



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y ACTIVACIÓN DE ENLACES C-H UTILIZANDO AL COMPLEJO
[Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] EN PRESENCIA DE ACETOFENONA.

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADA EN QUÍMICA

Presenta:

P. de L. en Q. Mariana Ortiz Hernández

Directores: Dra. Verónica Salazar Pereda

Dr. Daniel Mendoza Espinosa



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 12 de enero de 2018.

Número de control: ICBI-D/020/2018.
Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO.
 DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Mariana Ortiz Hernández**, quien presenta el trabajo de titulación **"Síntesis y activación de enlaces C-H utilizando al complejo $[Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2]$ en presencia de acetofenona"** 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: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides
- PRIMER VOCAL: Dr. Daniel Mendoza Espinosa
- SEGUNDO VOCAL: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez
- TERCER VOCAL: Dra. Angela Margarita Tlahuextl Romero
- SECRETARIO: Dra. Noemí Andrade López
- PRIMER SUPLENTE: Dra. Verónica Salazar Pereda
- SEGUNDO SUPLENTE: Dr. Simplicio González Montiel



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

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"


 Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



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 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

A mis padres Sabina Leonarda y Nicolás por su infinito amor, por creer siempre en mí, apoyarme incondicionalmente y alentarme a cada día ser mejor. Cada uno de mis logros les pertenece.

A mis hermanas Ethel y Ana Luisa por estar siempre conmigo y mostrarme a su manera todo su cariño.

A Víctor Hugo por todos los momentos compartidos.

A todos mis amigos que en diferentes momentos han estado conmigo, que me brindaron su amistad incondicional, por las charlas, sus consejos, apoyo y por enseñarme el valor de la amistad.

A mis sinodales por su participación y aportaciones para la realización de esta tesis.

Al Dr. Daniel Mendoza Espinosa por su comprensión, enseñanzas y apoyo durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Verónica Salazar Pereda por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación y aprender mucho de usted. Sin su apoyo y paciencia no hubiera sido posible la realización de este trabajo. ¡Gracias por todo!

-Proyecto CONACyT CB-2013 (223800). Titulado: Síntesis de compuestos organometálicos de iridio, con ligantes polidentados, del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, y $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$, $\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$: 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 222. Titulado: Catálisis homogénea promovida por compuestos de metales de transición conteniendo ligantes con donadores electrónicos mixtos. Proyecto Cátedras-CONACyT 2016, No. 222. Dr. Daniel Mendoza Espinosa.

-Esta tesis se llevó a cabo 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. Daniel Mendoza Espinosa

ÍNDICE

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	1
COMPUESTOS SINTETIZADOS	3
1. INTRODUCCIÓN	4
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Cetonas	6
2.2 Reactividad de cetonas	6
2.3 Ligantes escorpionato o poli(pirazolil)boratos.	8
2.3.1 Clasificación de los ligantes escorpionato.....	9
3. ANTECEDENTES	12
3.1 Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (1).....	12
3.2 Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ (4).....	13
3.3 Reactividad de complejos metálicos con cetonas.	13
4. OBJETIVOS	19
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
5.1 Activación de acetofenona con el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (1)	20
5.2 Caracterización por infrarrojo del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (18).....	20
5.3 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (18)	21
5.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (18). ..	22
5.5 Propuesta para la formación del complejo organometálico de Iridio(III) (18).	25
5.6 Caracterización por infrarrojo del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (19).....	26
5.7 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (19)	27

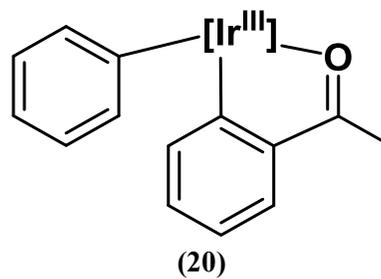
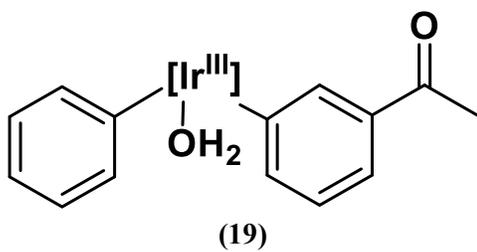
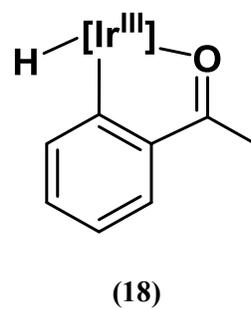
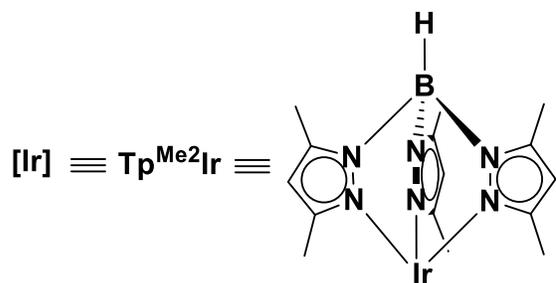
5.8	Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₆ H ₅)(OH ₂)(CH ₃ COC ₆ H ₄)] (19).....	27
5.9	Caracterización por infrarrojo del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₆ H ₅)(CH ₃ COC ₆ H ₄)] (20)	35
5.10	Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₆ H ₅)(CH ₃ COC ₆ H ₄)] (20)...	35
5.11	Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo [Tp ^{Me2} Ir(C ₆ H ₅)(CH ₃ COC ₆ H ₄)](20).....	36
5.12	Mecanismo probable para la formación de los complejos 19 y 20	39
6.	CONCLUSIONES	41
7.	PARTE EXPERIMENTAL	42
8.	BIBLIOGRAFÍA	47

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
Ar	Grupo Arilo
°C	Grados celsius
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
CO	Monóxido de carbono (carbonilo)
coe	<i>cis</i> -Cicloocteno
d	Señal doble en RMN
dd	Señal doble de dobles en RMN
GF	Grupo funcional
G	Gramo
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Del inglés Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Hertz
<i>i</i> Pr	Grupo isopropilo
IR	Espectroscopía de infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
L	Ligante o base de Lewis
Me	Metilo, (-CH ₃)
MHz	Megahertz
mol	mol
Ph	Fenilo, (-C ₆ H ₅)
ppm	Partes por millón
pz	Pirazolilo

RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN de ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	Resonancia magnética nuclear de carbono trece desacoplado de protón
s	Señal simple en RMN
t	Señal triple en RMN
^tBu	Grupo <i>ter</i> -butilo
THF	Tetrahidrofurano
Tp^{H}	Hidrotris(pirazolil)borato
Tp^{Me_2}	Hidrotris-(3,5-dimetilpirazolil)borato
μL	Microlitro
δ	Desplazamiento químico

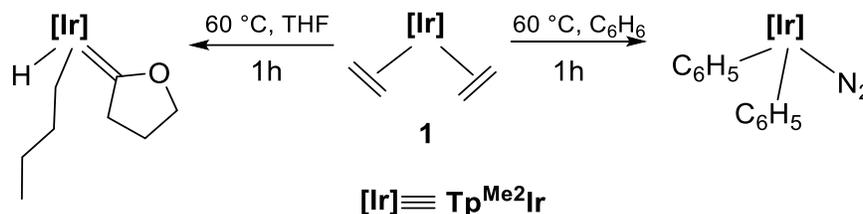
COMPUESTOS SINTETIZADOS



1. INTRODUCCIÓN

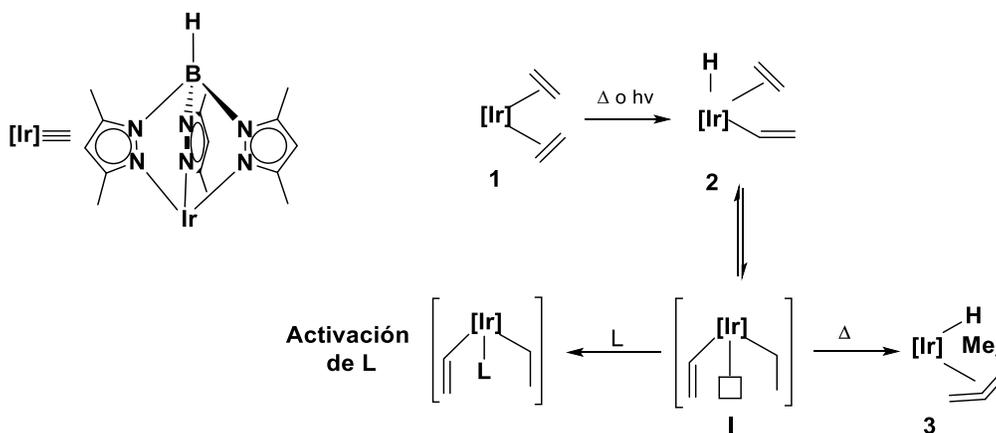
La investigación enfocada en la activación (ruptura) de enlaces C-H promovida por metales de transición, ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas¹ debido a su importancia en la funcionalización selectiva de enlaces C-H inertes.²

Los ligantes hidrottris(pirazolil)borato y sus derivados (Tp^{R}), donde R = grupo alquilo o arilo, han sido utilizados en el campo de la química organometálica, para el estudio de la activación estequiométrica y catalítica de enlaces C-H, utilizando metales como Ru, Rh y Pt.³ Los complejos $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{Ir}]$ (R = CH_3 -) son también conocidos por activar los enlaces C-H en THF,⁴ benceno⁴ (Esquema 1), aldehídos,⁵ éteres alifáticos,⁶ aril alquil éteres,⁶ entre otros.



Esquema 1. Ejemplo de activación C-H con un complejo del tipo $[\text{Tp}^{\text{R}}\text{Ir}]$.

Esta investigación tiene como precedente la síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**). El complejo (**1**) se produce mediante la reacción del dímico de iridio $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ con etileno y el ligante KTp^{Me_2} (hidrottris-(3,5-dimetilpirazolil)borato) de potasio. El complejo **1** presenta la activación térmica o fotoquímica a 60 °C de un enlace C-H olefínico, para formar el compuesto hidruro-vinilo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**2**), que actúa como intermediario de otros procesos de activación, debido a la formación de la especie insaturada de 16 electrones $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (**I**), la cual bajo condiciones térmicas de reacción genera el complejo hidruro-alilo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})]$ (**3**). La especie reactiva insaturada es fácilmente atrapada en presencia de bases de Lewis (**L**) (Esquema 2).⁷



Esquema 2. Activación de enlaces C-C y C-H del compuesto $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

La obtención de nuevos ligandos derivados del Tp^{Me_2} es de sumo interés, con el fin de estudiar su influencia en las propiedades de sus compuestos de coordinación³. Nuestro grupo de investigación está interesado en estudiar la reactividad de complejos de Ir con el ligando Tp^{Me_2} frente a moléculas pequeñas, para determinar los mecanismos de activación de enlaces C-H y la formación de nuevos enlaces C-C.

El presente trabajo consistió en el estudio de la activación de enlaces C-H promovida por el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) en presencia de acetofenona, así como la obtención de tres nuevos complejos organometálicos de iridio, caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Cetonas

Las cetonas son compuestos orgánicos que contienen al átomo de carbono del grupo carbonilo (C=O) unido a dos grupos alquilo (o arilo). Los enlaces en el átomo de carbono del grupo carbonilo en las cetonas presenta una hibridación sp^2 y se encuentran unidos con otros átomos de carbono mediante enlaces sigma coplanares (Figura 1). El enlace doble del grupo carbonilo comparado con el enlace doble de un alqueno es más corto debido a que se encuentra polarizado y es más fuerte.⁸

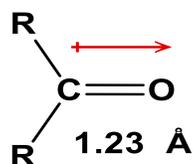


Figura 1. Características estructurales del grupo carbonilo.

El átomo de carbono polarizado con carga parcial positiva actúa como un electrófilo (ácido de Lewis) y el oxígeno polarizado con carga parcial negativa actúa como un nucleófilo (base de Lewis).

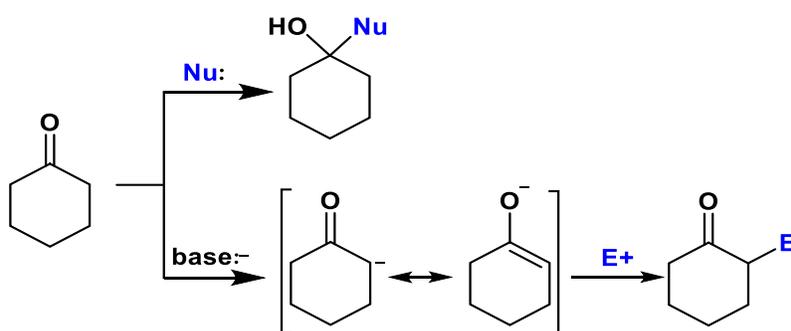
2.2 Reactividad de cetonas

La polarización del grupo carbonilo contribuye a la reactividad de este grupo funcional, donde las cetonas suelen ser menos reactivas que los aldehídos en reacciones de adición nucleofílica, dado que los grupos alquílicos actúan como donadores de electrones por efecto inductivo.

Las cetonas que poseen hidrógenos en posición α al grupo carbonilo dan reacciones de condensación, mediante un mecanismo en el que una base fuerte sustrae un hidrógeno α de la cetona generando un enolato. Éste (en su forma carbaniónica) actúa como nucleófilo, sobre el grupo carbonilo de otra molécula de la misma cetona o de otro compuesto carbonílico como (cetona, aldehído, éster, etc). Luego de la adición nucleofílica del carbanión al grupo carbonilo se genera un aldol, mediante la acidificación del medio; este puede deshidratarse por calentamiento de la mezcla de reacción, obteniéndose un compuesto carbonílico α,β -

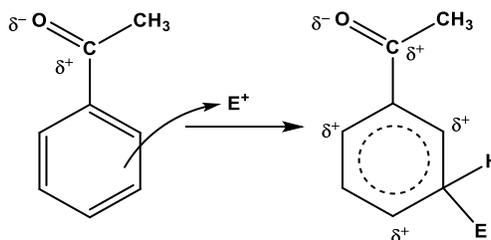
insaturado. Cabe aclarar que no siempre es necesaria la acidificación del medio de reacción ya que en muchas reacciones de condensación se obtiene el producto deshidratado de manera espontánea (depende de aquí la estabilidad relativa de los posibles productos de la reacción de condensación).⁹

Los métodos más comunes de funcionalización de cetonas se basan en la adición de un nucleófilo al grupo carbonilo, así como la desprotonación de un carbono α para formar el ion enolato permitiendo la sustitución en la posición alfa por reacción con electrófilos, como ejemplo se presenta la funcionalización una cetona alifática cíclica. (Esquema 3).



Esquema 3. Reactividad general de las cetonas

Cuando el grupo funcional cetona se encuentra unido a benceno, la carga parcial positiva en el carbono del grupo carbonilo permite que la sustitución en el anillo aromático ocurra principalmente en la posición *meta* (Esquema 4). El grupo carbonilo es un sustituyente fuertemente electroattractor y desactiva el anillo de benceno por efecto resonante.



