}_{3\text{pz}}$ de los anillos de pirazol se observan lo siguiente, la señal en 13.9 ppm se etiqueta a los metilos como (C-14) y en 9.7 ppm a (C-9) respectivamente. Las señal 13.7 (2 C-11) ppm, se asigna a dos grupos $\text{CH}_{3\text{pz}}$ de los pirazoles que se encuentran en la zona cercana al centro metálico por las características de estas señales se puede deber a la desprotección que ocasiona el átomo de Iridio.

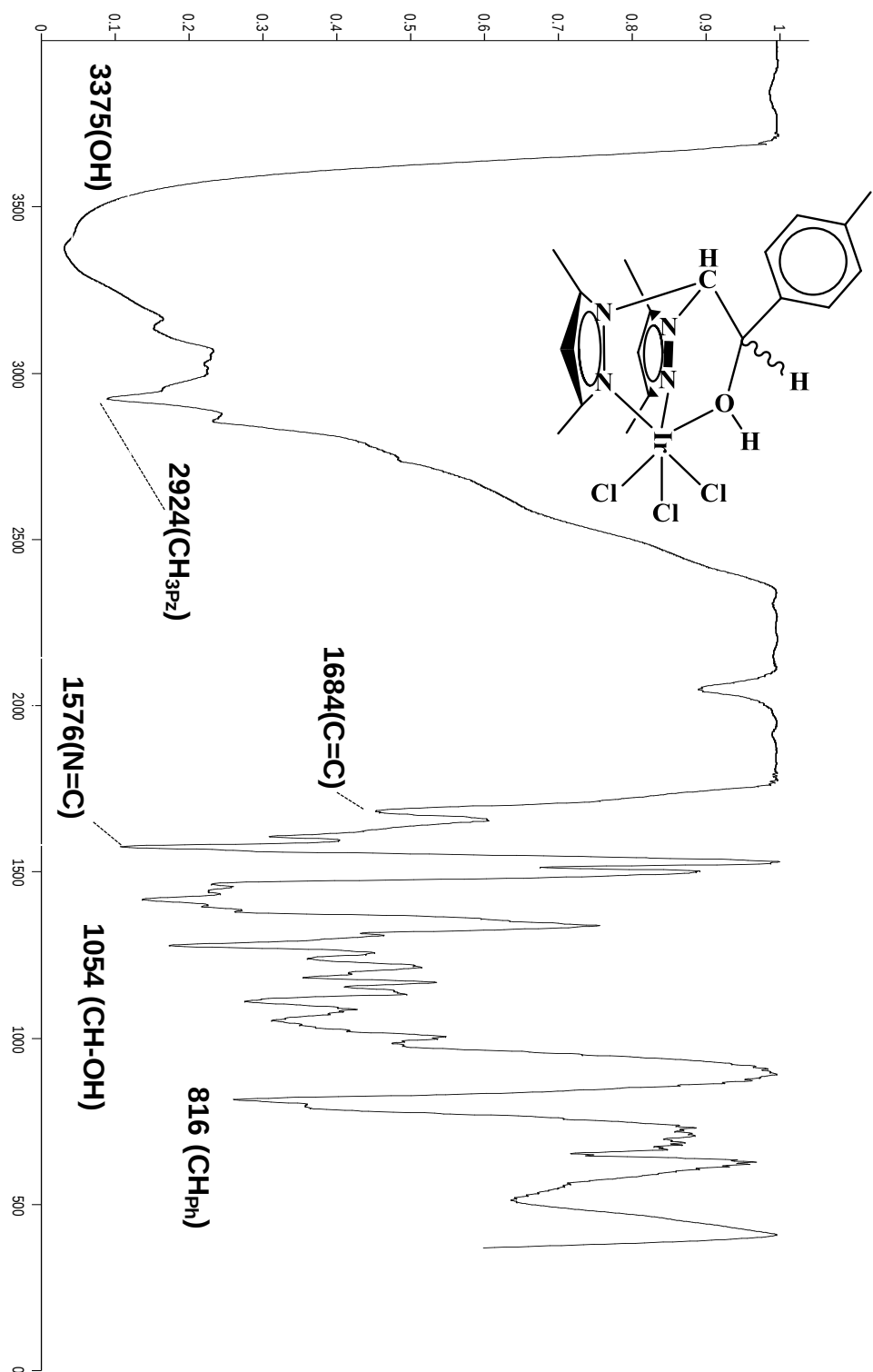


Figura 10. Espectro de IR $[\text{Ir}(\text{Cl})_3(\text{bdmpzte})]$ (2)

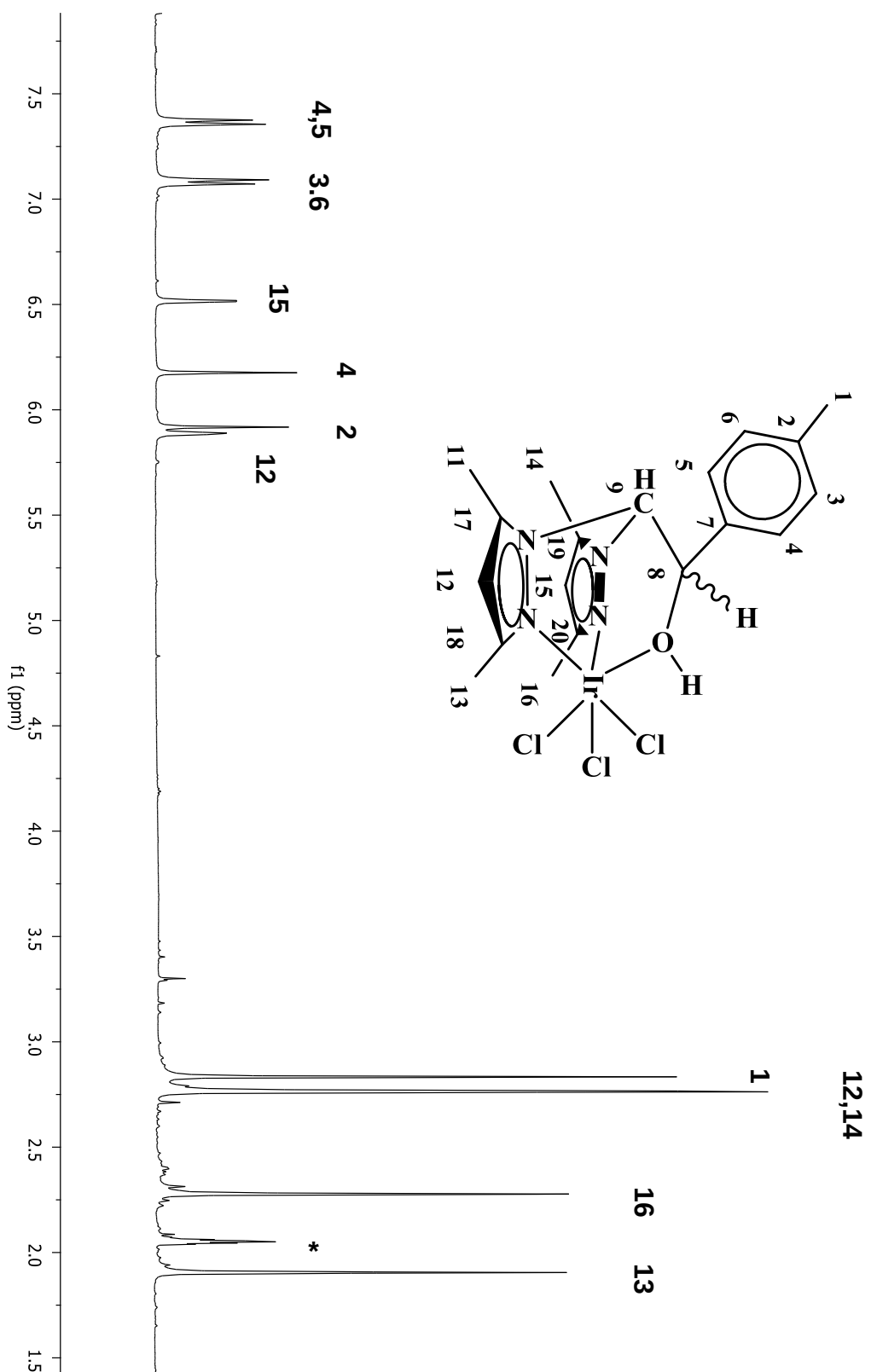
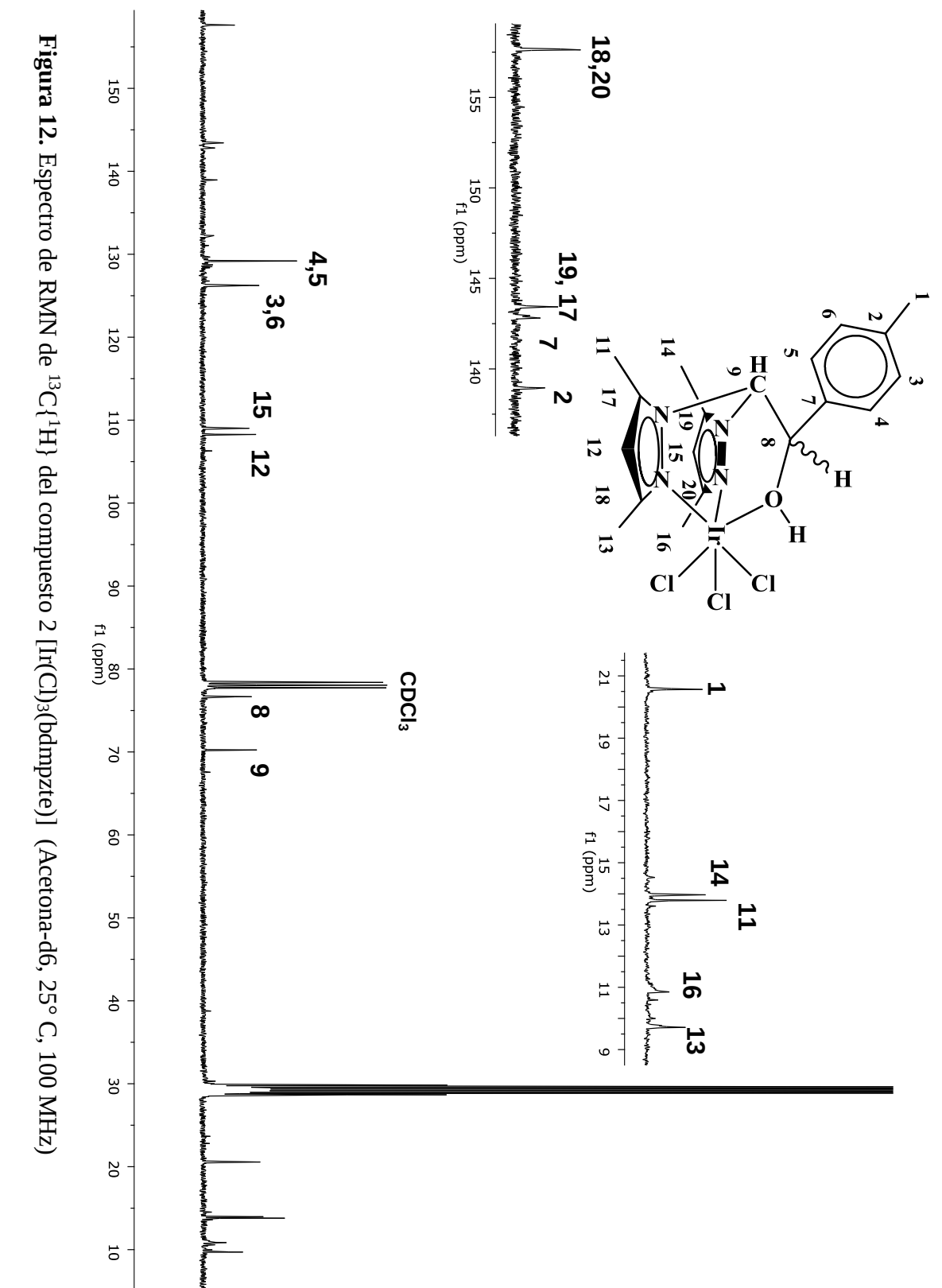


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del $[\text{Ir}(\text{Cl})_3(\text{bdmpzte})]$ (**2**) ($\text{Acetona-}d_6$, 25°C , 400 MHz)



3.2.4 Estructura molecular de 2.

La estructura propuesta para este complejo se ha corroborado a partir del estudio de difracción de rayos X de monocristal (**Figura 13**) en él se puede observar como los anillos de pirazol y el grupo hidroxilo se coordinan a través del centro metálico. Por el otro lado se encuentran los tres átomos de cloro coordinado, proveniente del material de partida. La geometría del compuesto se puede definir como una simetría octaédrica. En la tabla 3 se reportan los datos cristalográficos y de solución de la difracción de rayos X de monocristal de (2).

Tabla 3. Datos cristalográficos y de solución de 2.

Compuesto	2
Formula Empirica	C ₁₉ H ₂₄ Cl ₃ IrN ₄ O
Masa relativa	622.97
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)
T (K)	293(2)
a (Å)	9.0513(3)
b (Å)	9.9959(3)
c (Å)	14.4880(5)
α (°)	87.523(3)
β (°)	84.864(3)
γ (°)	74.434(3)
V (Å ³)	1257.42(7)
Z	2
d_{calc} (g.cm ⁻³)	1.645
μ (mm ⁻¹)	5.643
Reflexiones colectadas	59657
N_{measd}	4428
[R_{int}]	0.0856
R [$I > 2\sigma(I)$]	0.0527
R (all data)	0.1370
R_w [$I > 2\sigma(I)$]	0.0564
R_w (all data)	0.1392
Factor de bondad (GOF) F ²	1.102

En la tabla 4 se muestran distancia de enlace y ángulos de enlace seleccionados para la estructura molecular de **2**.

Tabla 4. Distancia de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para la estructura molecular de **2**.

Átomos	Distancia de enlace
Ir1-N3	2.051(7)
Ir1-N1	2.070(8)
Ir1-O1	2.104(6)
Ir1-Cl2	2.316(3)
Ir1-Cl3	2.345(3)
Ir1-Cl1	2.358(3)
Ángulo de enlace	
N3-Ir1-N1	87.3(3)
N3-Ir1-O1	88.8(3)
N1-Ir1-O1	85.9(3)
N3-Ir1-Cl2	90.9(2)
N1-Ir1-Cl2	92.9(2)
O1-Ir1-Cl2	178.8(2)
N3-Ir1-Cl3	91.7(2)
N1-Ir1-Cl3	174.3(2)
O1-Ir1-Cl3	88.5(2)
Cl2-Ir1-Cl3	92.71(11)
N3-Ir1-Cl1	176.2(2)
N1-Ir1-Cl1	91.5(2)
O1-Ir1-Cl1	87.55(18)
Cl2-Ir1-Cl1	92.69(10)
Cl3-Ir1-Cl1	89.20(11)
Cl2-O1-Ir1	121.5(5)
N4-N3-Ir1	114.5(5)
C1-N1-Ir1	137.6(6)
N2-N1-Ir1	114.9(6)

La estructura molecular del compuesto **2**, muestra que el ligante **1** actúa de forma tridentada (κ^3 -N,N,O) hacia el átomo de Iridio debido a la coordinación con dos átomos de nitrógeno de los anillos del pirazol y el átomo de oxígeno del grupo OH. El átomo de Iridio hexacoordinado presenta una geometría octaédrica de la cual una de sus caras está cubierta por dos átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno y la otra cara por tres átomos de cloro, adicionalmente el ángulo diedro formado por los anillos de pirazol es de 120.37° .

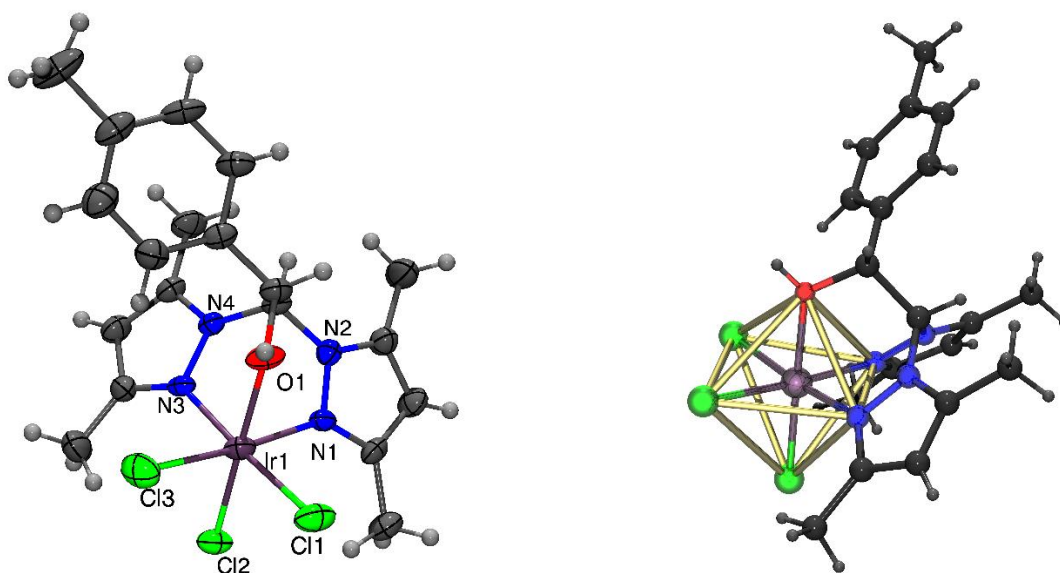


Figura 13. Estructura molecular del complejo de Iridio (III), **2**.

3.3.2 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo 3.

El espectro de RMN ^1H (**Figura 15**), fue comparado con el del bdmpzte (**1**) para ser asignado, y se puede observar una señal en 2.66 ppm correspondiente al grupo CH_3 del fenilo y cuatro señales simples en 2.5, 2.25, 2.09 y 1.79 ppm correspondientes a los cuatro CH_3 de los anillos de pirazol.

También se observan dos señales en 6.0 y 5.45 ppm las cuales se corresponden al protón CH del carbono puente de los anillos de pirazol y al protón CH del centro estereogénico respectivamente. Por último las señales que se observan en 7.08 y 6.38 ppm se asignan a los grupos C-H de los anillos de pirazol.

3.3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 3.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **3** (**Figura 16**) se puede observar las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios (C_q) de pirazol en 156.5 (C-15), 156.5 (C-16), 143.9 (C-13) y 143.8 (C-12) ppm respectivamente, así mismo las señales correspondientes para los carbonos sustituidos del anillo aromático se muestran en 138.3 (C-14) y 133.4 (C-17) ppm, por otro lado las señales que se corresponden a los grupos C-H del anillo aromático se observan en 129.2 (C-10) y 126.2 (C-11) ppm. Otras dos señales que se asignan a los carbonos del grupo C-H de pirazol se desplazan en 109.6 (C-3) y 108.9 (C-2) ppm respectivamente. Las señales referentes al carbono puente y al carbono quiral se observan en 69.7 (C-4) y 74.5 (C-5) ppm. Y por último las señales correspondientes a los CH_3 de pirazol se observan en 15.1 (C-9), 14.9 (C-6), 11.5 (C-7) y 10.4 (C-8) ppm y una señal en 21.2 (C-1) correspondiente al grupo metilo del anillo aromático.