Esquema 4. Efecto del sustituyente en reacciones de sustitución electrofílica aromática en el anillo de benceno conlleva a la generación del ion arenio.

2.3 Ligantes escorpionato o poli(pirazolil)boratos.

En 1966 Trofimenko reportó la síntesis y caracterización de los ligantes poli(pirazolil)boratos¹⁰ (Figura 2), denominados escorpionatos debido al intercambio entre los modos de coordinación bidentado y tridentado cuando se une al metal, el cual es comparable a la forma en que sujetan a su presa los escorpiones.¹¹

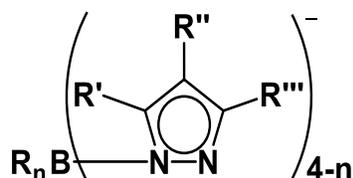


Figura 2. Estructura general de los ligantes poli(pirazolil)borato, $[R_n B(pz)_{4-n}]^-$, donde $n=0$, 1 o 2 grupos pirazolilo y R = grupo alquilo, arilo o hidrógeno.

El anillo de pirazol es térmicamente estable y se coordina con metales a través del segundo átomo de nitrógeno (2-N). Cuando el pirazol se desprotona, se forma el anión pirazolilo el cual se coordina a través de ambos átomos de nitrógeno como un ligante bidentado de simetría C_{2v} (Figura 3). Los sustituyentes en las posiciones 3, 4 y 5 del anillo pueden contener sitios donadores adicionales, lo cual permite diversas variaciones estructurales que otorgan características estéricas y electrónicas que definen y controlan su química de coordinación.¹²

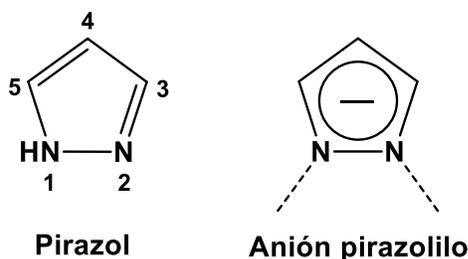


Figura 3. Estructura del anillo de pirazol y el anión pirazolilo.

Los ligantes bis(pirazolil)borato (Bp^x)⁻ se consideran análogos a las β -dicetonas, pues ambos forman complejos neutros del tipo L_2^*M que contienen anillos de seis miembros. Por otro lado, los ligantes tris(pirazolil)borato (Tp^x)⁻ con una simetría C_{3v} , tienen un comportamiento similar al ligante ciclopentadienilo (Cp) al actuar ambos como donadores de seis electrones

(modelo iónico) o cinco electrones (modelo covalente), sin embargo, el ligante Tp^x es donador σ y tiende a formar complejos *fac*-octaédricos (Figura 4).¹³

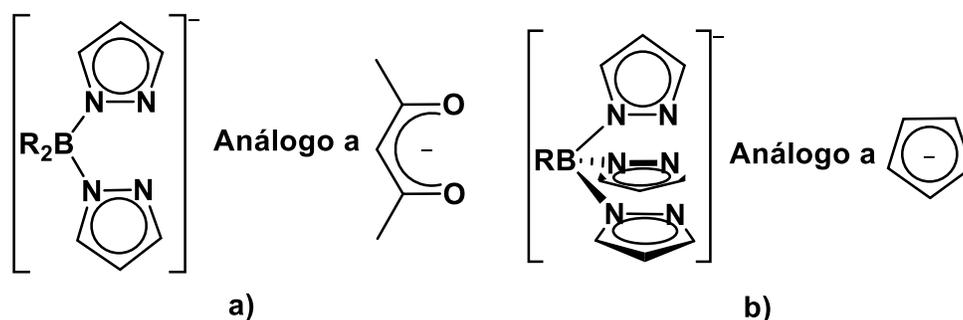


Figura 4. Similitud en la forma de coordinación entre: a) el ligante Bp^x y las β -dicetonas b) el ligante Tp^x y el ligante Cp

La característica principal de los complejos poli(pirazolil)borato es la formación del anillo de seis miembros $\text{RR}'\text{B}(\mu\text{-pz})_2\text{M}(\text{L})_n$, en donde R y R' pueden ser H-, alquilo, arilo, NR_2 , ArS, o pz. Las distancias de enlace B-N y M-N, así como los ángulos formados hacen que el anillo adquiera una conformación de bote¹³ (Figura 5).

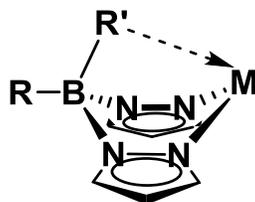


Figura 5. Estructura en forma de bote de los ligantes poli(pirazolil)borato.

Los efectos estéricos y electrónicos que pueden tener estos ligantes al variar la naturaleza, número y posición de los sustituyentes en el anillo de pirazol, permite que sus respectivos complejos metálicos tengan aplicaciones diversas en catálisis, síntesis de nuevos materiales, química bioinorgánica, así como la activación de enlaces C-H.¹⁴

2.3.1 Clasificación de los ligantes escorpionato.

A) Homoescorpionato

Son ligantes $[\text{RR}'\text{B}(\text{pz})_2]^-$ en donde el grupo R' pseudoaxial es otra molécula de pirazolilo, idéntica al de los dos grupos puente pz, el ligante es tridentato y tiene una simetría local C_{3v} .

Los ligantes hidrottris(pirazoli)borato (Tp^{H}) e hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato (Tp^{Me_2}) son los más empleados de este grupo¹¹ (Figura 6).

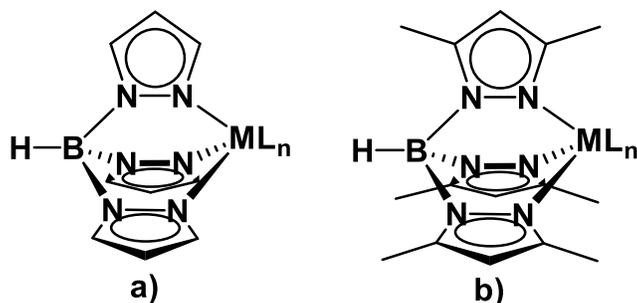


Figura 6. Ejemplos de homoescorpionatos: a) hidrottris(pirazoli)borato (Tp^{H}), b) hidrottris(3,5-dimetilpirazolil)borato (Tp^{Me_2})

B) Heteroescorpionato

Son ligantes $[\text{RR}'\text{B}(\text{pz})_2]^-$ en donde el grupo R' pseudoaxial es una molécula diferente de los dos grupos puente pirazolil. Este tipo de ligante puede coordinarse de manera tridentada no solo en el caso en el que R' es igual a un grupo pirazolil (diferente al de los grupos puente) o un heteroátomo, sino que también cuando R' es grupo alquilo o hidrógeno, mediante interacciones agósticas.¹⁵ Un ejemplo de este tipo de ligante es el hidrobis(pirazolil)borato (Bp^{H}) (Figura 7), el cual es el más simple de todos los ligantes escorpionato.

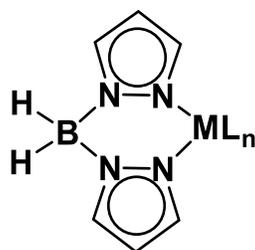


Figura 7. Ligante hibrobis(pirazolil)borato (Bp^{H})

Tipos de ligantes heteroescorpionato. (Figura 8)

- $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^x)_2$ ($= \text{Bp}^x$), incluyendo $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^x)(\text{pz}^y)$ ($= \text{Bp}^{x^*}$), donde pz^y es un grupo pirazolil igual a pz^x , pero enlazado a otro átomo de nitrógeno, este último ligante es obtenido a través de un rearrreglo de $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^x)_2$.

- $R_2B(pz^x)_2$ ($= R_2Bp^x$) donde R es un grupo alquilo (incluyendo estructuras de anillo), arilo y/o halógenos.
 - $R(R'Z)B(pz^x)_2$ ($= R(R'Z)Bp^x$), donde R (H, alquilo o arilo) y Z un heteroátomo (O, S, NR').
4. $H_2B(pz^x)(pz^z)$ donde pz^x y pz^z son diferentes pirazolil.

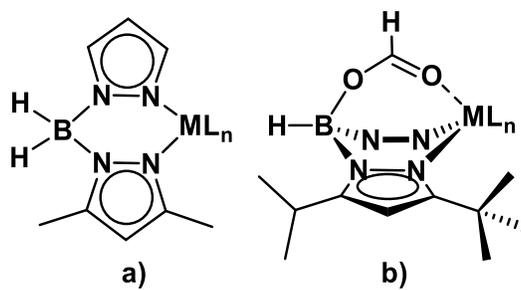
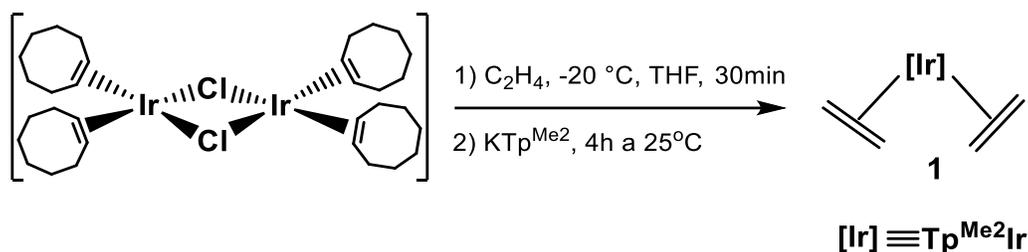


Figura 8. Ejemplo de ligantes heteroscorpionatos: a) Ligante tipo $H_2B(pz^x)(pz^z)$ b) Ligante tipo $R(R'Z)Bp^x$.

3. ANTECEDENTES

3.1 Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**)

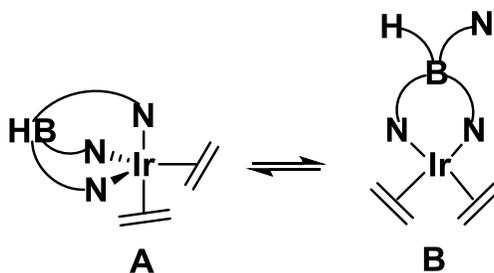
Carmona y colaboradores⁷ reportaron la síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**), a partir del dímero de iridio $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ con etileno y KTp^{Me_2} en THF a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. El complejo se obtuvo como un sólido blanco microcristalino con un rendimiento aproximado del 70%. (Esquema 5).



Esquema 5. Síntesis del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**).

El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) presenta una estabilidad térmica baja en solución y en estado sólido. Es soluble en benceno, éter etílico, THF, cloruro de metileno e insoluble en hexano. Se descompone en cloroformo a $20\text{ }^\circ\text{C}$ después de 2-3 h. En estado sólido y por periodos cortos puede ser manipulado al aire, pero debido a su inestabilidad a largo plazo debe ser almacenado bajo atmósfera de nitrógeno a baja temperatura.

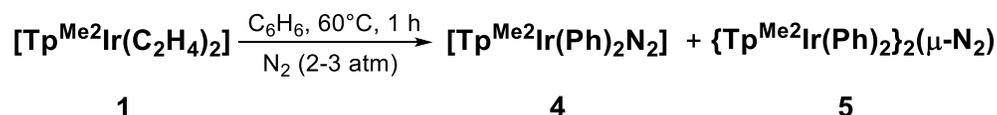
Este compuesto presenta dos estructuras que coexisten en un equilibrio rápido. La estructura **A** con una geometría bipiramidal trigonal la cual es una especie de 18 electrones, y la estructura **B** con geometría cuadrada siendo ésta una especie de 16 electrones. (Esquema 6).



Esquema 6. Equilibrio del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$.

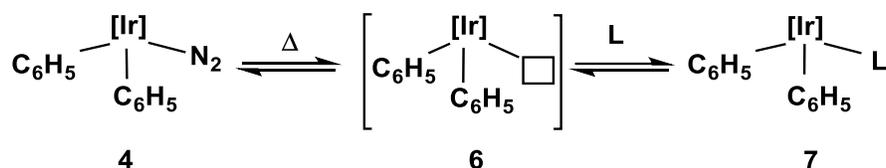
3.2 Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ (4)

El complejo (4), se obtiene a partir del calentamiento del complejo bis-etileno (1) a 60 °C en presencia de benceno y en atmósfera de nitrógeno (Esquema 7). El segundo producto es el complejo dimérico (5) obtenido en bajo rendimiento debido a la reacción de activación de benceno.¹⁶



Esquema 7. Obtención del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ y $\{\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\}_2(\mu\text{-N}_2)$.

El complejo de iridio difenilo-dinitrógeno puede reaccionar con moléculas orgánicas como DMAD (dimetilacetilendicarboxilato), éteres, alcoholes entre otros^{17,18} y formar productos provenientes de la activación de enlaces C-C y C-H, a través de la formación de un intermediario de 16 e⁻ obtenido de la eliminación de la molécula de nitrógeno por calentamiento del complejo (Esquema 8).



Esquema 8. Generación del intermediario reactivo de 16 e⁻ (6) a partir de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ (4)

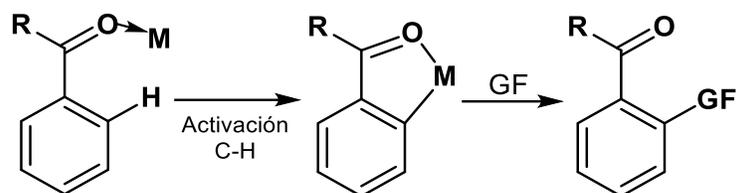
3.3 Reactividad de complejos metálicos con cetonas.

Las cetonas están entre los grupos funcionales más importantes debido a que se encuentran en una diversidad de moléculas que van desde productos naturales hasta materiales. También sirven como intermediarios clave para muchas transformaciones en la química orgánica.¹⁹

Por otra parte, el uso de grupos directores es un aspecto ampliamente usado para lograr el control sobre la selectividad de una reacción en diferentes transformaciones químicas que implican catálisis con metales de transición y reactivos organometálicos. La funcionalización

de enlaces C-H con metales de transición y grupos directores cetona ha tenido un amplio crecimiento en las dos últimas décadas.²⁰

Un modo común de reactividad consiste en la coordinación del grupo director con un metal de transición antes de la ruptura del enlace C-H y la posterior formación de un metalaciclo (Esquema 9).



Esquema 9. Funcionalización de enlaces C-H con grupos directores cetona (GF = grupo funcional).