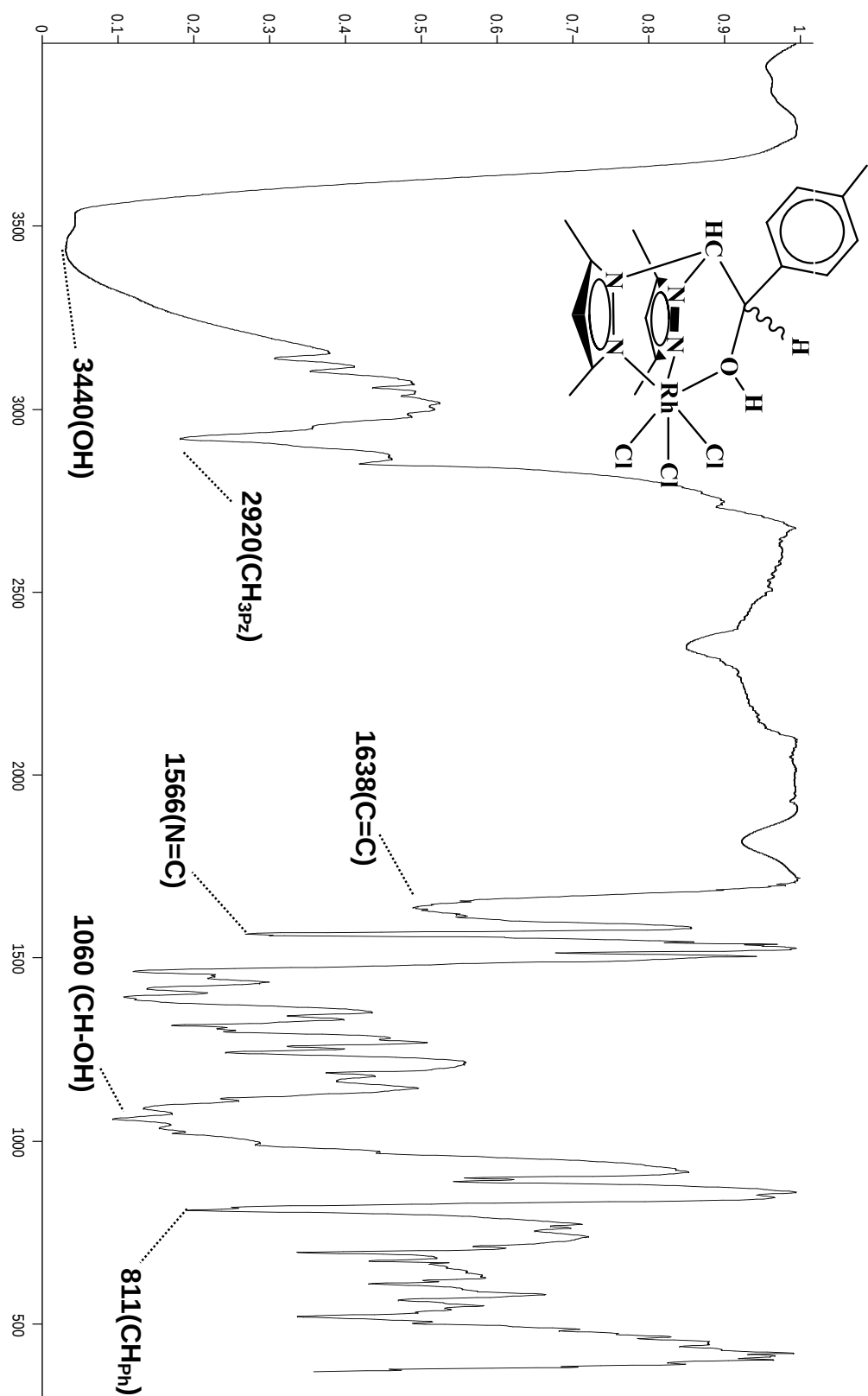


Figura 14. Espectro de IR $[\text{Rh}(\text{Cl})_3(\text{bdmpztc})]$ (3)

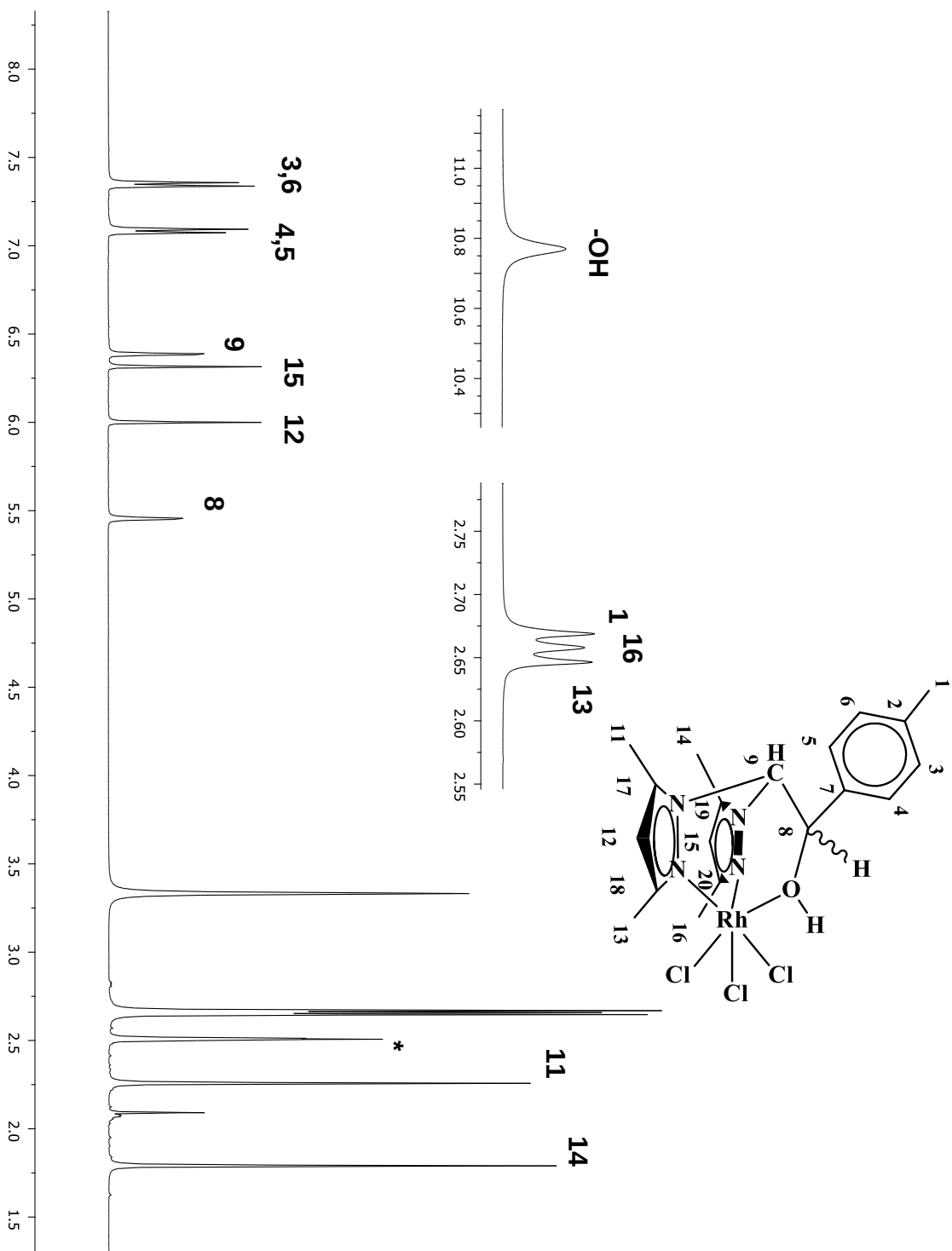


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Rh}(\text{bdmpz})(\text{Cl})_3]$ (* DMSO-d_6 , 25°C , 400 MHz)

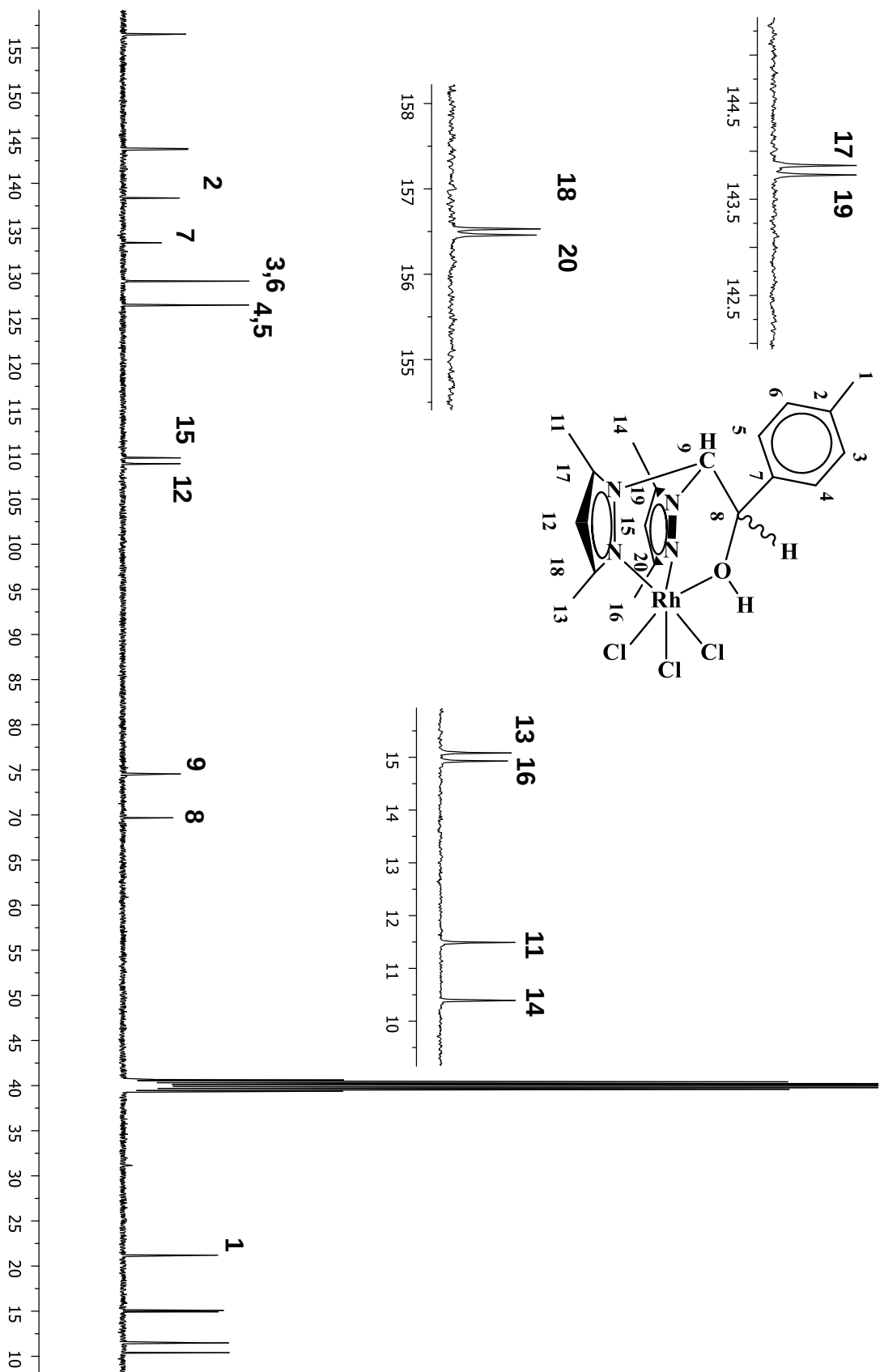


Figura 16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 3 $[\text{Rh}(\text{Cl})_3(\text{bdmpzte})]$ (DMSO-d_6 , 25°C , 100 MHz)

3.3.4 Estructura molecular del complejo 3.

La estructura molecular de heteroescorpionato de Rh, **3** se determinó mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, en la tabla 6 se muestran los datos cristalográficos y de solución.

Tabla 6. Datos cristalográficos y de solución del compuesto **3**.

Compuesto	3
Formula Empirica	C ₁₉ H ₂₄ Cl ₃ N ₄ RhO
Masa relativa	533.68
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)
<i>T</i> (K)	293(2)
<i>a</i> (Å)	8.9834(4)
<i>b</i> (Å)	9.9561(7)
<i>c</i> (Å)	14.3414(11)
α (°)	88.110(6)
β (°)	86.549(5)
γ (°)	75.125(5)
<i>V</i> (Å ³)	1237.25(14)
<i>Z</i>	2
<i>d</i> _{calc} (g.cm ⁻³)	1.433
μ (mm ⁻¹)	5.643
Reflexiones colectadas	18215
<i>N</i> _{measd}	4348
[<i>R</i> _{int}]	0.0545
<i>R</i> [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)]	0.0397
<i>R</i> (all data)	0.0947
<i>R</i> _w [<i>I</i> > 2sigma(<i>I</i>)]	0.0550
<i>R</i> _w (all data)	0.1003
Factor de ajuste (GOF) <i>F</i> ²	1.000

En la tabla 7 se muestran distancia de enlace y ángulos de enlace representativos para la estructura molecular de compuesto **3**.

Tabla 7. Distancia de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) representativos para la estructura molecular de compuesto **3**.

Átomos	Distancia de enlace
Rh1-N3	2.044(3)
Rh1-N1	2.047(3)
Rh1-O1	2.110(3)
Rh1-Cl3	2.2890(10)
Rh1-Cl2	2.3236(11)
Rh1-Cl1	2.3390(10)
Ángulos de enlace	
N3-Rh1-N1	87.29(11)
N3-Rh1-O1	89.24(11)
N1-Rh1-O1	85.56(11)
N3-Rh1-Cl3	90.90(8)
N1-Rh1-Cl3	92.43(8)
O1- Rh1Cl3	177.98(8)
N3-Rh1-Cl2	91.41(8)
N1-Rh1-Cl2	174.59(8)
O1-Rh1-Cl2	89.17(9)
Cl3-Rh1-Cl2	92.85(4)
N3-Rh1-Cl1	176.59(8)
N1-Rh1-Cl1	92.10(9)
O1-Rh1-Cl1	87.36(7)
Cl3-Rh-Cl1	92.49(4)
Cl2-Rh1-Cl1	88.89(4)
Cl2-O1-Rh1	120.3(2)

La estructura molecular del compuesto **3** se muestra en la **figura 17**, la cual revela que ligante **1** actúa de manera tridentada (κ^3 -N,N,O) hacia el átomo de Rodio debido a la coordinación de dos átomos de nitrógeno de los anillos del grupo pirazol y el átomo de oxígeno del grupo OH. El átomo de Rodio hexacoordinado presenta una geometría octaédrica, de la cual una de sus caras está cubierta por dos átomos de nitrógeno y un átomo de oxígeno y la otra cara por tres átomos de cloro. En la estructura molecular de **3**, el ángulo diedro formado por los anillos de pirazol es de 121.05°.

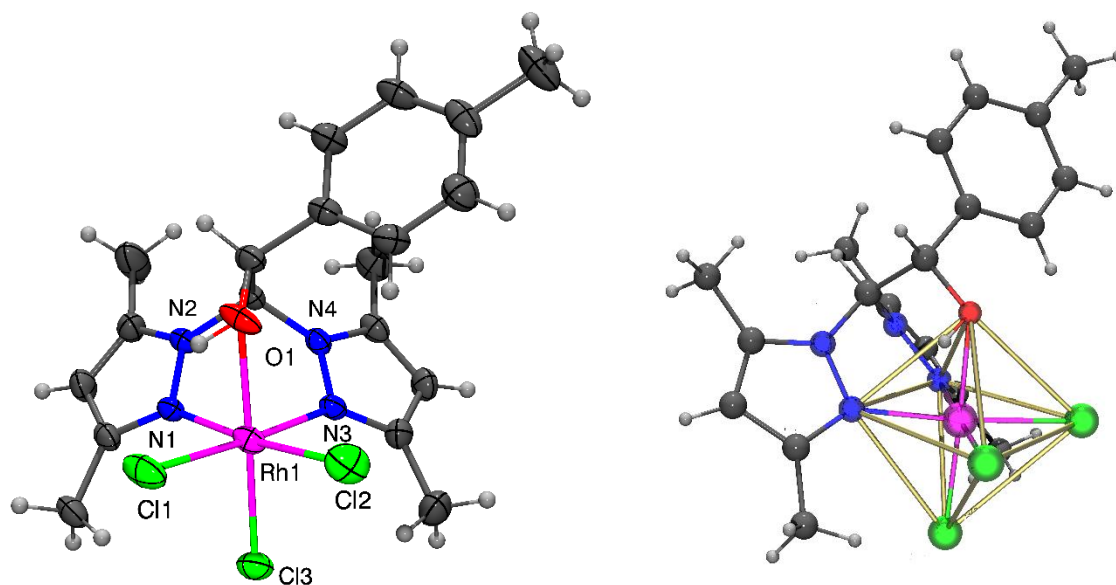
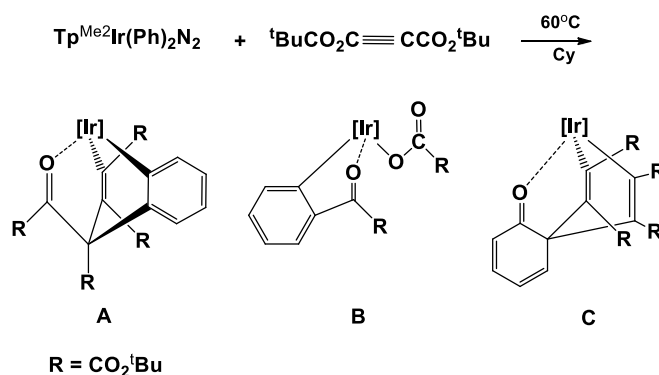


Figura 17. Estructura molecular del complejo de Rodio (III), 3.

Los compuestos 2 y 3 son isoestructurales e isomorfos, lo cual se ve reflejado en los parámetros de celda de cada uno de los compuestos.

3.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE DIMETIL-1-METOXIETILEN-1,2-DICARBOXILATO (4)

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la síntesis de nuevos metalaciclos de Iridio a través del acoplamiento oxidativo de tres moléculas de DtBuAD acetilendicarboxilato de diterbutilo en presencia del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrPh}_2(\text{N}_2)$, dando como resultado tres nuevos iridacicloheptatrienos. De aquí que cuando se calienta el complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$ con 3 equivalentes del acetilendicarboxilato de *diterc*-butilo en ciclohexano (Cy) a 60° durante 12 h se generan 3 compuestos organometálicos estables de Ir (III) y que se muestran en el (Esquema 21). [27]



Esquema 21. Generación de tres metalaciclos de Iridio

Continuando con los estudios de reactividad de complejos de heteroescorpinatos Ir y de Rh y con la finalidad de generar activaciones C-C y C-H en sustratos orgánicos se sometió el complejo de Rodio (III), **3** en un proceso térmico frente a DMAD en metanol y poder observar si existe un comportamiento análogo a lo observado para complejos que contienen en su estructura al ligante hidrottris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato Tp^{Me_2} .

Cuando el complejo **3** se somete a un calentamiento en metanol a 80 °C con DMAD el espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción (**Figura 18**) muestra la presencia de una mezcla de compuestos, mediante cromatografía de sílica gel utilizando como eluyente pentano/éter etílico se obtuvo un compuesto líquido transparente viscoso que denominado como compuesto **4**.