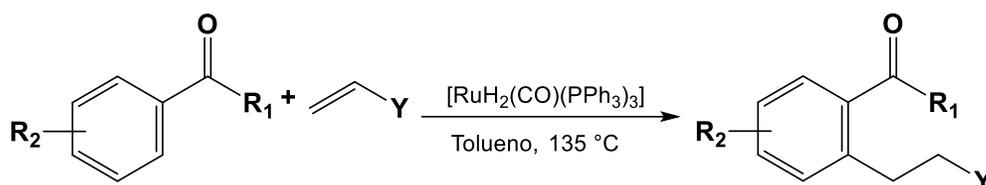
Al utilizar directores débilmente coordinantes como (cetonas, ácidos carboxílicos, éteres) el metalaciclo resultante es termodinámicamente menos estable por lo cual es más reactivo en la etapa de funcionalización. Los grupos que se han utilizado para la etapa de funcionalización involucran alquenos²¹ (etileno, trietoxi(vinil)silano, aliltrimetilsilano), alquinos²² (difenilacetileno, 1-fenil-2-(trimetilsilil)acetileno) y halógenos^{23,24} (cloro, bromo).

Se considera que las cetonas se coordinan débilmente debido a su baja basicidad de Lewis. De acuerdo a la escala de afinidad BF_3 (Figura 9), la capacidad de coordinación de las cetonas se encuentra entre las más bajas en comparación con otros grupos directivos.²⁵

Grupo funcional									
Afinidad BF_3 (kJ/mol)	59.4	<	74.52	<	74.88	<	97.37	<	101.75

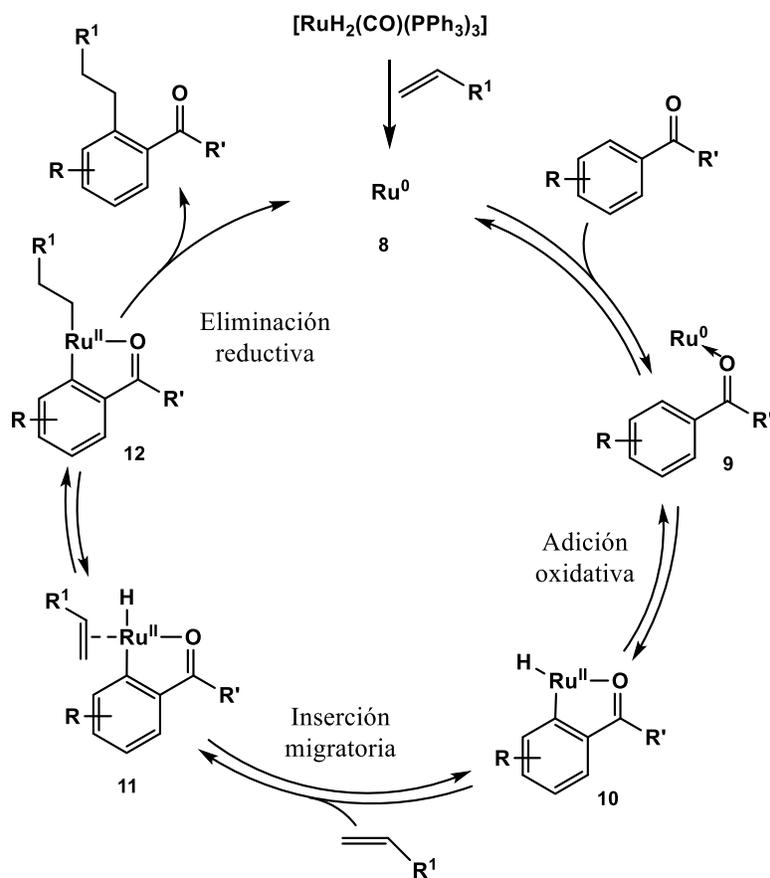
Figura 9. Basicidad de Lewis de grupos directores.

En 1993, Murai y colaboradores²¹ reportaron la reacción de acoplamiento selectivo de enlaces carbono-hidrógeno aromáticos con olefinas, utilizando como catalizador el complejo de rutenio $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ (Esquema 10). Este complejo lleva a cabo la adición del enlace carbono-hidrógeno en la posición *orto* de las cetonas aromáticas al enlace doble de las olefinas. La presencia del grupo carbonilo dirige la metalación a la posición *orto*. Esta química se ha aplicado a enlaces C-H vinílicos en cetonas α,β -insaturadas y ésteres.



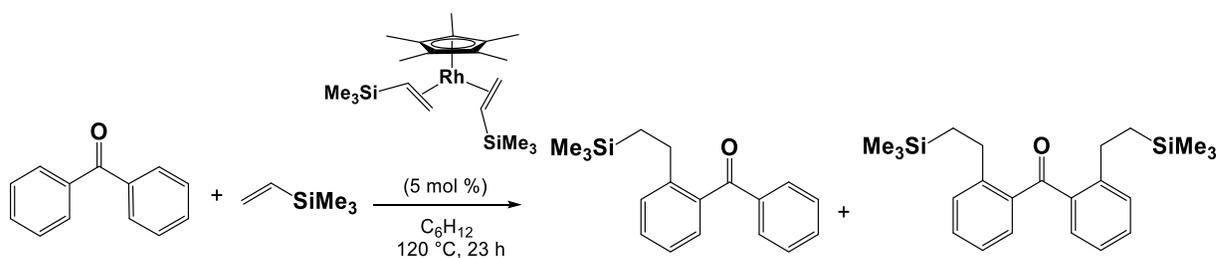
Esquema 10. *ortho*-alquilación de cetonas aromáticas catalizada por Ru.

El ciclo catalítico propuesto inicia con la generación de la especie de Ru(0) a través de la reducción de $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ con sustratos olefínicos. El oxígeno de la cetona se coordina a Ru(0) y favorece la posición del enlace *ortho*-C-H, seguido por la adición oxidativa del enlace C-H al centro metálico para generar el hidruro de rutenio. La inserción migratoria de la olefina en el enlace Ru-H se produce en una región altamente selectiva para dar el intermediario **12** que después de la eliminación reductiva da el producto de alquilación y regenera el catalizador de Ru(0) (Esquema 11). La eliminación reductiva de **12** demostró ser la etapa determinante de la velocidad del ciclo catalítico.²⁰



Esquema 11. Ciclo catalítico propuesto para la *ortho*-alquilación de cetonas aromáticas catalizada por Ru

Brookhart y colaboradores²⁶ utilizaron al complejo de *bis*-olefina de rodio $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SiMe}_3)_2]$, como catalizador en la adición de olefinas a cetonas aromáticas para generar selectivamente cetonas aromáticas *ortho*-alquiladas (Esquema 12). Este tipo de complejos bajo condiciones térmicas generan la especie de 16 e^- $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Rh}(\text{olefina})]$.

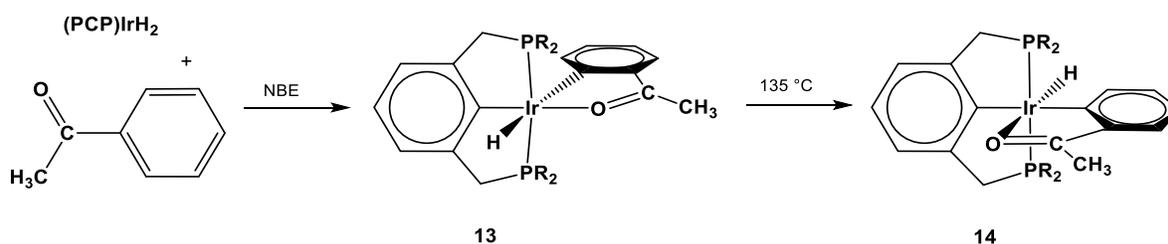


Esquema 12. *ortho*-alquilación de cetonas aromáticas catalizada por Rh.

Una característica distintiva de esta catálisis es que en la etapa de activación del enlace C-H se observa la activación de todos los sitios (*orto*, *meta*, *para*) del sustrato. La adición oxidativa no es selectiva. La parte cetónica lleva a cabo una interacción quelatante reduciendo la barrera de eliminación reductiva formando el producto de alquilación *orto*-selectivo.

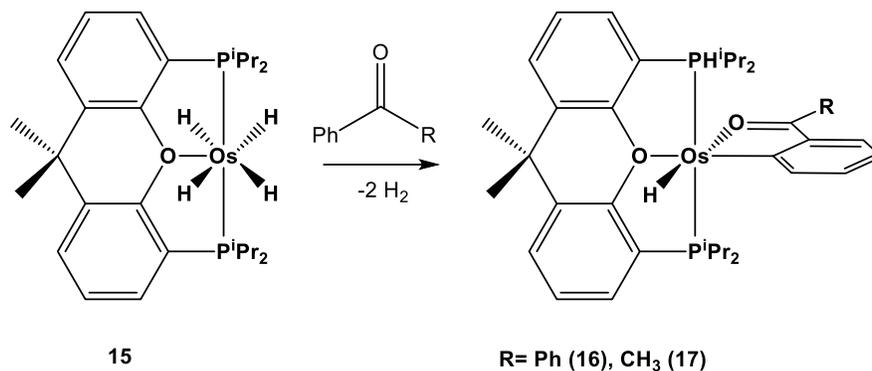
Goldman y colaboradores²⁷ reportan la adición de enlaces C-H al complejo [(PCP)IrH₂] (PCP = κ^3 -C₆H₃-2,6-(CH₂PⁱBu₂)₂) con una selectividad cuantitativa para la posición *orto* a los grupos coordinados. Ellos determinaron que el grupo coordinado no dirige la adición de enlaces C-H, por el contrario, el grupo funcional obstaculiza la cinética de adición al enlace C-H; sin embargo, después de la adición del enlace C-H, el grupo funcional promueve la formación del producto de adición *orto*-C-H y formar complejos quelatos estables.

La reacción de [(PCP)IrH₂] con norbornano (NBE) y acetofenona a temperatura ambiente dio como producto cinético el hidruro de iridio(acetilfenil), donde el hidruro y el carbono de la acetofenona están en posición *trans* (**13**). Al refluir en solución de *p*-xileno por 5 h, el complejo origino un hidruro metálico donde el carbono del fenilo están en posición *cis*, con rendimiento del 98% (**14**) (Esquema 13).



Esquema 13. Reactividad del complejo [(PCP)IrH₂] en presencia de acetofenona.

Por otro lado, Esteruelas y colaboradores²⁸ reportaron las reacciones del complejo de osmio(IV) [OsH₄{xant((PⁱPr₂)₂)}] (**15**) (xant(PⁱPr₂)₂ = 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)-xanteno) en tolueno con (1.0) equivalente de benzofenona y acetofenona, durante 12 h en reflujo, obteniendo los derivados de osmio (II) [OsH{ κ^2 -C,O-[C₆H₄C(R)O]}{xant(PⁱPr₂)₂}] (R= Ph (**16**), CH₃ (**17**)), como resultado de la activación selectiva del enlace *orto* C-H de las cetonas (Esquema 14). El complejo de osmio (**16**) fue caracterizado por medio de difracción de rayos X, lo cual confirma la ruptura del enlace C-H de la cetona. Este compuesto presenta un centro metálico hexacoordinado con una geometría octaédrica distorsionada.



Esquema 14. Obtención de los complejos (**16** (**R=Ph**) y **17**(**R=CH₃**)) de $[\text{OsH}\{\kappa^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{R})\text{O}\}]\{\text{xant}(\text{P}^i\text{Pr}_2)_2\}$.

Sus resultados en conjunto demostraron que la activación selectiva de enlaces *orto*-C-H en cetonas aromáticas son de origen termodinámico, mientras que la activación de enlaces C-H en posiciones *meta* y *para* son cinéticamente preferenciales.

Con base en los antecedentes antes mencionados a continuación se presentan la discusión y resultados de la reactividad de complejos de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con acetofenona, así como la elucidación de los tres complejos organometálicos obtenidos.

4. OBJETIVOS

Objetivo general.

Estudiar la activación de enlaces C-H de la acetofenona en presencia del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**), con la finalidad de obtener nuevos complejos organometálicos de iridio.

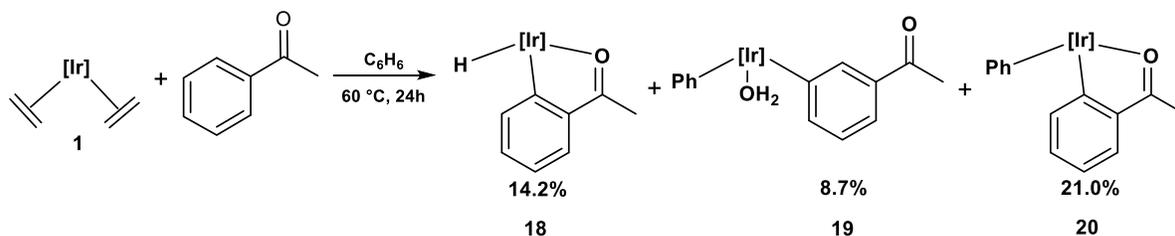
Objetivos específicos.

- Estudiar la activación de enlaces C-H de la acetofenona a partir de la reacción con el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**), utilizando benceno como disolvente.
- Analizar y caracterizar los compuestos obtenidos por medio de técnicas de elucidación estructural tales como: Resonancia Magnética Nuclear (RMN de ^1H , RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $\{^{13}\text{C}-^1\text{H}\}$) y espectroscopía de infrarrojo (IR).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Activación de acetofenona con el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (1).

La reacción del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (1) con dos equivalentes de acetofenona en benceno a 60 °C durante 24 h, genera al menos tres especies organometálicas estables de Ir(III) **18-20** de acuerdo con el Esquema 15.



Esquema 15. Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ en presencia de acetofenona.

La purificación de los complejos obtenidos se realizó por cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente una mezcla de hexano-éter, en donde la polaridad utilizada depende de la elución de cada producto.

Las estructuras de los compuestos se proponen con base a los estudios espectroscópicos que se discuten a continuación.

5.2 Caracterización por infrarrojo del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (18)

El primer compuesto que se aísla por cromatografía de sílica gel es el $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (18). En el espectro de IR (Figura 10) para este complejo se observan las siguientes bandas. En 2963 cm^{-1} se muestra una banda típica de vibración correspondiente a los grupos CH_3 de pirazol. Así mismo la banda de vibración del enlace B-H se presenta en 2529 cm^{-1} , cuya frecuencia es general para este tipo de ligantes²⁹. En 2141 cm^{-1} se observa la banda de vibración correspondiente al enlace Ir-H. Por último, la banda de vibración correspondiente al grupo carbonilo no se observa claramente en la región entre 1600 y 1700 cm^{-1} ya que la coordinación debilita al enlace $\text{C}=\text{O}$, por lo cual pierde su carácter de enlace doble.