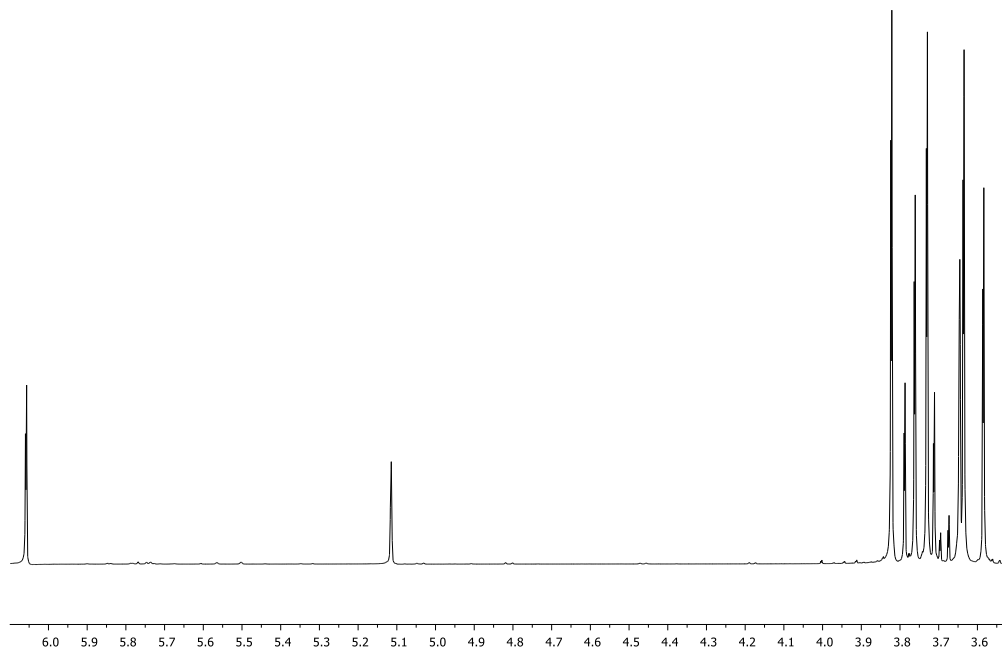
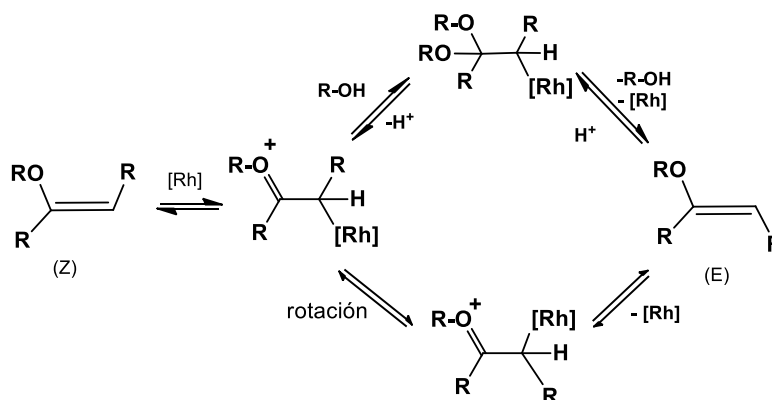


Figura 18. Espectro de RMN ^1H del crudo de reacción

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** se muestra como espectro de primer orden en el que no se observa la presencia de otros compuestos. La formación del compuesto **4** se atribuye a la activación el triple enlace del grupo alquino generando un alqueno con los sustituyentes carboxilato y metóxido. Existen estudios para este tipo de transformaciones mediante la utilización de complejos de [Au] [28], en el cual se mencionan la generación de un tipo de isomerizaciones. Para el caso de la utilización del complejo de Rodio el esquema se representaría de la siguiente forma. **Esquema 22**

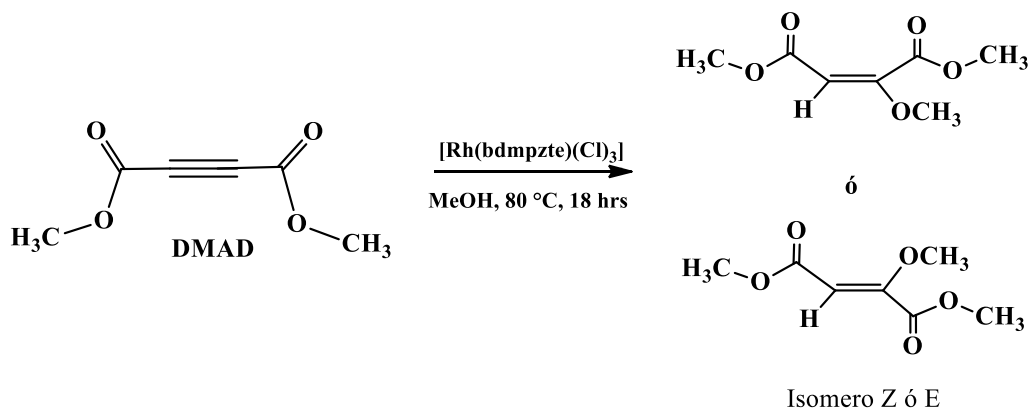


Esquema 22. Posible proceso de isomerización del (Z)-vinil éter al (E)-vinil éter

El proceso de tautomerización ceto-enol, se propone como un proceso térmico en el cual se lleva a cabo la posible rotación del enlace C-C del intermediario vinil-Rodio los cuales son altamente reactivos para la formación de éteres vinílicos del DMAD.

3.4.1 Reactividad del bdmpzte de Rodio(III), 3 en presencia de DMAD

El compuesto **4** se obtuvo a partir del complejo organometálico de bdmpzte de Rodio **3** en presencia de DMAD (dimetilacetilendicarboxilato) (**Esquema 23**), la mezcla de reacción se calienta en CH₃OH por 18 h en un baño de aceite a 80 °C, concluido el tiempo de reacción el disolvente se evapora a presión reducida observándose un sólido junto con un líquido denso. Con base en este resultado se realizó un lavado con un exceso de pentano el cual se filtra y se evapora el disolvente, el residuo aceitoso se purifica por cromatografía de sílica gel en columna y así obtener el compuesto **4**.



Esquema 23. Obtención del compuesto **4** empleando como catalizador el compuesto **3**.

En el espectro de RMN ¹H de **4** (**Figura 19**) se observa una señal simple en 5.19 ppm correspondiente al protón del grupo CH, y también una señal simple en 3.87 ppm perteneciente al grupo metóxilo y dos señales simples en 3.73 y 3.69 ppm correspondientes a los CH₃ de los grupos carboxílicos.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **4** (**Figura 20**) se observa claramente la señal correspondiente al grupo CH en 93.2 ppm, en 166.3 y 164.0 ppm se muestran dos señales que corresponde a los dos grupos carbonilo y una señal en 162.6 ppm correspondiente al carbono cuaternario del doble enlace. Se observan dos señales en 57.4 y 51.3 ppm las cuales se corresponden a los metilos unidos a los grupos carboxílicos y una señal en 53.0 ppm asignada al carbono del grupo metoxilo. Como se puede observar, la diferencia de aproximadamente 70 ppm entre los desplazamientos químicos de los átomos de carbono vinílicos C1 y C2 se justifica como el efecto “Push-Pull”. [29]

En el espectro HSQC (**Figura 21**) se observan las correlaciones protón-carbono correspondientes a los grupos metilo y al grupo CH, con las cuales se pudo asignar de manera correcta los carbonos en la estructura del compuesto **4**.

En el espectro HMBC (**Figura 22**) se muestran las correlaciones a dos y tres enlaces lo que nos permitió llevar a cabo la correcta asignación de los carbonos cuaternarios donde se observa una correlación del protón del grupo CH con el carbono carbonílico en 164.1 ppm y con el carbono cuaternario en 162.6 ppm.

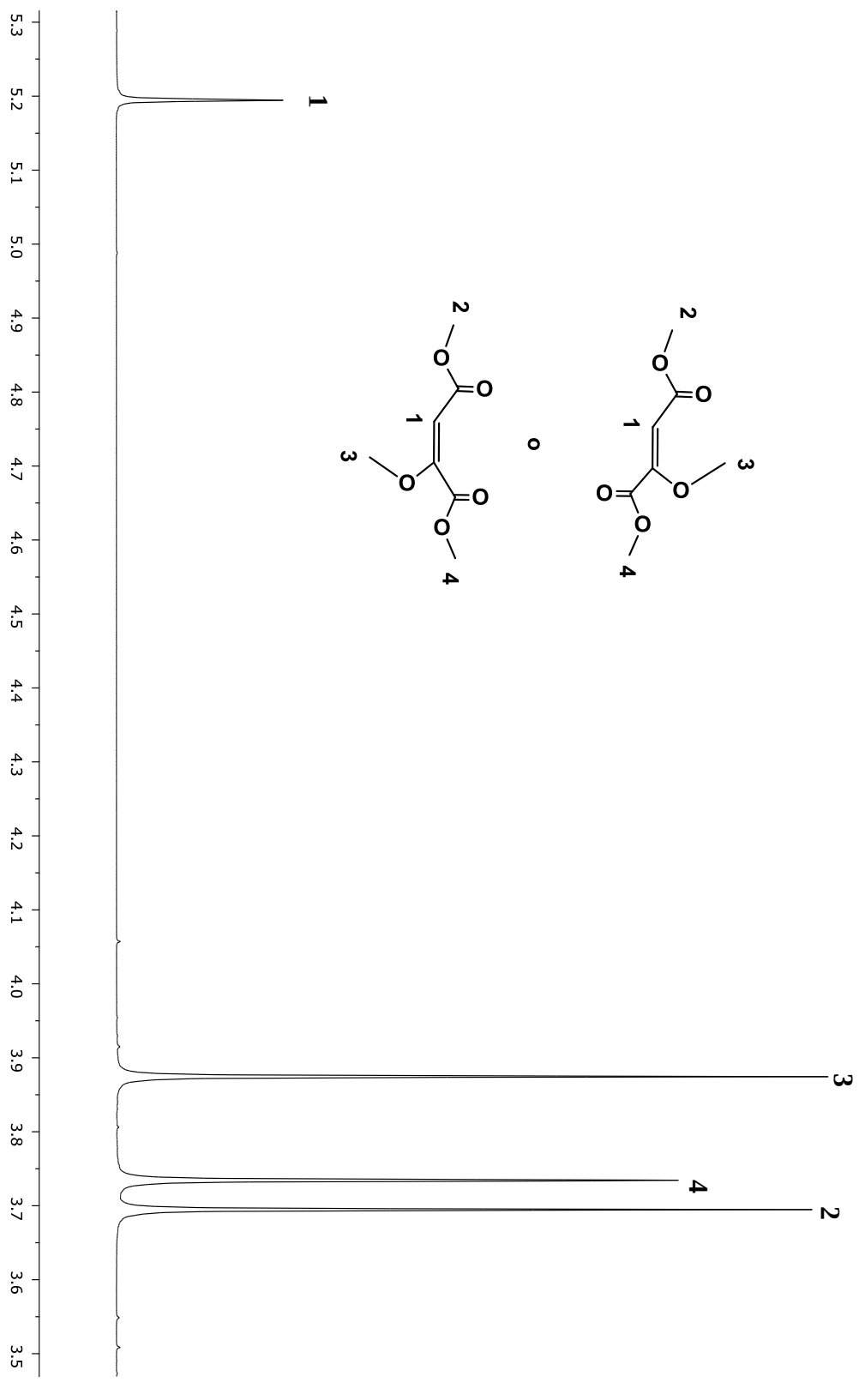


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** (CDCl_3 , 25°C , 400 MHz).

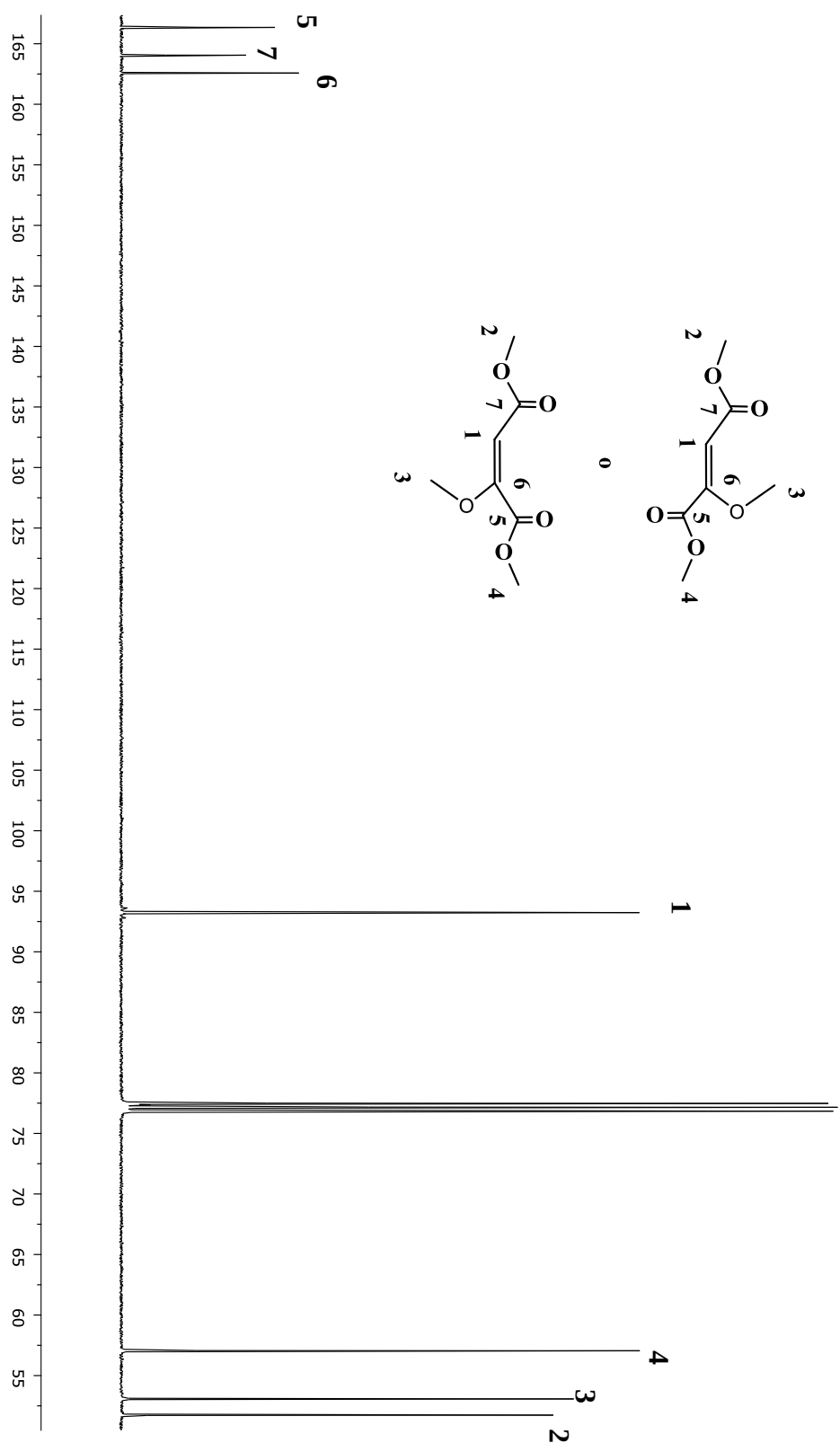


Figura 20. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** (CDCl₃, 25° C, 100 MHz).

Figura 21. Espectro HSQC del compuesto **4** (CDCl₃, 25° C).

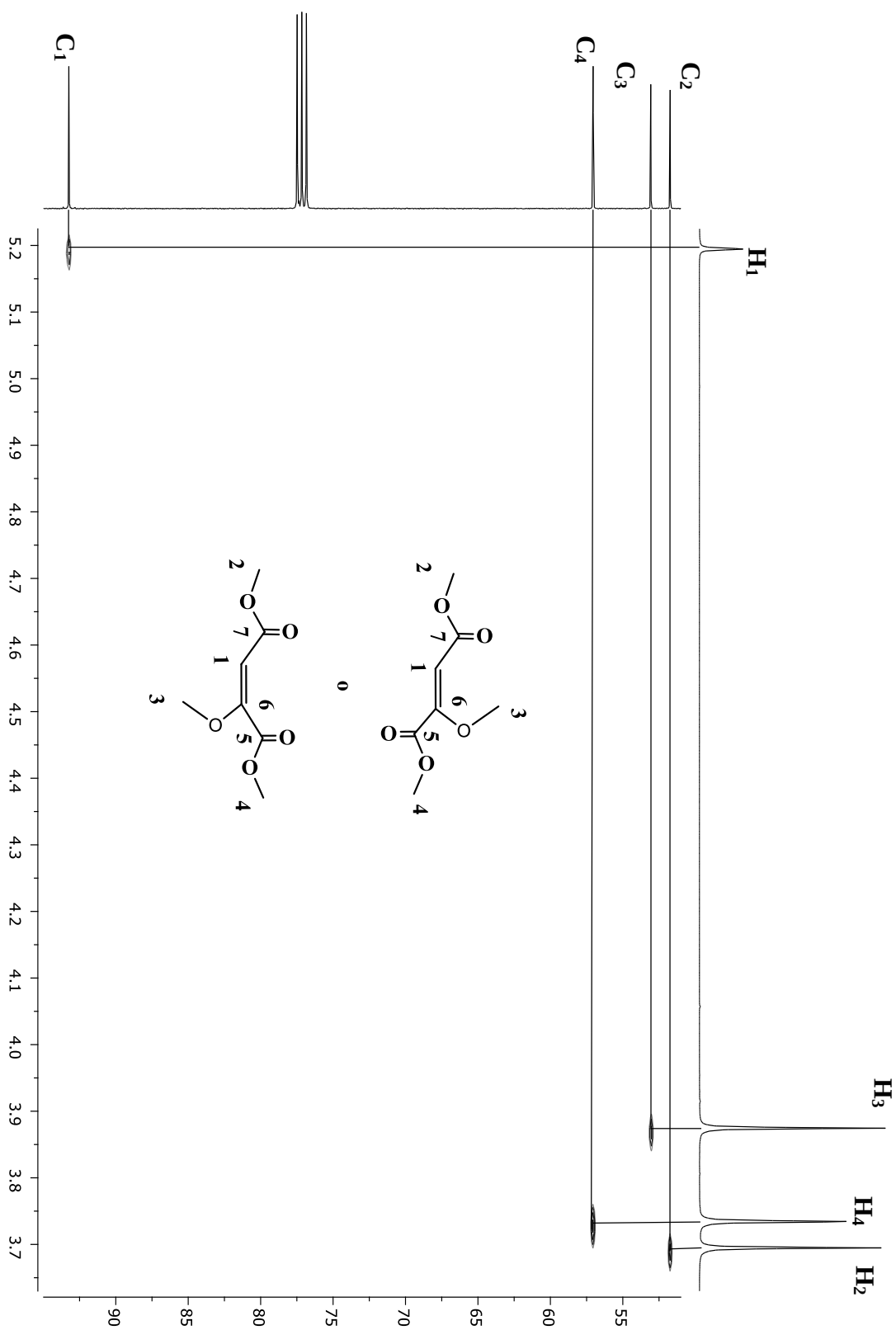
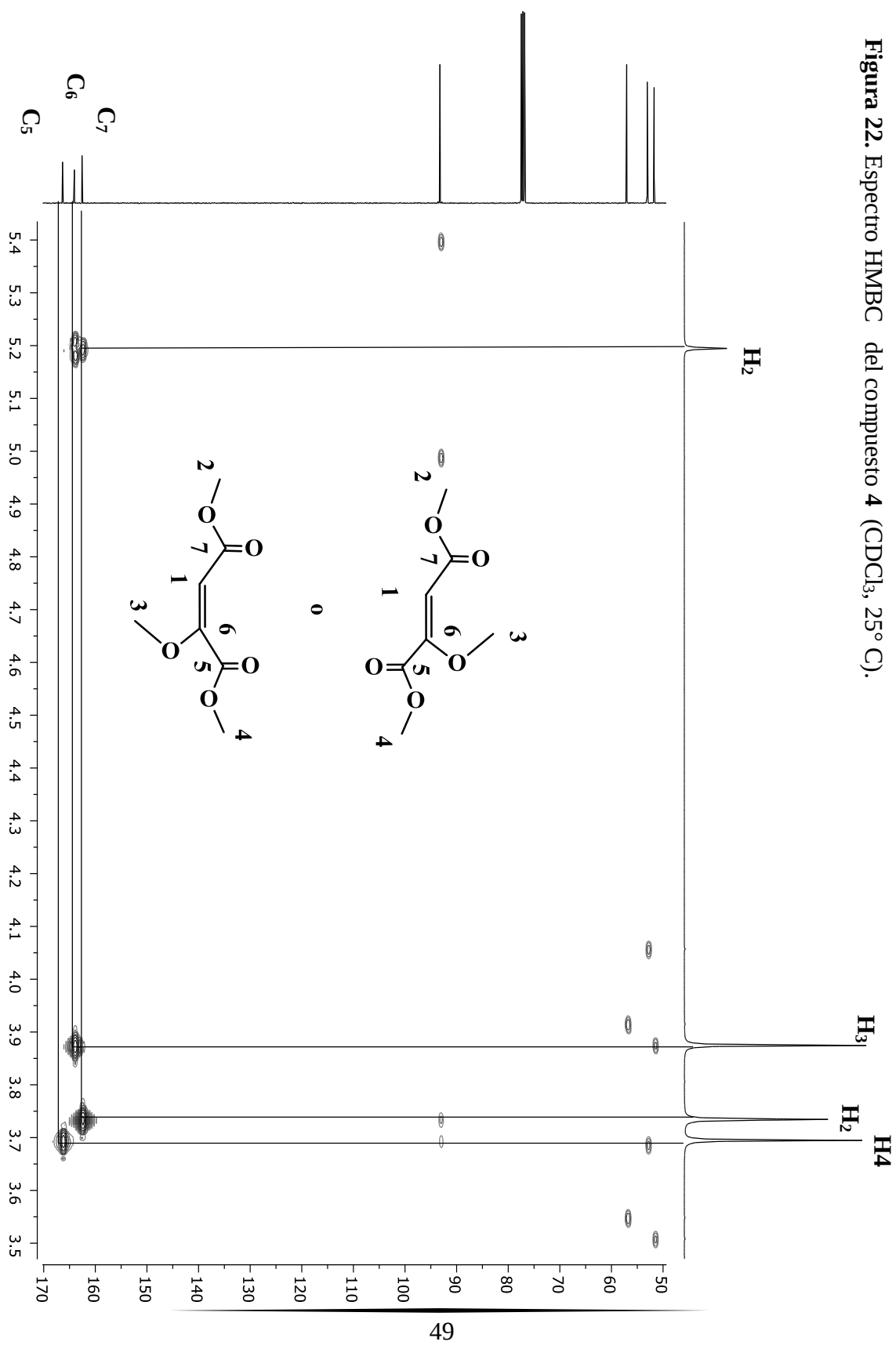