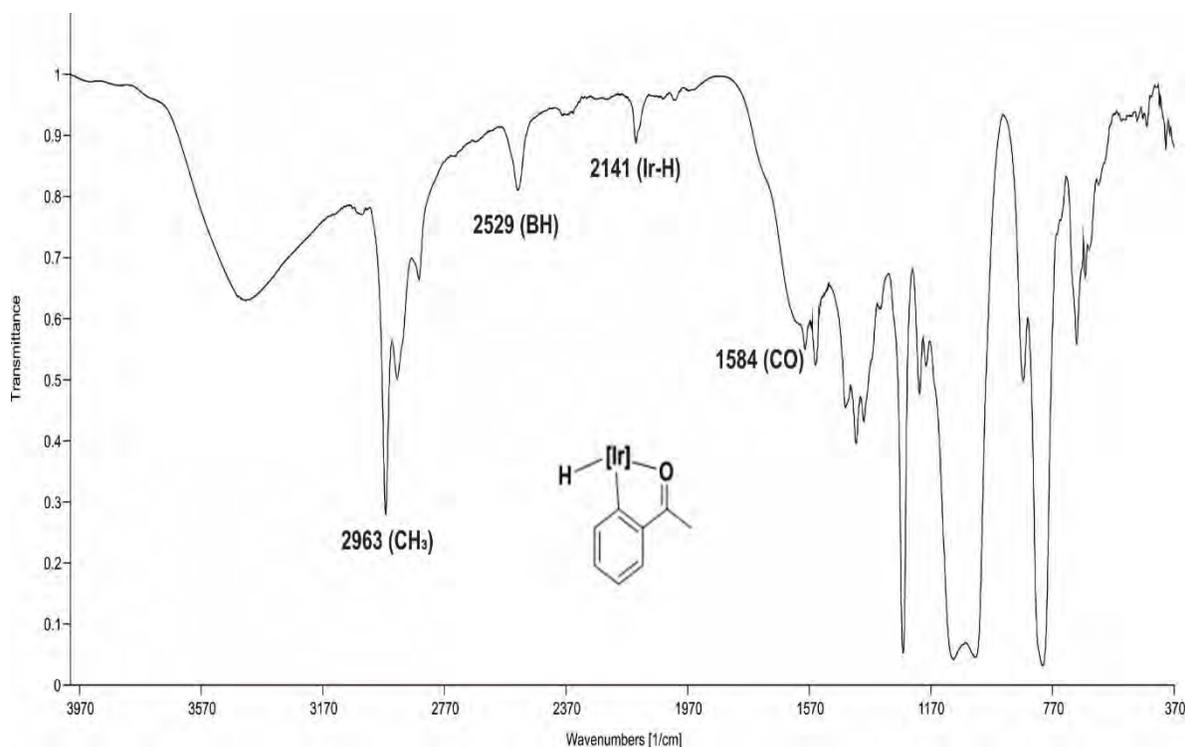


Figura 10. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**18**)

5.3 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**18**)

Los espectros de RMN para el compuesto **18** se realizaron en C_6D_6 , para evitar el intercambio del hidruro con un átomo de cloro al utilizar CDCl_3 .

En la Figura 11 se muestra el espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**18**) en C_6D_6 . Este se muestra como espectro de primer orden, y en él se observan cuatro señales a frecuencias altas en 7.82, 7.32, 6.93, 6.82 ppm respectivamente que corresponden a los protones del anillo aromático *orto* sustituido y que se etiquetan como H-4 (d), H-7 (d), H-5 (t), H-6 (t). Los diferentes desplazamientos que presentan son debidos a la activación que se llevó a cabo en la posición *orto* del anillo aromático hacia el iridio. Por otro lado, la señal en 2.70 ppm se asignó al grupo metilo unido al grupo carbonilo. El desplazamiento químico del ligante hidruro se observa a frecuencias bajas en las proximidades de -22.00 ppm. Este desplazamiento químico es congruente para sistemas reportados³⁰ de Ir-H con estado de oxidación (III).

Las señales características de los grupos C-H de los tres anillos del pirazol del ligante Tp^{Me_2} se desplazan a 5.77, 5.66, 5.42 ppm respectivamente, mientras que los grupos metilo del anillo de pirazol se observan como señales simples con desplazamientos químicos de 2.31, 2.26, 2.24, 2.21, 1.21 ppm.

5.4 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (18)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en C_6D_6 que se muestra en la Figura 12; en él se observa a 173.5 ppm la señal correspondiente al grupo carbonilo de la cetona. Asimismo, en 151.5 ppm se muestra el carbono cuaternario del anillo aromático C-3. A continuación en 147.4 ppm se observa la señal asignada al carbono cuaternario coordinado a Ir. Mientras que las señales en 138.6, 133.4, 131.4 y 119.2 ppm se asignan a los carbonos (C-H) etiquetados como C-4, C-5, C-6, C-7 del anillo aromático, respectivamente. Por último, la señal en 21.5 ppm corresponde al carbono CH_3 unido al grupo carbonilo.

Las señales simples que se observan entre 152.5-151.6 y 143.7-142.6 ppm, se asignan a los seis carbonos cuaternarios de los tres anillos de pirazol. A continuación, en 107.1, 106.7 y 106.1 ppm se observan las señales correspondientes a los grupos C-H de los tres anillos de pirazol, por último, los desplazamientos químicos correspondientes a los grupos CH_3 de pirazol se presentan como señales simples en 16.8, 14.8, 13.1, 12.4 y 11.6 ppm, respectivamente.

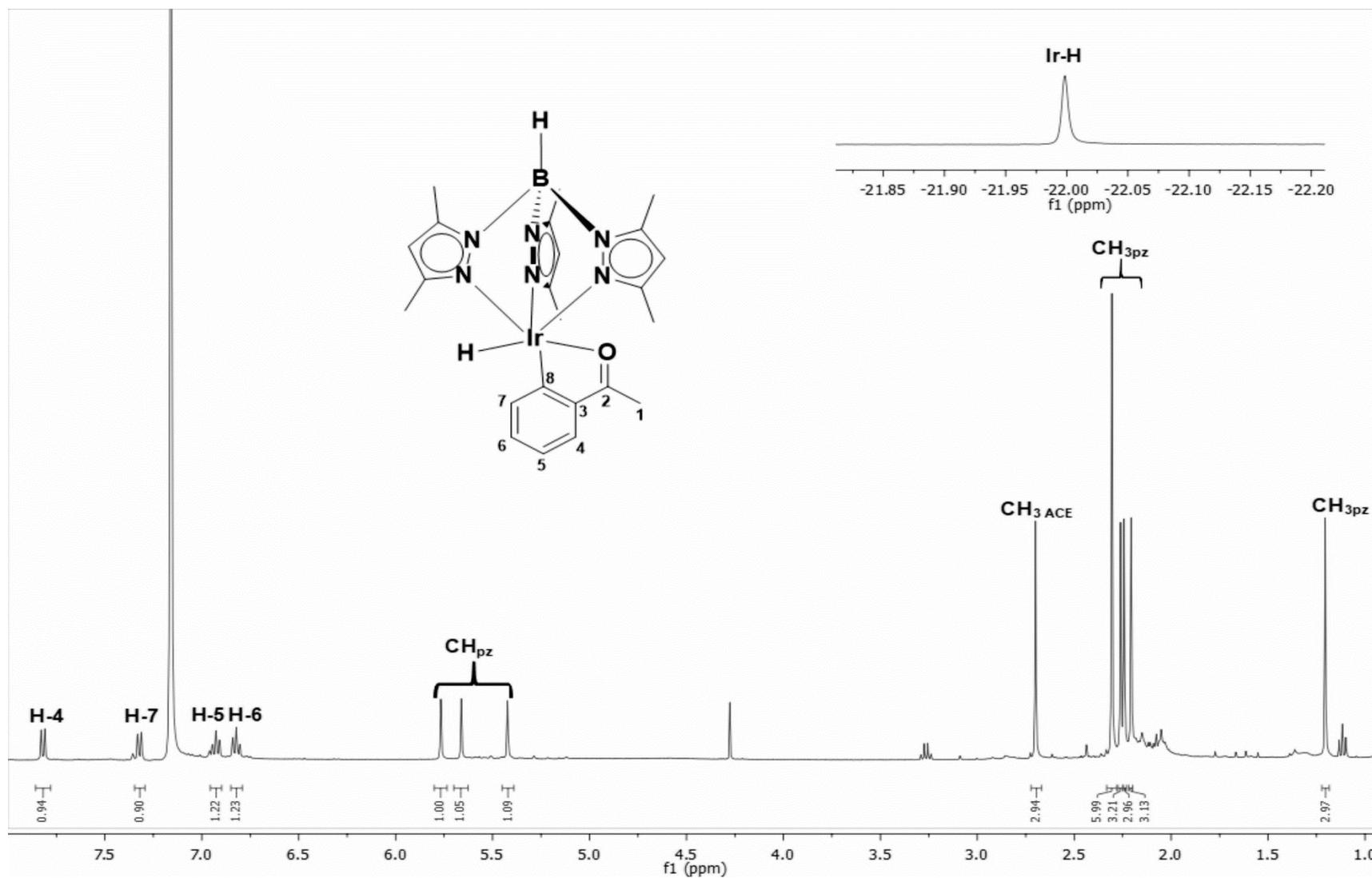


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**18**) en C_6D_6 a 400 MHz

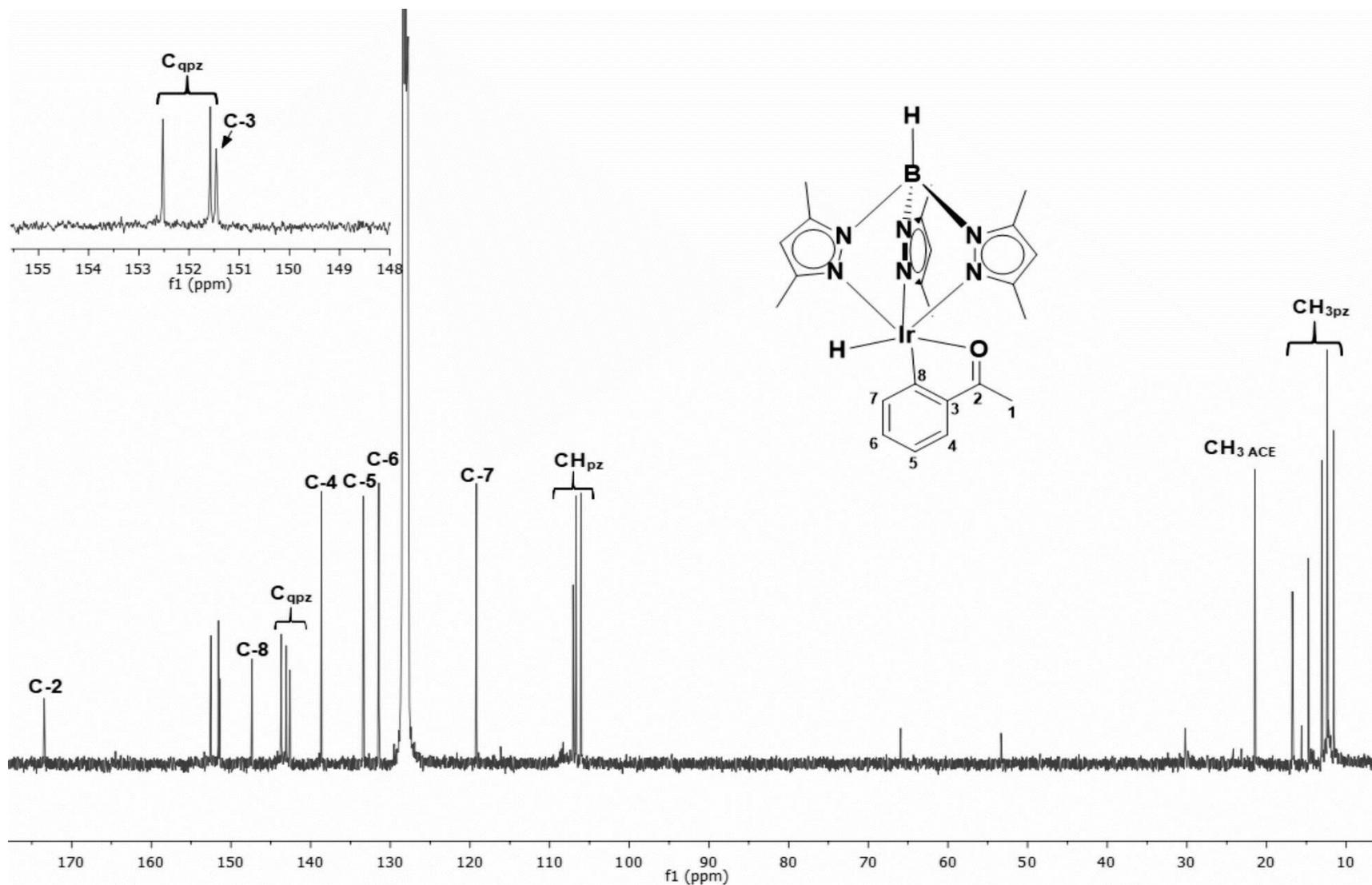
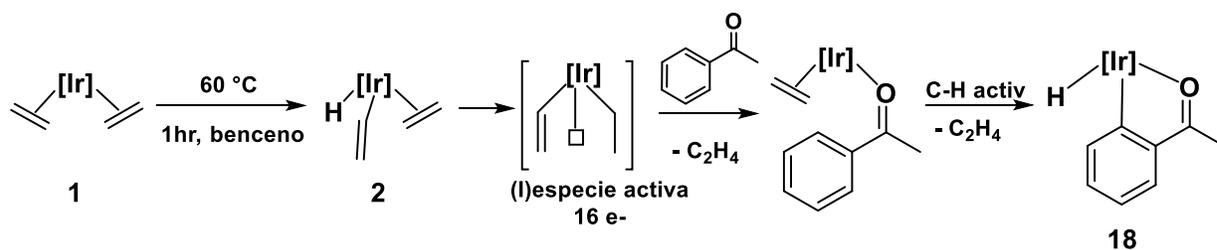


Figura 12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**18**) en C_6D_6 a 100 MHz.

5.5 Propuesta para la formación del complejo organometálico de Iridio(III) (**18**).

Con base en el estudio de RMN de ^1H y ^{13}C se puede deducir que el complejo **18** cumple con la estructura propuesta. El átomo de oxígeno de la acetofenona se coordina de modo η^1 al centro metálico, mientras que el fragmento hidruro proviene de la activación del enlace C-H *orto* del anillo aromático de la cetona. Como posible mecanismo para la formación de **18**, se propone inicialmente la generación del complejo organometálico⁴ hidruro-etileno-vinilo [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$] (**2**), especie constituida por 18 e^- . La eliminación de un ligante etileno da paso a la generación de una vacante de coordinación la cual se ocupa inmediatamente de manera η^1 a través del oxígeno de grupo carbonilo de la acetofenona. Una pérdida posterior de una segunda molécula de etileno da paso a la generación de una especie de 16 e^- , la cual mediante la activación del enlace C-H de la posición *orto* del grupo arilo hacia el centro metálico genera el complejo **18** (Esquema 16).



Esquema 16. Posibles etapas para la formación del complejo **18**.

5.6 Caracterización por infrarrojo del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**19**)

Para el complejo **19**, el espectro de IR (Figura 13) presenta la banda de vibración correspondiente al grupo CO en 1652 cm^{-1} . La banda de vibración del enlace B-H del ligante trispirazolilborato se presenta en 2524 cm^{-1} , mientras que las bandas de vibración correspondientes a los enlaces C-H y grupos CH_3 se observan en 3057 y 2925 cm^{-1} respectivamente. En 3466 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a las vibraciones O-H; cabe mencionar que el espectro muestra una gran proporción de humedad, aunque la muestra se dejó secar al menos un día a vacío, pero resultó imposible eliminarla, sin embargo, se cree que la molécula de agua (H_2O) coordinada se encuentra en esta zona.

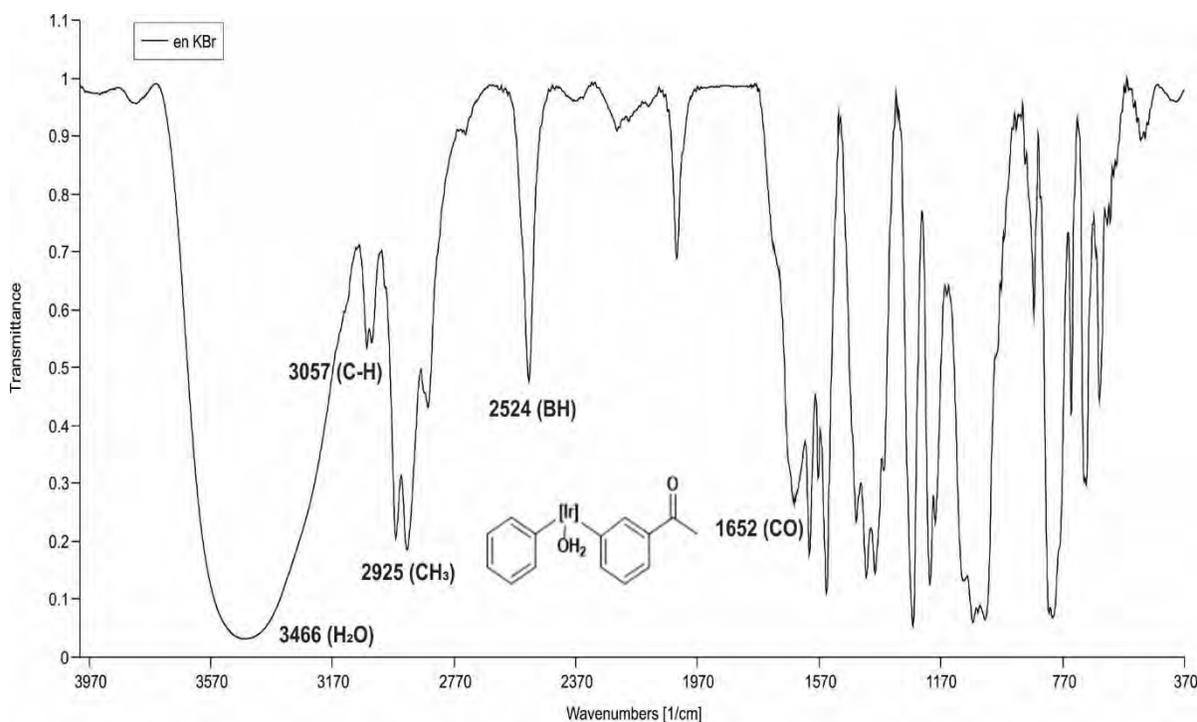


Figura 13. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**19**).

5.7 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**19**)

En la Figura 14 se muestra el espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 . Las señales que se observan en 8.91 (d), 7.59 (t), 6.91 (t), 6.72 (t) y 6.29 (d) ppm se asignan a los protones aromáticos etiquetados como H-14, H-12, H-13, H-11, H-10 estos hidrógenos corresponden al grupo fenilo unido a Ir proveniente de la activación de una molécula de benceno (disolvente). Sin embargo, la señal simple que se observa en 10.15 ppm da una información clara sobre la activación de un hidrógeno de la posición *meta* en el anillo aromático respecto al grupo cetónico de la acetofenona ya que como se puede observar no presenta acoplamiento con otro de los hidrógenos del anillo. Por tanto, los desplazamientos químicos en 7.26 (d), 6.78 (d) y 6.64 (t) ppm se asignan a los protones aromáticos restantes H-6, H-4, H-5, respectivamente y esto lo soporta el espectro HMBC. Por último, la señal en 1.71 ppm se asignó al metilo unido al grupo carbonilo.

Por otro lado, la señal ancha en 1.57 ppm se asigna a una molécula de agua coordinada al centro metálico. Las señales correspondientes a los C-H de los tres anillos de pirazol del ligante Tp^{Me_2} , presentan desplazamientos químicos en 5.81, 5.76 y 5.53 ppm respectivamente, lo cual demuestra claramente la asimetría del complejo. En 2.55, 2.53, 2.47, 1.34, 1.31, 0.45 ppm se observan los protones de los grupos CH_3 de los anillos de pirazol.

5.8 Espectroscopía de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**19**)

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 (Figura 15) de **19** se asignó con la ayuda del experimento en dos dimensiones de correlación heteronuclear HMBC y HSQC.

En 212.7 ppm se observa la señal correspondiente al grupo carbonilo de la cetona. Las señales en 140.0 y 134.8 ppm se asignan a los carbonos cuaternarios 7 y 9 que se encuentran coordinados a Ir. En 132.1 ppm se observa la señal correspondiente al carbono cuaternario unido a carbonilo. En 149.0, 137.0, 125.1, 122.8 ppm se asignan las señales correspondientes a C-4, C-8, C-5, C-6 del anillo aromático de la acetofenona. Las señales correspondientes a carbonos aromáticos de fenilo presentan desplazamientos químicos entre 140.6, 121.3, 125.9,

125.6, 134.8 ppm cuyos carbonos se etiquetan como C-10, C-13, C-12, C-11 y C-14. Por último, la señal en 23.9 ppm se asigna al carbono CH₃ unido al grupo carbonilo.

Los desplazamientos químicos para los carbonos cuaternarios de los anillos de pirazol del ligante trispirazolilborato se observan en 152.8-150.1 y 143.7-143.2 ppm. Estos se correlacionan a largo alcance con las señales de los protones que se observan en 5.8, 5.8 y 5.5 ppm respectivamente y que se corresponden a los tres CH_{pz}. Las señales en 107.9, 106.8, 106.4 ppm se asignaron a los grupos C-H de pirazol, mientras que los desplazamientos para los grupos CH₃ del anillo de pirazol se observan en 17.0, 13.5, 13.0, 12.8, 12.8 y 11.5 ppm.

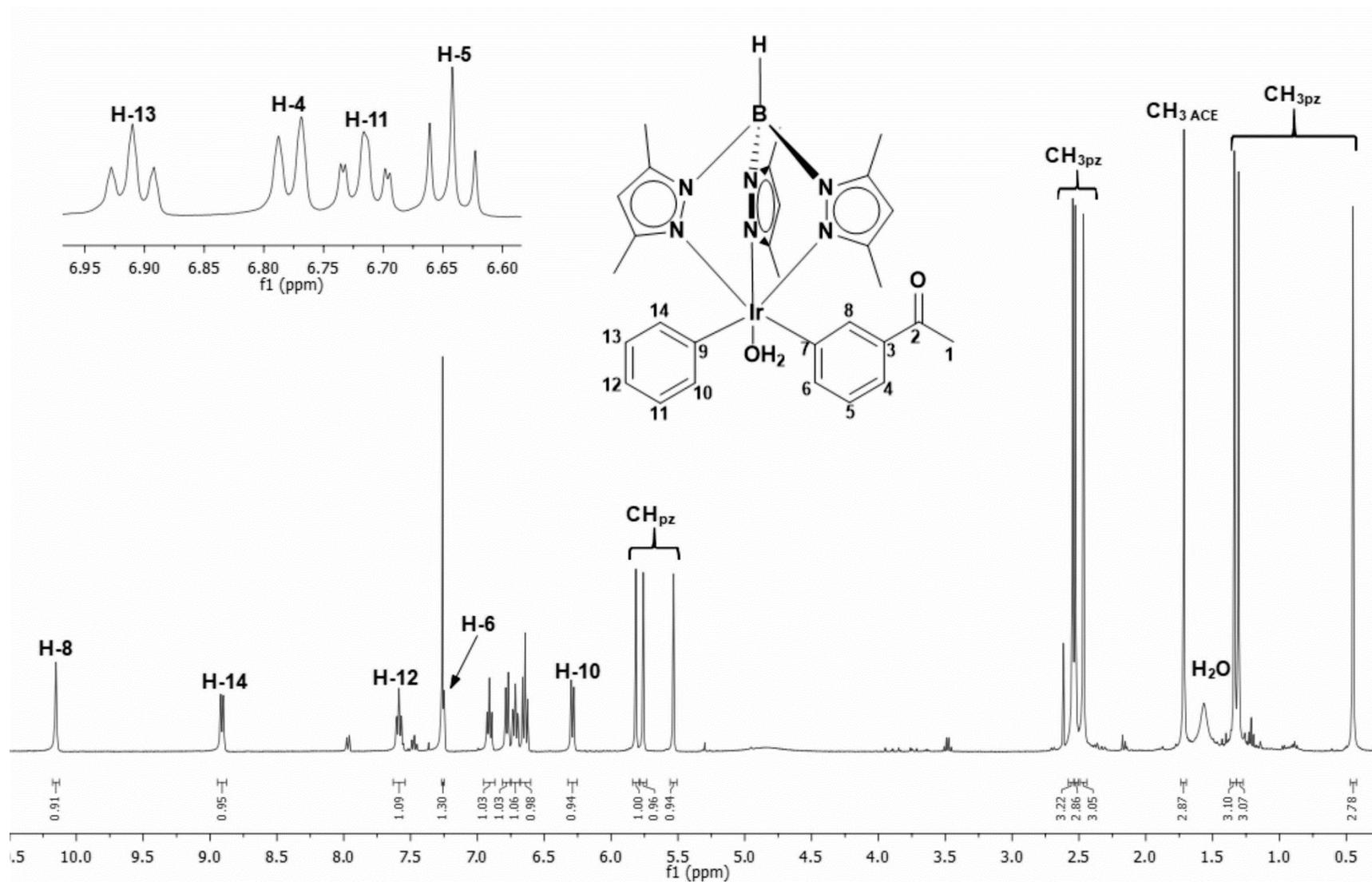


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**19**) en CDCl_3 a 400 MHz.

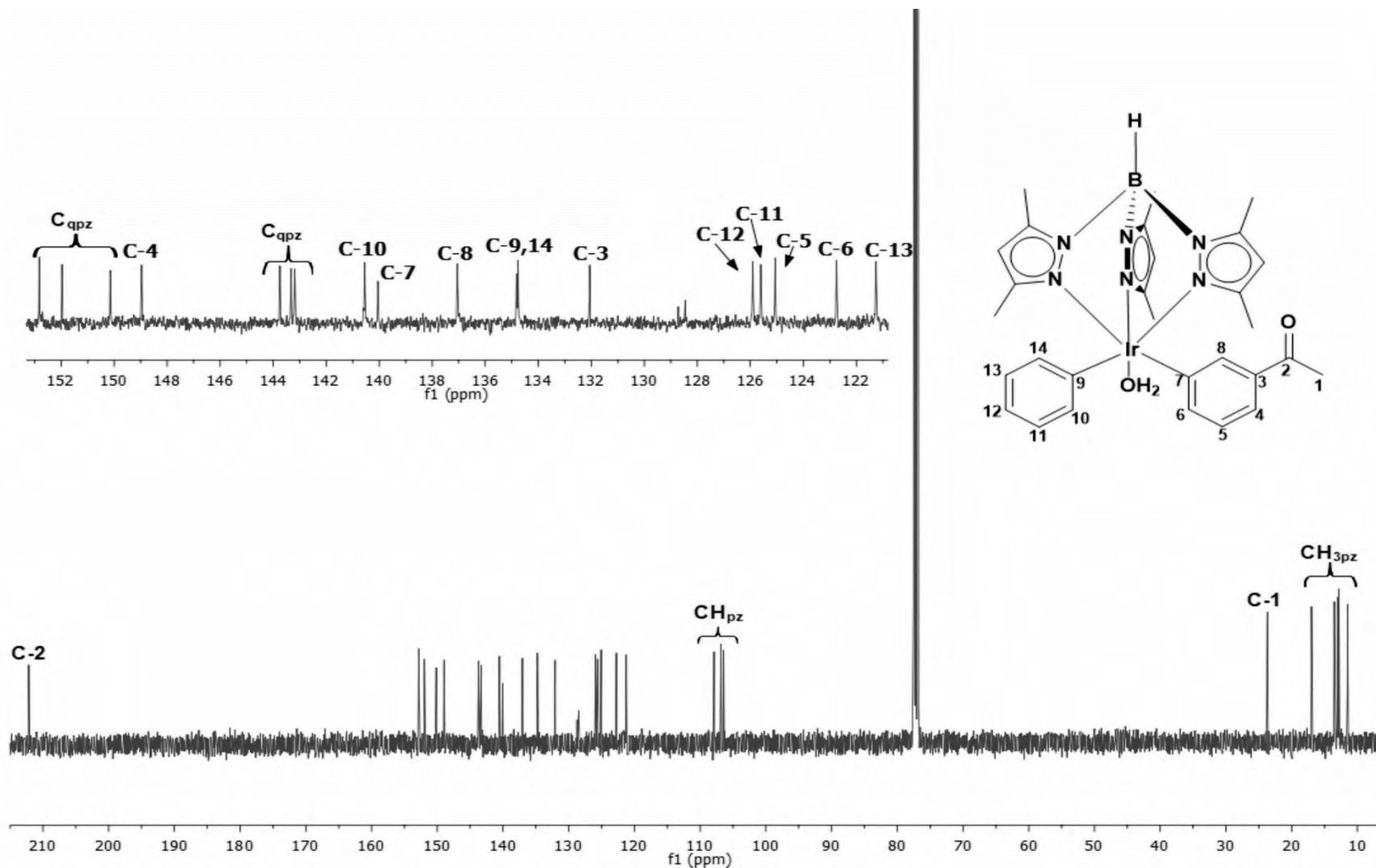


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH}_2)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**19**) en CDCl_3 a 100 MHz.