Figura 22. Espectro HMBC del compuesto **4** (CDCl₃, 25° C).

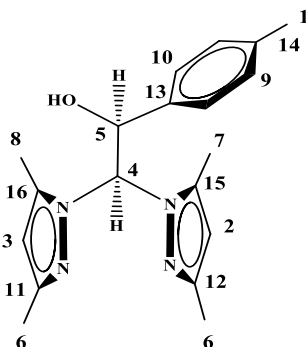


4. Parte experimental.

Todos los experimentos se realizaron utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con gas inerte). Los procedimientos de evaporación del disolvente, filtrado y secado se realizaron bajo vacío. Los disolventes se secaron por métodos estándar (diclorometano con CaH_2 , CH_3OH agitación con Na^+SO_4^- , éter dietílico y THF con Na/benzofenona, hexano con Na) y destilados bajo nitrógeno antes de su uso. Los espectros de IR se registraron utilizando un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system, empleando una película en ventanas de NaCl.

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^1H se obtuvieron en los equipos Varian de 400 MHz y Bruker de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich. Los desplazamientos químicos en los espectros de ^1H , ^{13}C están referenciados con respecto a la señal residual del disolvente. Las asignaciones espectroscópicas realizadas se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HSQC, HMBC ^1H - ^{13}C corto y largo alcance, etc). El análisis estructural en estado sólido de los compuestos **2** y **3**, se realizó en un difractómetro Xcalibur, Atlas, Gemini. El refinamiento de las estructuras se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL.

Compuesto 1



Síntesis:

En un matraz schlenk se disuelven 1.0 g (4.89 mmol) de bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)metano (bdmpzm) en 100 mL de THF, la mezcla de reacción se introducen en un baño de acetona/nitrógeno líquido para alcanzar una temperatura aproximada de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. A continuación se añade gota a gota 3.1 mL (4.89 mmol) de $^n\text{BuLi}$ (1.6 M en *n*-hexano), manteniendo la mezcla de reacción a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta obtener una suspensión amarilla. Posteriormente se sube la temperatura hasta $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un baño de hielo/sal y se adiciona lentamente una disolución de 20 mL de THF que contiene 0.598 mL (4.89 mmol) de *p*-metilbenzaldehído y esta se mantiene a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en agitación vigorosa durante 5 min. Para finalizar se agregan 100 mL de *n*-hexano generando un precipitado de color blanco con rendimiento prácticamente cuantitativo del 98%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido cristalino color blanco

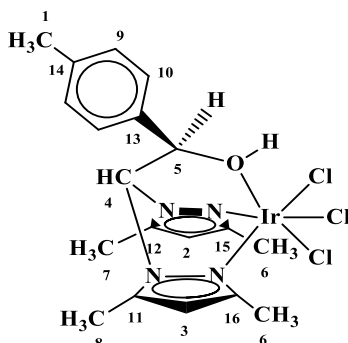
Peso molecular: 324.42 g/mol

IR ν (cm^{-1}): 3358 (OH), 2923 ($\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1651 ($\text{C}=\text{C}$), 1612 ($\text{N}=\text{C}$), 1107 (CH-OH), 865 (CH_{Ph}).

^1H NMR (CDCl_3 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) 7.04 (dd, 4 H, CH_{Ph}), 5.88(s, 2 H, CH_{Pz}), 5.88 (s, 1 H, CH_{pte}), 5.63 (s, 1 H, CH_{q}), 2.32 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Ph}}$), 2.29 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 2.18 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1.95 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1.70 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 25 °C): δ (ppm) 148.7 (C-11), 148.5 (C-12), 140.7 (C-16), 139.7 (C-15), 137.8 (C-13), 135.3 (C-14), 128.8 (C-9), 126.6 (C-10), 106.6 (C-3), 105.7 (C-2), 74.3 (C-5), 74.1 (C-4), 21.2 (C-1), 13.7 (C-6), 10.7 (C-7), 10.4(C-8).

Compuesto 2



Síntesis:

En un matraz schlenk se colocan 100 mg (0.2823 mmol) del compuesto $[\text{Ir}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ y 92.02mg (0.2823mmol) del ligante bdmpte en 5 ml de metanol previamente destilado y desoxigenado. La mezcla de reacción se calienta en un baño de aceite a 80 °C durante 3 h. Terminado el tiempo de calentamiento se deja en agitación durante 10 h más a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y la mezcla se lava con pentano obteniendo un sólido de color naranja. El compuesto se cristalizó de CH_2Cl_2 obteniendo cristales de color rojizo con rendimiento del 98%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido microcristalino color rojizo

Peso molecular: 622.97 g/mol

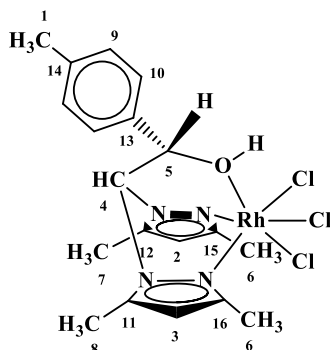
IR ν (cm^{-1}): 3375 (OH), 2924 ($\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1684 ($\text{C}=\text{C}$), 1576 ($\text{N}=\text{C}$), 1054 ($\text{CH}-\text{OH}$), 816 (CH_{Ph}).

^1H NMR (Acetona- d_6 25 °C): δ (ppm) 7.38 (d, 2 H, CH_{Ph}), 7.10 (d, 2 H, CH_{Ph}), 6.53 (s, 1 H, CH_{Pz}), 6.19 (s, 1 H, CH_{Pz}), 5.93 (s, 1 H, CH_{pte}), 5.90 (s, 1 H, CH_{q}), 2.85 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Ph}}$), 2.77 (s, 6 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 2.29 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1.92 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Acetona- d_6 25 °C): δ (ppm) 157.6 (C-15, 16), 143.4 (C-11, 12), 142.8 (C-13), 138.9 (C-14), 129.2 (C-10), 126.2 (C-9), 109.0 (C-3), 108.3 (C-2), 76.6 (C-5), 70.2 (C-4), 20.6 (C-1), 13.9 (C-7), 13.8 (C-6), 9.7 (C-8).

Anal.Cal. para: $C_{19}H_{24}Cl_3IrN_4O$: C, 36.63, H, 3.85, N, 8.99; **Exp**: C, 35.69, H, 4.43, N, 7.43.

Compuesto 3



Síntesis:

En un matraz schlenk se colocan 50 mg (0.227mmol) del compuesto $[\text{Rh}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ y 74 mg (0.227mmol) del ligante bdmptz en 5 ml de metanol previamente destilado y desoxigenado. La mezcla de reacción se calienta en un baño de aceite a 80 °C durante 3 h. Terminado el tiempo de calentamiento se deja en agitación durante 10 h más a temperatura ambiente. Pasado el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y la mezcla se lava con pentano obteniendo un sólido de color naranja. El compuesto se cristalizó de CH_2Cl_2 obteniendo cristales de color naranja con rendimiento del 48%.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido microcristalino color naranja

Peso molecular: 533.68 g/mol

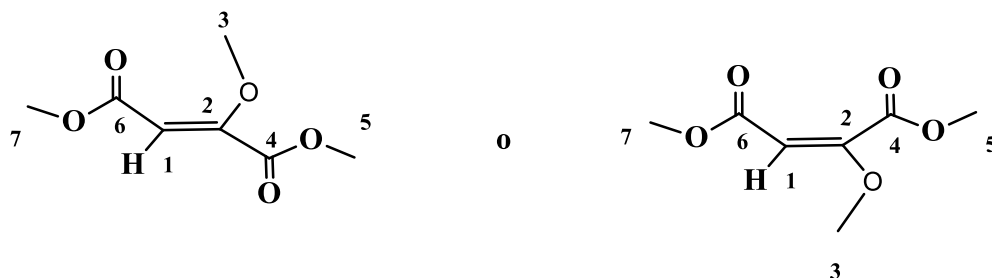
IR ν (cm^{-1}): 3440 (OH), 2920 ($\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1638 ($\text{C}=\text{C}$), 1566 ($\text{N}=\text{C}$), 1060 (CH-OH), 811 (CH_{Ph}).