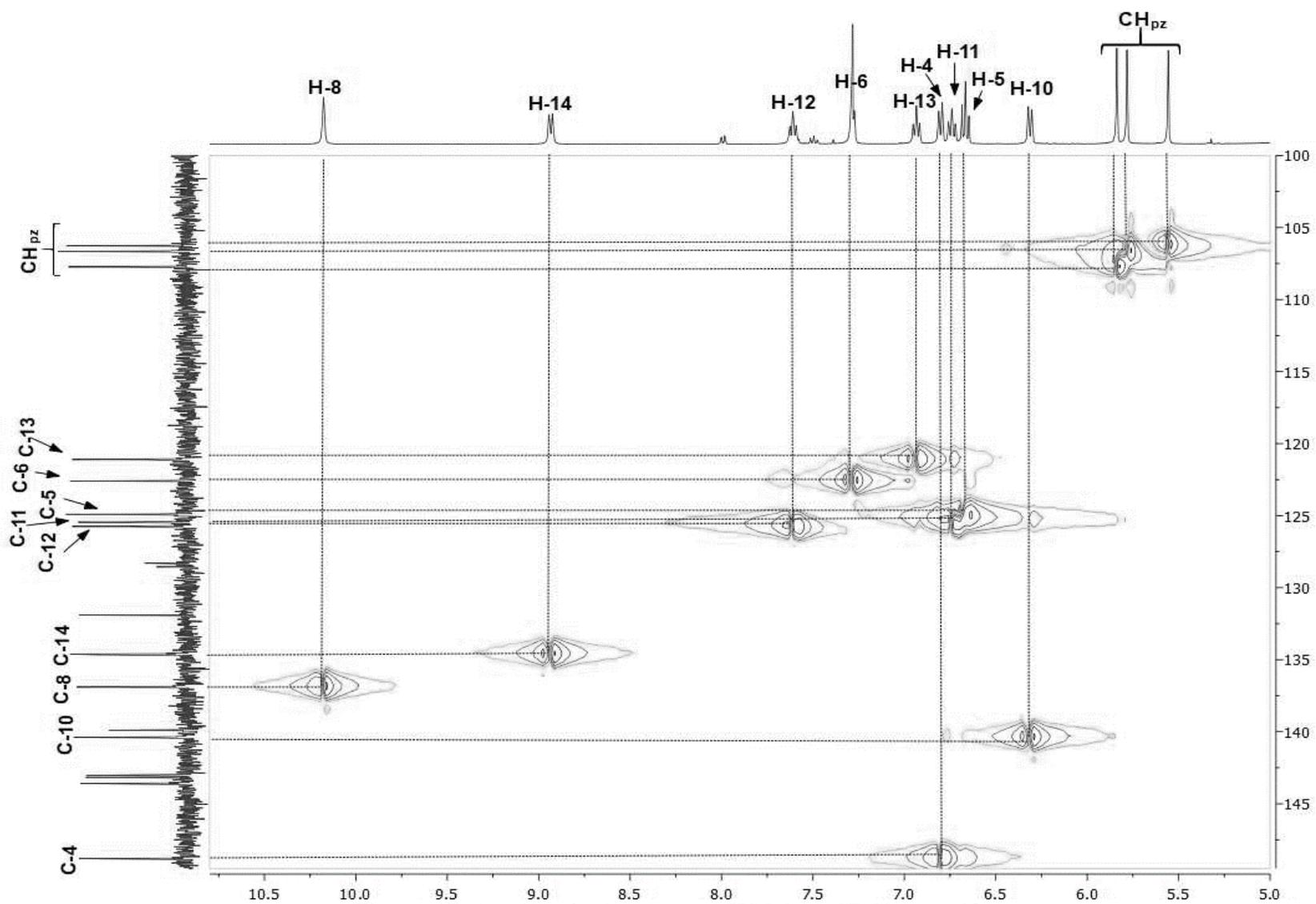


Figura 17. Ampliación del espectro HSQC en CDCl₃ para 19.

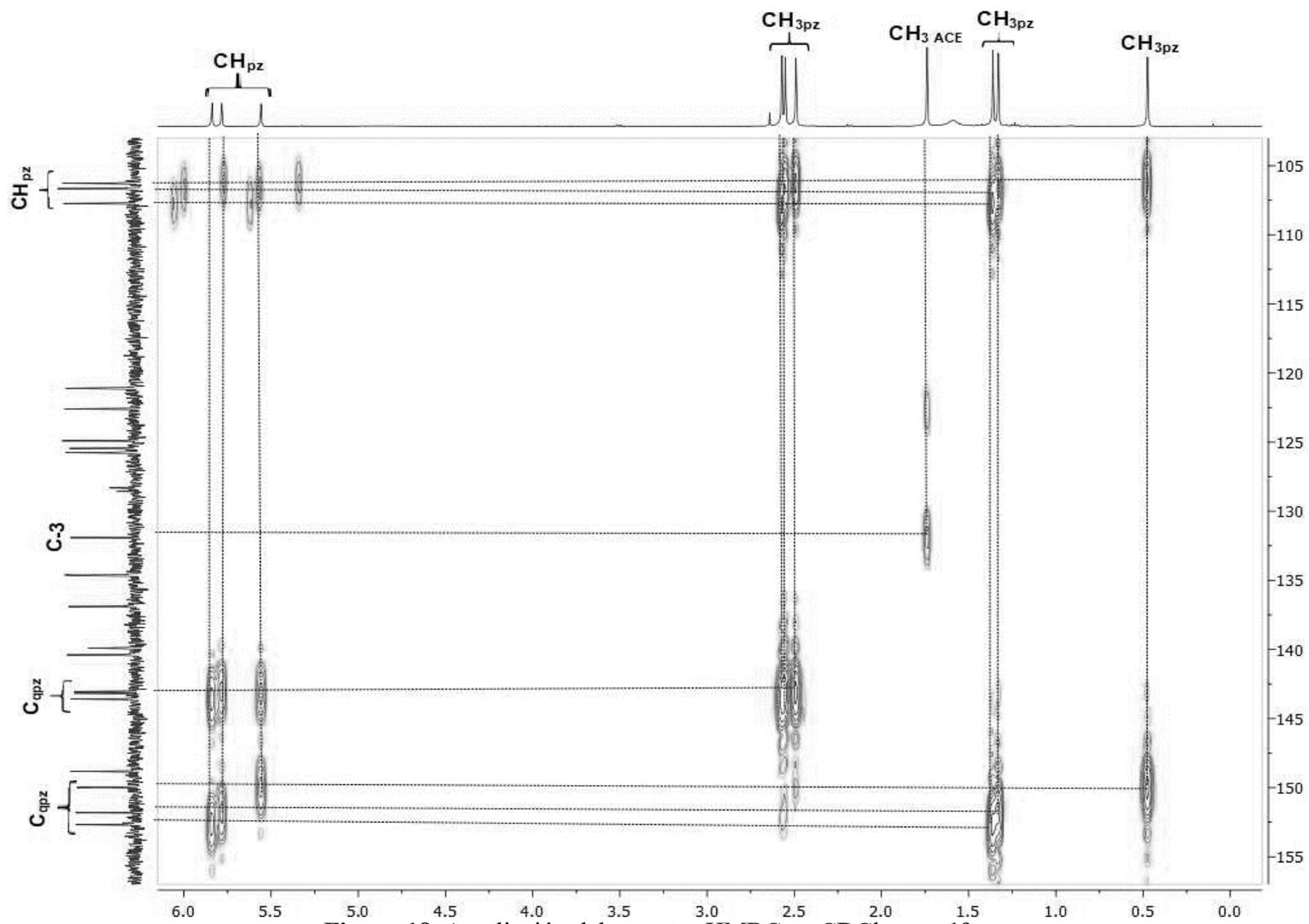


Figura 18. Ampliación del espectro HMBC en CDCl₃ para 19.

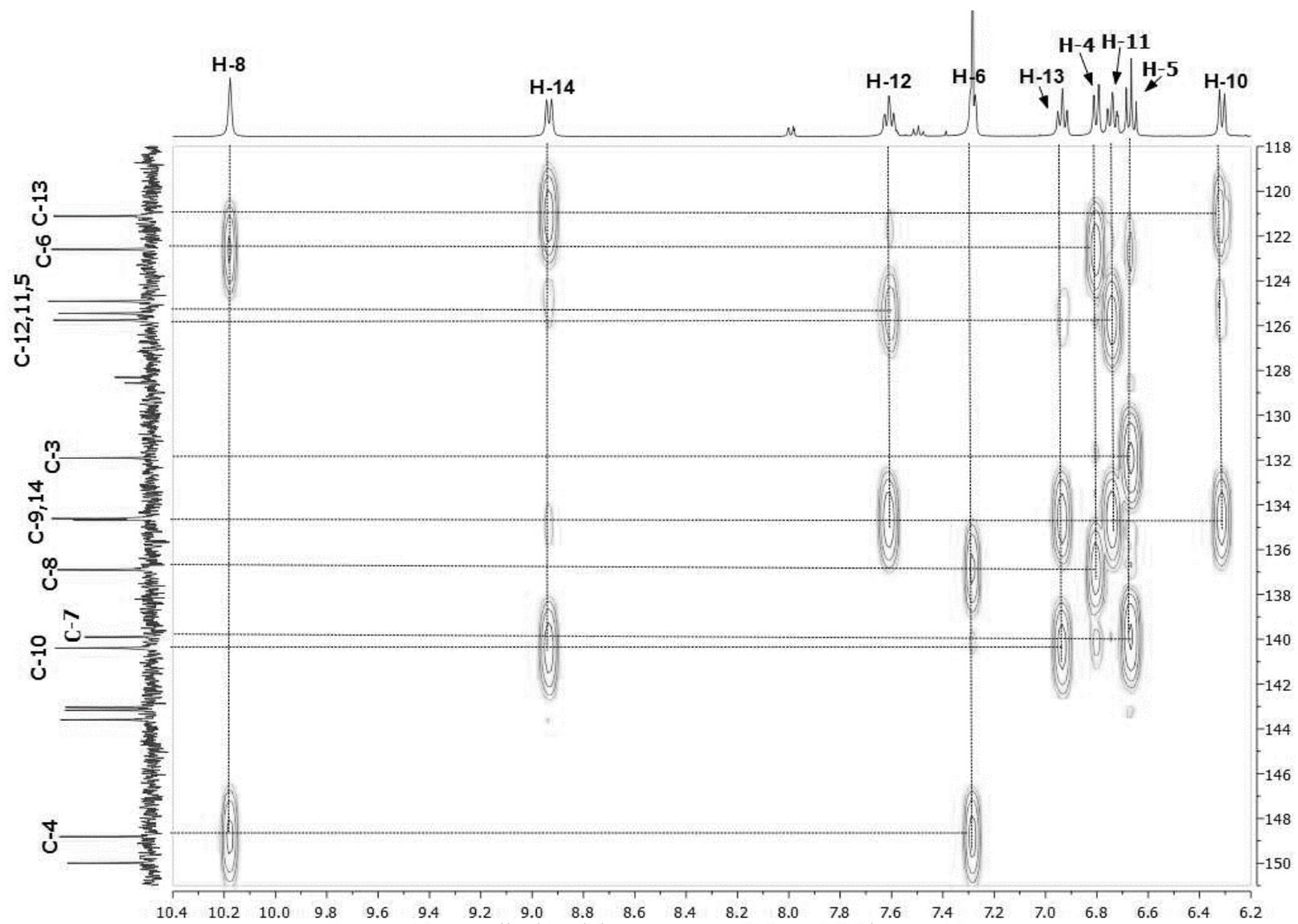


Figura 19. Ampliación del espectro HMBC en CDCl_3 para **19**.

5.9 Caracterización por infrarrojo del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**20**)

Por último, para el complejo **20** el espectro de infrarrojo (Figura 20) muestra la banda de vibración correspondiente al grupo CO en 1645 cm^{-1} . En cuanto a la banda de vibración del enlace B-H del ligante trispirazolilborato, esta se localiza en 2527 cm^{-1} . Las bandas de vibración correspondientes a los enlaces C-H y grupos CH_3 se presentan 3057 y 2923 cm^{-1} respectivamente.

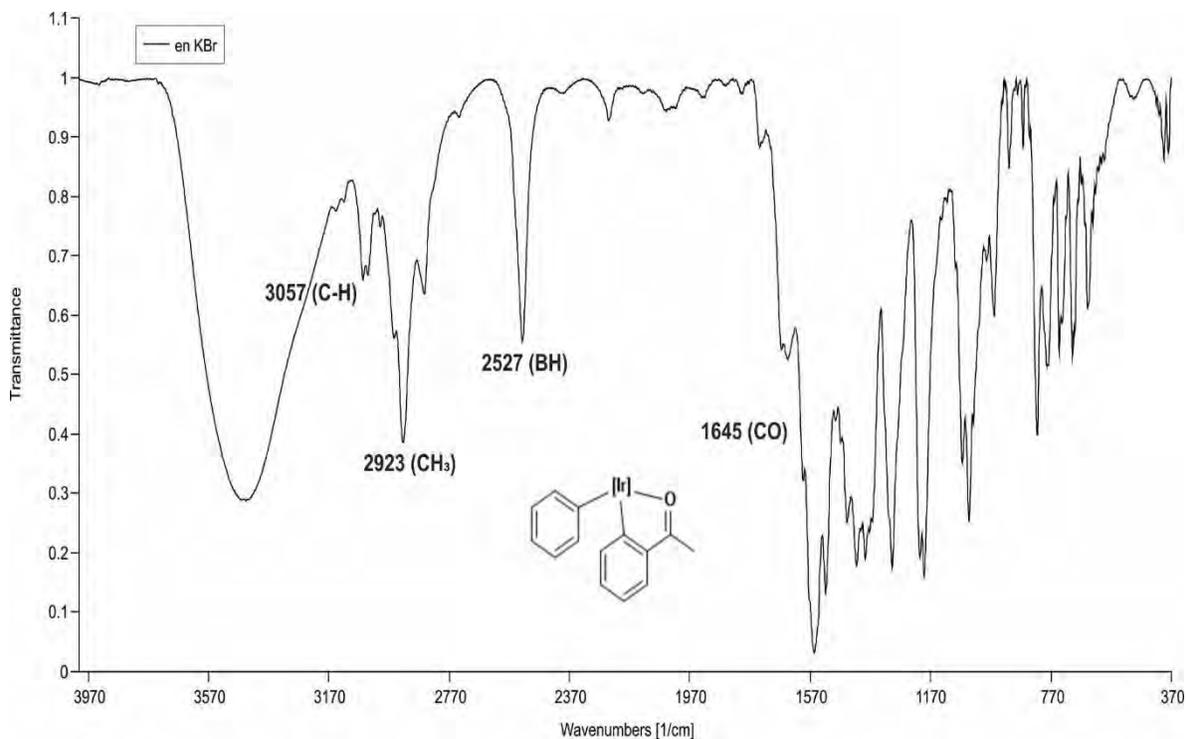


Figura 20. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**20**)

5.10 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**20**)

Los experimentos de RMN para el compuesto **20** se realizaron en CD_2Cl_2 , debido a la baja solubilidad de este compuesto en CDCl_3 .

En la figura 21 se muestra el espectro de RMN de ^1H en CD_2Cl_2 para el complejo **20**. Las señales con desplazamientos en 9.25, 8.61, 6.91 y 6.33 ppm se asignan a los protones aromáticos H-4 (d), H-6 (dd), H-5 (dd) y H-7 (d), respectivamente, y que corresponden a la activación en posición *orto* de la acetofenona. En 8.55 (dd), 7.28 (t), 6.86 (t), 6.66 (t) y 6.27

(d) se observan las señales de los protones aromáticos del grupo fenilo H-14, H-13, H-12, H-11 y H-10 proveniente de la activación del benceno como disolvente, mientras que en 1.39 ppm se observa la señal del grupo CH₃ unido a carbonilo.

Las señales características para el ligante Tp^{Me2} en 5.81, 5.69, 5.55 ppm como señales simples se asignan a los grupos C-H de los tres anillos de pirazol. A continuación, las señales que se observan en 2.53, 2.48, 2.44, 1.21, 1.08, 0.47 ppm se asignan a los correspondientes grupos metilo de pirazol.

5.11 Espectroscopía de RMN de ¹³C{¹H} del complejo [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)(CH₃COC₆H₄)](20)

En la figura 22 se muestra el espectro de RMN de ¹³C{¹H} en CD₂Cl₂ para el complejo **20**. En 209.7 ppm se encuentra la señal correspondiente al C-2 del grupo carbonilo de cetona. En 135.8 y 129.1 ppm se encuentran las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios unidos a Ir etiquetados como C-8 y C-9, respectivamente. Los desplazamientos correspondientes a los carbonos aromáticos de la acetofenona se observan en 136.8, 135.3, 125.3 ppm. En 140.8, 140.1, 125.0, 124.0, 121.0 ppm se observan las señales para los carbonos aromáticos de fenilo provenientes de la activación del disolvente (benceno), por último, la señal en 22.5 ppm se asigna al carbono CH₃ unido al grupo carbonilo.

Las señales características para los carbonos cuaternarios de pirazol del ligante trispirazolilborato se observan en 152.2-149.9 y 143.9-143.4 ppm respectivamente. Los desplazamientos químicos para los grupos C-H de pirazol se observan en 107.5, 106.7 y 106.3 ppm. Por último, en 16.4, 13.0, 12.3, 12.2, 11.9 y 10.4 ppm se observan las señales correspondientes a los CH₃ de pirazol.

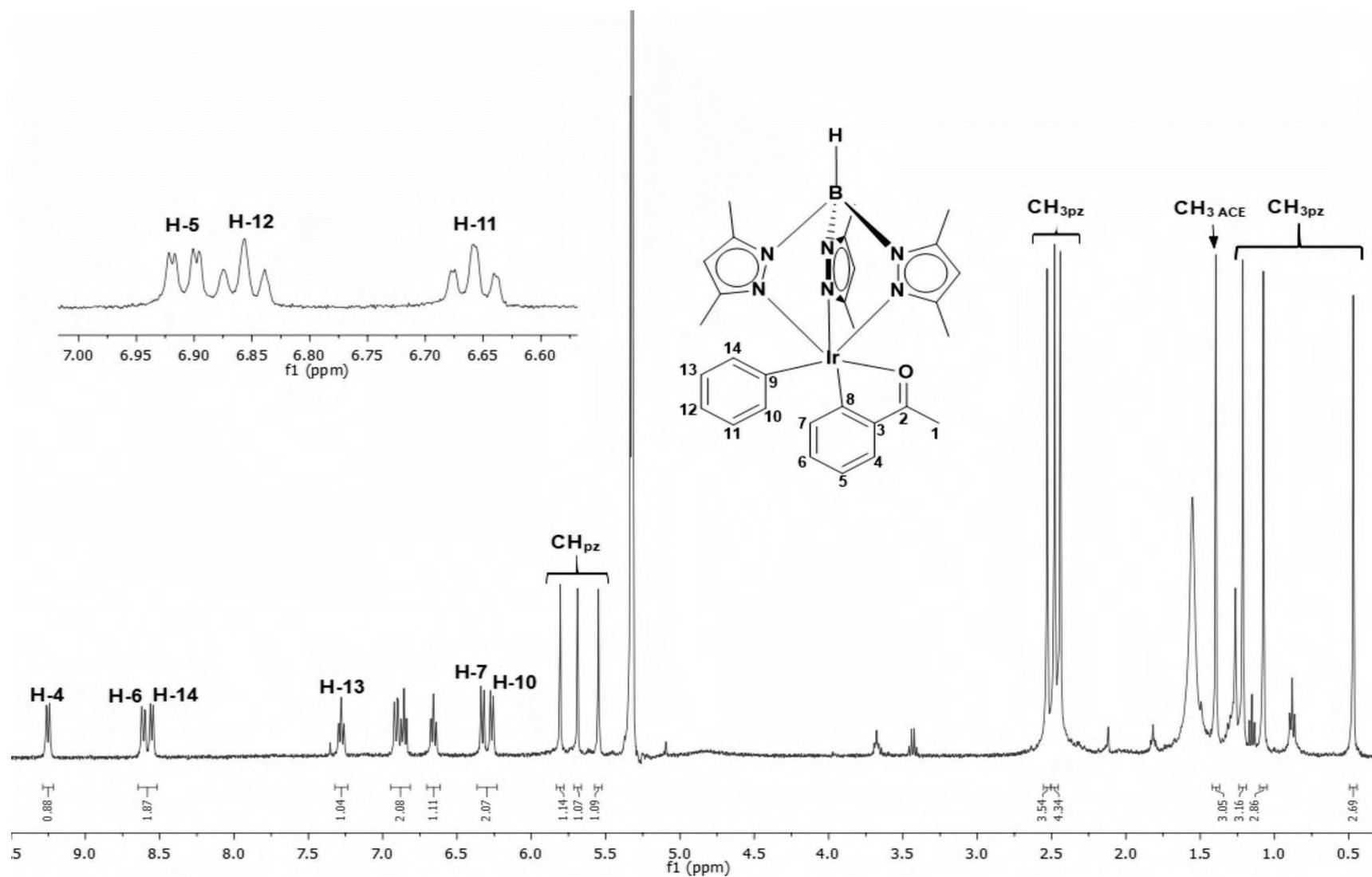


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**20**) en CD_2Cl_2 a 500 MHz.

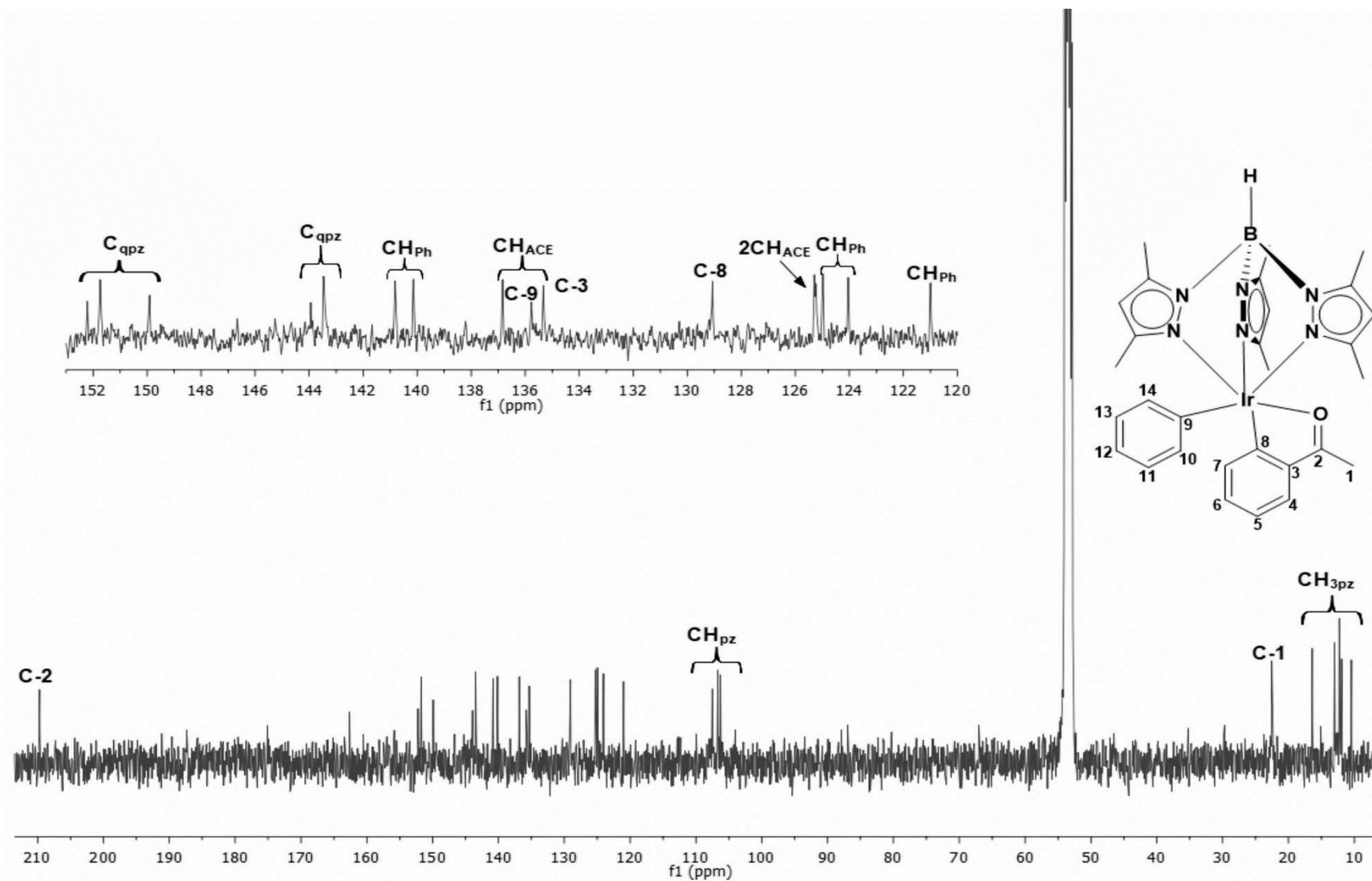


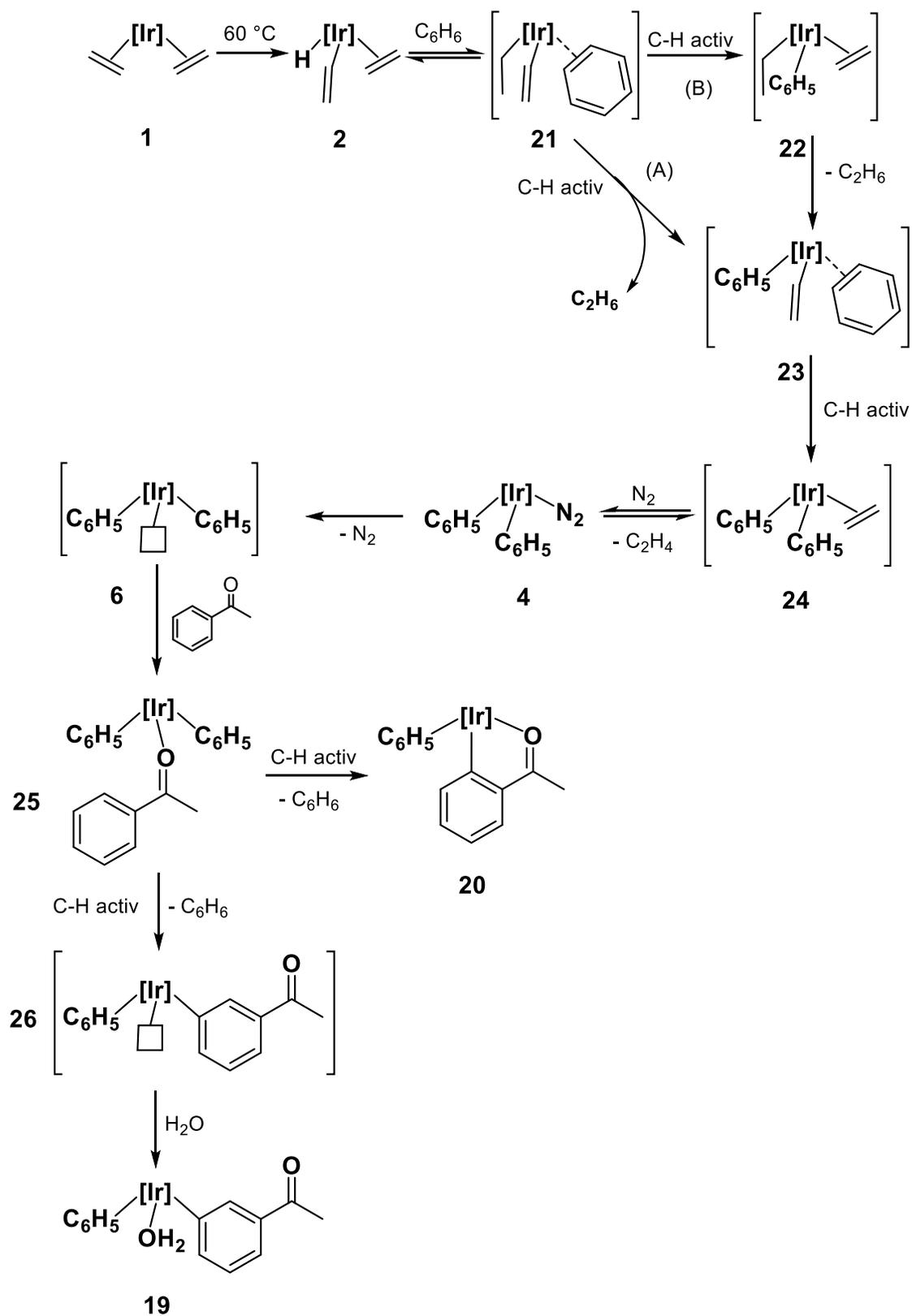
Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C para el complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4)]$ (**20**) en CD_2Cl_2 125 MHz.

5.12 Mecanismo probable para la formación de los complejos **19** y **20**

En el esquema 17 se muestra el posible mecanismo de reacción que puede explicar la formación de los complejos **19** y **20**, los cuales presentan activación de un enlace C-H de una molécula de benceno y de acetofenona en posición *orto* (**19**) y *meta* (**20**) de acuerdo con los estudios espectroscópicos.

A partir de la formación de la especie hidruro-vinilo [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{IrH}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$] (**2**), seguido de la migración del ligante hidruro hacia vinilo, se genera la especie activa de 16 e⁻ [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$] (**21**), la cual actúa como intermediario y favorece la activación de un enlace C-H de benceno. Posteriormente existen dos rutas alternas de reacción. En la primera ruta (**A**) se genera la migración de un H proveniente de la activación de benceno al átomo de carbono de etilo unido a Ir, liberando etano (C_2H_6), formando un aducto intermediario de benceno (**23**). La segunda ruta propuesta (**B**) es a partir de la migración del átomo de H al carbono α del grupo vinilo para obtener la especie etilo-fenilo (**22**), seguido de la eliminación de etano y la activación del grupo vinilo. Después se activa una segunda molécula de benceno, generando el intermediario (**24**). A partir de este intermediario y en presencia de nitrógeno se forma el complejo difenilo-dinitrógeno [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$], eliminándose una molécula de etileno.⁴

Una vez formado el complejo [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$] y por calentamiento se elimina la molécula de dinitrógeno, formando un intermediario de 16 e⁻ que a su vez coordina η^1 a la acetofenona a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo al centro metálico. Posteriormente para la formación del compuesto **20**, se lleva a cabo la activación del enlace C-H de la posición *orto* de la acetofenona, liberando una molécula de benceno. Por otro lado, para la formación del compuesto **19**, se parte de la especie reactiva (**25**) posterior activación del enlace C-H de la posición *meta* del anillo, generando un sitio vacante que, en presencia de humedad, es ocupado por una molécula de agua.