^1H NMR (Acetona- d_6 25 °C): δ (ppm) 7.42 (d, 2 H, CH_{Ph}), 7.14 (d, 2 H, CH_{Ph}), 6.66 (s, 1 H, CH_{Pz}), 6.26 (s, 1 H, CH_{Pz}), 5.98 (s, 1 H, CH_{pte}), 5.80 (s, 1 H, CH_{q}), 2.78 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Ph}}$), 2.76 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 2.74 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 2.31 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$), 1.89 (s, 3 H, $\text{CH}_{3\text{Pz}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (Acetona- d_6 25 °C): δ (ppm) 157.6 (C-15, 16), 143.4 (C-11, 12), 142.8 (C-13), 138.9 (C-14), 129.2 (C-10), 126.2 (C-9), 109.0 (C-3), 108.3 (C-2), 76.6 (C-5), 70.2 (C-4), 20.6 (C-1), 13.9 (C-7), 13.8 (C-6), 9.7 (C-8).

Anal. Cal. para: $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{RhN}_4\text{O}$: C, 42.76, H, 4.49, N, 10.49; **Exp**: C, 41.31, H, 4.90, N, 9.43

Compuesto 4



Síntesis:

En un matraz schlenk se adicionaron 0.086 g (0.1611 mmol) del complejo **3** [Rh(bdmpzte)(Cl)₃] y 132.5 µL de DMAD en 2 mL de metanol, a continuación la mezcla de reacción se calienta a 80° C durante 18 hrs. Pasado el tiempo de reacción se evapora el disolvente bajo presión reducida y el compuesto orgánico se separa por cromatografía en columna de sílica gel con una mezcla 8/1 hexano-éter y así obtener el compuesto alquilico **4** en mezcla de isómeros.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Líquido incoloro

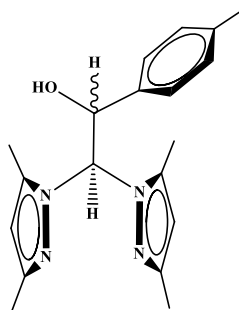
Peso molecular: 174.151 g/mol

¹H NMR (CDCl₃ 25 °C): δ (ppm) 5.19 (s, 1 H, CH), 3.87 (s, 1 H, CH₃MeO), 3.73 (s, 1 H, CH₃(C5)), 3.69 (s, 1 H, CH₃(C7))

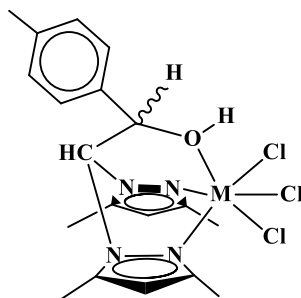
¹³C{¹H} NMR (CDCl₃ 25 °C): δ (ppm) 166.3 (C-4), 164.0 (C-6), 162.6 (C-2), 93.2 (C-1), 57.0 (C-5), 53.1(C-3), 51.7 (C-7).

CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo la síntesis del ligante bdmpzte mediante la desprotonación del bisdimetilpirazolilmetano utilizando como electrófilo el *p*-metil benzaldehído generando de esta forma el ligante del tipo heteroescorpionato.



- A partir de la reacción del ligante bdmpzte en presencia de complejos metálicos, $M(H_2O)_3(Cl)_3$ se obtienen los compuestos del tipo $[M(bdmpzte)(Cl)_3]$, $M = Rh$ o Ir



$M = Rh$, **2**

$M = Ir$, **3**

- La estructura molecular de los compuestos **2** y **3**, muestran que el centro metálico presenta una geometría octaédrica. Donde el ligante heteroescorpionato presenta un modo de coordinación tridentado κ^3-N,N,O , el cual cubre una cara del octaedro.

- El estudio de reactividad del complejo organometálico de rodio (III) en presencia de DMAD en metanol genera el compuesto dimetil-1-metoxietilen-1,2-dicarboxilatos (**4**) el cual fue caracterizado por RMN ^1H y ^{13}C .

Bibliografía

- [1] S. Trofimenko, "Scorpionate, The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands", Imperial College Press, London, 1998; (b) C. Pettinari, "Scorpionate II: Chelating Borate Ligands", Imperial College Press, London, 2008.
- [2] Pettinari, C. en "Scorpionate II, Chelating Borate Ligands", Imperial College Press, London, 2008.
- [3] a) Enrique Gutiérrez-Puebla, Angeles Monge, Margarita Paneque, Manuel L. Poveda, Verónica Salazar and Ernesto Carmona, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 248-249. b) Cristina M. Posadas, Margarita Paneque, Nuria Rendón, Verónica Salazar, Kurt Mereiter, and Enrique Oñate. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 9898-9899
- [4] K. I. The, L. K. Peterson, Can. J. Chem., 1973, 51, 422; (b) K. I. The, L. K. Peterson, E. Kiehlmann, Can. J. Chem., 1973, 51, 2448; (c) L. K. Peterson, E. Kiehlmann, A. R. Sanger, K. I. The, Can. J. Chem., 1974, 52, 2367; (d) T. C. Higgs, C. J. Carrano, Inorg. Chem., 1997, 36, 291.
- [5] T. C. Higgs, R. Czernuszewicz, B. F. Matnauke, V. Schunemann, A. X. Trantwein, M. Helliwell, W. Ramirez, C. J. Carrano, Inorg. Chem., 1998, 37, 2383.
- [6] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 1842.
- [7] S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 3904.
- [8] C. Pettinari, S. Trofimenko, Scorpionates II: Chelating Borate Ligands.
- [9] F. A. Cotton, A. G. Stainislawski, J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 754.
- [10] Joseph C. Calabrese, Swiatoslaw Trofimenko, Jeffery S. Thompson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 1122.
- [11] R. Han, G. Parkin, Inorg. Chem., 1993, 32, 4968; R. Han, G. Parkin, Organometallics, 1991, 10, 1010.
- [12] Ahmad Dehestani, Werner Kaminsky, James M. Mayer, Inorg. Chem., 2003, 42, 605

- [13] D. L. Reger, J. R. Gardinier, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 1852.
- [14] Antonio Otero, Juan Fernández-Baeza, Agustín Lara-Sánchez, Juan Tejeda, Luis Fernando Sánchez-Barba, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 5309–5326
- [15] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, *A Dalton Trans.* 2004, 1449
- [16] A. Otero. Fernandez-Baeza, J. Tejeda, J. Antiñolo, A. Carrillo-Hermosilla, F. Diez-Barra, E. Lara-Sánchez, A. Fernandez-Lopez, M. Lafranchi, M. Pellingheli, *M. A. J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 3537.
- [17] Fischer, N. Heinemann, F. W. Burzlaff, *N. Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 3960
- [18] Fischer, N. Heinemann, F. W. Mitra, U. Dremov, V. Müller, P. Burzlaff, *N. Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 4100
- [19] J. Sebastián, P. Sala, J. Del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J. P. Fayet, M. C. Vertut, *J. Heterocycl. Chem.* 1982, 19, 1141–1145; b) E. Diez-Barra, A. De la Hoz, A. SanchezMingallon, J. Tejeda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1993, 1, 1079–1083.
- [10] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara- Sánchez, L. Sánchez-Barba, M. T. Expósito, A. M. Rodríguez, *Dalton Trans.* 2003, 1614–1619.
- [21] I. Hegelmann, A. Beck, C. Eichhorn, B. Weibert, N. Burzlaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 339–347.
- [22] A. Otero, J. Fernández-Baeza, J. Tejeda, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, E. Diez-Barra, A. Lara-Sánchez, M. Fernández-López, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 3537–3539.
- [23] Manuel Honrado, Antonio Otero, Juan Fernández-Baeza, Luis F. Sánchez-Barba, Andrés Garcés, Agustín Lara-Sánchez, Jaime Martínez-Ferrer, Sonia Sobrino, Ana M. Rodríguez, *Organometallics* 2015, 34, 3196–3208
- [24] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. Sánchez-Barba, A. M. Rodríguez, M. A. Maestro, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1330–1331; b) A.

Otero J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara Sánchez, L. Sánchez-Barba, M. Sanchez-Molina, A. M. Rodríguez, CBo, M. Urbano-Cuadrado, *Organometallics* 2007, 26, 4310–4320.

[25] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. Sánchez-Barba, M. Sanchez-Molina, S. Franco, I. Lopez-Solera, A. M. Rodríguez, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 707–710 (Short Communication); b) A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Antiñolo, J. Tejeda, A. Lara-Sánchez, L. Sánchez-Barba, M. Sanchez-Molina, S. Franco, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, *Dalton Trans.* 2006, 4359–4370.

[26] A. Otero, J. Fernández-Baeza, A. Lara-Sánchez, A. Antiñolo, J. Tejeda, E. Martínez-Caballero, I. Márquez-Segovia, I. López-Solera, L. F. Sánchez-Barba, C. Alonso-Moreno, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 4996–5005.

[27] Margarita Paneque, Cristina M. Posadas, Manuel L. Poveda, Nuria Rendon, Laura L. Santos, Eleuterio Alvarez, Verónica Salazar, Kurt Mereiter, and Enrique Oñate, *Organometallics* 2007, 26, 3403415

[28] Richard M. P. Veenboer, Stéphanie Dupuy, and Steven P. Nolan, *ASC Catal.* 2015, 5, 13301334

[29] Martha S. Morales-Ríos, Oscar R. Suárez-Castillo, Celina Alvarez-Cisneros, and Pedro Joseph-Nathan, *Can. J. Chem.* 77: 130–137 (1999)