Esquema 17. Mecanismo⁴ propuesto para la obtención de los complejos **19** y **20**.

6. CONCLUSIONES

1. Se aislaron tres nuevos complejos organometálicos estables de Ir(III) a partir de la reacción de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ en presencia de acetofenona a 60 °C, utilizando benceno como disolvente.
2. Los complejos **19** y **20** provienen inicialmente de las activaciones C-H de una molécula de benceno que se utiliza como disolvente lo cual genera in situ un complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N})_2]$, con posterior reactividad de la acetofenona.
3. Los complejos **18** y **20** se propone que se forman a partir de la activación del enlace C-H de la posición *orto* al grupo funcional cetona en el anillo aromático de la acetofenona. La formación del compuesto **19** proviene de la activación C-H de la posición *meta* del anillo aromático de la cetona.
4. Con base en el estudio de RMN de ^1H , el complejo **19** muestra la coordinación de una molécula de agua que completa la vacante de coordinación y estabiliza así el centro metálico de Iridio.
5. De acuerdo con los estudios espectroscópicos se verifica que los tres complejos sintetizados son complejos de Ir(III), especies de 18 e⁻ de geometría octaédrica.

7. 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 ; éter etílico y 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 ventana de KBr

Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ y ^1H se obtuvieron en los equipos Varian de 400 MHz y Bruker de 400, 500 MHz (CITIUS-Sevilla) a temperatura ambiente utilizando como disolvente cloroformo, benceno y diclorometano 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 , $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -gated, HSQC y HMBC).

Compuesto [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] 1.



Síntesis

En un matraz Schlenk colocado en un baño de hielo, se suspendieron (1g, 0.0112 mol) de [Ir(μ-Cl)(coe)₂]₂ (coe = cicloocteno C₈H₁₄) en 30 mL de THF; a la mezcla de reacción se le burbujeó etileno hasta que la solución amarilla tomó una coloración transparente. Inmediatamente se añadieron 0.5 g (0.20 mol) de KTp^{Me2} (hidrotris(pirazolil)borato de potasio, HB((C₃H₃N₂)₃K)); concluida la adición se retiró del baño de hielo y se dejó en agitación por 5h. Se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se extrajo con una mezcla 1:1 cloruro de metileno (CH₂Cl₂)/éter, posteriormente se filtró y se concentró hasta la aparición de un sólido café.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido café.

Rendimiento: 16 mg, 70%

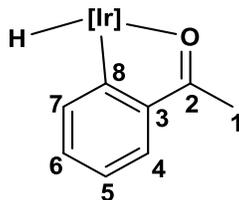
Fórmula Molecular: C₁₉H₃₀BIrN₆

Peso Molecular: 545.52 g/mol

IR (KBr) cm⁻¹: ν 2964 (CH, CH₃); 2522 (BH); 1547 (C=C)

RMN de ¹H (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 5.51 (s, 3H, 3CH_{pz}), 2.40 (s, 8H, 2C₂H₄), 2.39 (s, 9H, 3CH_{3pz}), 2.11 (s, 9H, 3CH_{3pz}).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) δ (ppm): 151.5, 143.4 (1:1, C-CH₃), 107.6 (CH_{pz}), 26.2 (C₂H₄. ¹J_{C-H} = 154 Hz), 14.7, 12.5 (1:1 CH_{3pz})

Compuesto [Tp^{Me2}IrH(CH₃COC₆H₄)] 18.**Síntesis**

En un matraz Schlenk se agregaron (200 mg, 0.36 mmol) del compuesto [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] con acetofenona (85 μ L, 0.73 mmol) en 2 mL de benceno, posteriormente la disolución se agitó durante 24 h a 60°C. Terminado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida. El sólido formado se purificó mediante cromatografía de sílica gel utilizando una mezcla de hexano/éter etílico como eluyente. El primer complejo es obtenido con una relación 98:2 de hexano/éter etílico.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido rojo.

Rendimiento: 24.3 mg, 14.2%

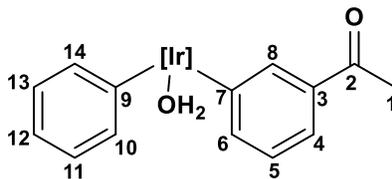
Fórmula Molecular: C₂₃H₃₀BIrN₆O

Peso Molecular: 609.5 g/mol

IR (KBr) cm⁻¹: ν 2963 (CH₃); 2529 (BH); 2141 (Ir-H); 1584 (CO) cm⁻¹.

RMN de ¹H (C₆D₆, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 7.82 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 1H) (**H4**), 7.32 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H) (**H7**), 6.93 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 1H) (**H5**), 6.82 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 1H) (**H6**), 5.77, 5.66, 5.42 (s, 1H cada **3CH_{pz}**), 2.70 (s, 3H **CH₃ACE**), 2.31, 2.26, 2.24, 2.21, 1.21 (s, **2:1:1:1:1 6 CH₃pz**), -22.00 (s, 1H).

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 25 °C, 100 MHz) δ (ppm): 173.5 (**C2**), 152.5, 151.6 (**Cq_{pz}**), 151.5 (**C3**), 147.4 (**C8**), 143.7, 143.1, 142.6 (**Cq_{pz}**), 138.6 (¹J_{C-H} = 159.1 Hz, **C4**), 133.4 (¹J_{C-H} = 155.1 Hz, **C5**), 131.4 (¹J_{C-H} = 154.9 Hz, **C6**), 119.2 (¹J_{C-H} = 160.4 Hz, **C7**), 107.1, 106.7, 106.1 (¹J_{C-H} = 172.5 Hz, **CH_{pz}**), 21.5 (¹J_{C-H} = 128.1 Hz, **C1**), 16.8, 14.8, 13.1, 12.4, 11.6 (¹J_{C-H} = 127.8 Hz, **CH₃pz**).

Compuesto [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)(OH₂)(CH₃COC₆H₄)] 19.**Síntesis**

Segundo compuesto obtenido por separación en columna cromatográfica soportada con sílica gel de la reacción del compuesto Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂ con la acetofenona, utilizando una mezcla de hexano/éter etílico en proporción 96:4 como eluyente.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido naranja.

Rendimiento: 14.9 mg, 8.7%

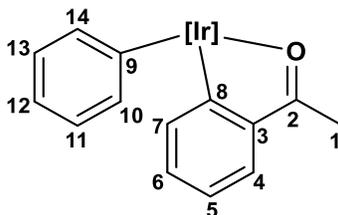
Fórmula Molecular: C₂₉H₃₆BIrN₆O₂

Peso Molecular: 703.6 g/mol

IR (KBr) cm⁻¹: ν 3466 (H₂O); 3057, 2925 (CH, CH₃); 2524 (BH); 1652 (CO) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz) δ (ppm): 10.15 (s, 1H) (**H-8**), 8.91 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 1H) (**H-14**), 7.59 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 1H) (**H-12**), 7.26 (d, ³J_{H-H} = 5.7 Hz, 1H) (**H-6**), 6.91 (t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 1H) (**H-13**), 6.78 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 1H) (**H-4**), 6.72 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 1H) (**H-11**), 6.64 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 1H) (**H-5**), 6.29 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H) (**H-10**), 5.81, 5.76, 5.53 (s, 1H cada **3**, CH_{pz}), 2.55, 2.53, 2.47 (s, **1:1:1 3** CH_{3pz}), 1.71 (s, 3H, CH_{3ACE}), 1.57 (H₂O), 1.34, 1.31, 0.45 (s, **1:1:1 3**CH_{3pz}).

RMN de ¹³C{¹H} (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz) δ (ppm): 212.2 (**C-2**), 152.8, 152.0, 150.1 (C_q_{pz}), 149.0 (¹J_{C-H} = 157.3 Hz, **C-4**), 143.7, 143.3, 143.2 (C_q_{pz}), 140.6 (¹J_{C-H} = 154.9 Hz, **C-10**), 140.0 (**C-7**), 137.0 (¹J_{C-H} = 158.6 Hz, **C-8**), 134.8 (**C-9**), 134.8 (¹J_{C-H} = 153.4 Hz, **C-14**), 132.1 (**C-3**), 125.9 (¹J_{C-H} = 154.0 Hz, **C-12**), 125.6 (¹J_{C-H} = 155.3 Hz, **C-11**), 125.1 (¹J_{C-H} = 158.0 Hz, **C5**), 122.8 (¹J_{C-H} = 156.3 Hz, **C-6**), 121.3 (¹J_{C-H} = 158.0 Hz, **C-13**), 107.9, 106.8, 106.4 (¹J_{C-H} = 172.8 Hz, **C-H_{pz}**), 23.7 (¹J_{C-H} = 128.6 Hz, **C1**), 17.0, 13.5, 13.02, 12.8, 12.8, 11.5 (¹J_{C-H} = 128.3Hz), **CH_{3pz}**).

Compuesto [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)(CH₃COC₆H₄)] 20.**Síntesis**

Tercer compuesto obtenido por separación en columna cromatográfica soportada con sílica gel de la reacción del compuesto Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂ con acetofenona, utilizando una mezcla de hexano/éter etílico en proporción 80:20 como eluyente.

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo oscuro.

Rendimiento: 35.8 mg, 21.0%

Fórmula Molecular: C₂₉H₃₄BIrN₆O

Peso Molecular: 685.6 g/mol

IR (KBr) cm⁻¹: ν 3057, 2923 (CH, CH₃); 2527 (BH); 1645 (CO) cm⁻¹.

RMN de ¹H (CD₂Cl₂, 25 °C, 500 MHz) δ (ppm): 9.25 (d, ³J_{H-H} = 8.6 Hz, 1H) (**H-4**), 8.61 (dd, ³J_{H-H} = 8.6, ³J_{H-H} = 2.3 Hz, 1H) (**H-6**), 8.55 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 1H) (**H-14**), 7.28 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 1H) (**H-13**), 6.91 (dd, ³J_{H-H} = 8.4, ³J_{H-H} = 2.3 Hz, 1H) (**H-5**), 6.86 (t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 1H) (**H-12**), 6.66 (t, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 1H) (**H-11**), 6.33 (d, ³J_{H-H} = 8.8 Hz, 1H) (**H-7**), 6.27 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 1H) (**H-10**), 5.81, 5.69, 5.55 (s, 1H cada, **3 CH_{pz}**), 2.53, 2.48, 2.44 (s, **1:1:1 3 CH_{3pz}**), 1.39 (s, 3H, **CH_{3ACE}**), 1.21, 1.08, 0.47 (s, **1:1:1 3 CH_{3pz}**).

RMN de ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 25 °C, 125 MHz) δ (ppm): 209.7 (**C-2**), 152.2, 151.7, 149.9(**C_{qpz}**), 143.9, 143.5 (**C_{qpz}**), 140.8, 140.1 (**CH_{Ph}**), 136.8 (**CH_{ACE}**), 135.8 (**C-9**), 135.3 (**CH_{ACE}**, **C-3**), 129.1 (**C-8**), 125.3 (**2CH_{ACE}**), 125.0, 124.0, 121.0 (**CH_{Ph}**), 107.5, 106.7, 106.3 (**CH_{pz}**), 22.5 (**C-1**), 16.4, 13.0, 12.3, 12.2, 11.9, 10.4 (**CH_{3pz}**).

8. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.* 1997, 97, 2879-2932.
Kuhl, N.; Hopkinson, M.N.; Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 10236-10254.
- 2) Godula, K.; Sames, D. *Science.* 2006, 312, 67-72
- 3) McKeown, B. A.; Lee, J. P.; Mei, J.; Cundari, T. R.; Gunnoe, T. B. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 2296-2311.
- 4) Gutiérrez Puebla, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 2225-2236.
- 5) Gutiérrez Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 248-249.
- 6) Carmona, E.; Paneque, M.; Santos, L. L.; Salazar, V. *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1729-1735.
- 7) Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P.J.; Ruíz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* 1997, 3, 860-873.
- 8) Wade, L. (2012). *Química orgánica*. Séptima Edición. México: Pearson Educación, p.808.
- 9) Solomons, G. T. W. (1999). *Química orgánica*. Segunda Edición. México. Editorial Limusa, p. 878
- 10) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 1842-1844.
- 11) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* 1993, 93, 943-980.
- 12) Trofimenko, S. *Chem Rev.* 1972, 72, 497-509.
- 13) Trofimenko, S. *Progress Inorg. Chem.* 1986, 34, 115-210.
- 14) Pettinari, C. *La Chimica e l' Industria*, 2004, 86, 94-100
- 15) Trofimenko, S. (1999). *Scorpionates: The Coordination Chemistry Of Polypyrazolylborate Ligands*. Imperial College Press, p. 155-156.
- 16) Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M.C.; Poveda, M.L.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 791-792.
- 17) Alvarez. E.; Paneque, M.; Petronilho, A.G.; Poveda, M.L; Santos L.L.; Carmona, E.; Mereiter. K. *Organometallics.* 2007, 26, 1231-1240.

- 18) Padilla, R.; Salavar, V.; Paneque, M.; Alvarado-Rodriguez, J.G.; Tamariz, J.; Pachecho-Cuevas, H.; Vaittier, F. *Organometallics* 2010, 29, 2835–2838.
- 19) Dong, G. *Synlett*. 2013, 25, 1-5.
- 20) Huang, Z.; Lim, H. N.; Mo, F.; Young, M. C.; Dong, G. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 7764-7786.
- 21) Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. *Nature*. 1993, 366, 529-531.
- 22) Tsuchikama, K.; Kasagawa, M.; Hashimoto, Y.-K.; Endo, K.; Shibata, T. *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693, 3939-3942.
- 23) Schröder, N.; Wencel-Delord, J.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 8298-2322.
- 24) Sun, X.; Shan, G.; Sun, Y.; Rao, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 4440-4444
- 25) Lauranc, C.; Gal, J.-F. (2010). *Lewis Basicity and Affinity Scales: Data and Measurement*, Weinheim, Wiley-VCH.
- 26) Brookhart, M.; Lenges, C.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 6616-6623.
- 27) Goldman, A. S.; Zhang, X.; Kanzelberger, M.; Emge, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 13192-13193.
- 28) Alós, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Puylaert, P. *Organometallics*, 2015, 34, 4908-4921.
- 29) *Tesis Doctoral*. Verónica Salazar. Universidad de Sevilla, España, 1999.
- 30) Crabtree, R. (2005). *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals*. Cuarta Edición. Estados Unidos de América. John Wiley & Sons, p. 280