



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

Síntesis de complejos organometálicos de Ru, Rh e Ir que incorporan ligantes hemilábiles tipo CNC y NHC e inertes tipo Tp^{Me_2} y acac. Reactividad en hidrogenación e hidrosilación.

T E S I S

Que para obtener el grado de
DOCTOR EN QUÍMICA

Presenta

M. en Q. JUDITH PILAR MORALES CERÓN

Directores: Dra. Verónica Salazar Pereda
Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Asesor externo: Dr. Andrés Luis Suárez Escobar

Mineral de la Reforma, Hgo.

2015

CONTENIDO

Resumen.	IV
Abstract.	VI
Resumen gráfico.	VIII
Abreviaturas y símbolos.	XI
Parte I. Síntesis y reactividad de complejos de Ru, Rh e Ir que incorporan ligantes CNC y NHC derivados de piridina.	1
I.1. Introducción.	2
I.2. Generalidades.	4
I.2.1. Ligantes hemilábiles en complejos de metales de transición.	4
I.2.2. Aplicaciones de los complejos organometálicos en catálisis.	5
I.3. Antecedentes.	8
I.3.1. Complejos organometálicos de rutenio derivados de ligantes hemilábiles tipo pinza CNC. Aplicación en hidrogenación de enlaces N=C.	8
I.3.2. Complejos de rodio e iridio que incorporan ligantes hemilábiles NHC. Aplicación en hidrosilación de alquinos terminales.	13
I.4. Objetivos.	22
I.5. Resultados y discusión de los complejos de rutenio [Ru(R-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Cl]. Reactividad en hidrogenación de enlaces N=C.	23
I.5.1. Síntesis de los complejos [Ru(R-Im ₂ Py)HCO(PPh ₃)] [Cl].	23
I.5.2. Caracterización de los complejos [Ru(R-Im ₂ Py)HCO(PPh ₃)] [Cl].	23
I.5.3. Actividad del complejo 1b-Cl en hidrogenación catalítica de iminas.	24
I.5.4. Reacciones estequiométricas de los complejos tipo [Ru(R-Im ₂ Py)HCO(PPh ₃)] [Cl].	26
I.5.5. Cálculos DFT para la hidrogenación de iminas en presencia de complejos Ru-CNC.	28
I.5.6. Actividad del complejo 1b-Cl en hidrogenación catalítica de N-heterociclos.	32
I.6. Conclusiones.	35
I.7. Objetivos.	37

I.8. Resultados y discusión de los complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)][BF₄].	
Reactividad en hidrosilación de alquinos terminales.	38
I.8.1. Síntesis de los ligantes derivados de las sales de imidazolio [R-MesImPy][X].	38
I.8.2. Caracterización espectroscópica de los ligantes derivados de las sales de imidazolio [R-MesImPy][X].	38
I.8.3. Síntesis de los carbenos de plata [Ag(R-MesImPy)][X].	42
I.8.4. Caracterización de los carbenos de plata [Ag(R-MesImPy)][X].	42
I.8.5. Síntesis de los complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF ₄].	46
I.8.6. Caracterización de los complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF ₄].	46
I.8.7. Síntesis del complejo de rodio [Rh(Ph-MesImPy)(nbd)][BF ₄].	51
I.8.8. Caracterización del complejo de rodio [Rh(Ph-MesImPy)(nbd)][BF ₄].	52
I.8.9. Interacciones en solución de los complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF ₄] y [Rh(R-MesImPy)(nbd)][BF ₄].	53
I.8.10. Reactividad de los complejos de rodio tipo [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF ₄] y [Rh(R-MesImPy)(nbd)][BF ₄] en la hidrosilación catalítica de alquinos.	55
I.8.11. Cinética de reacción de la hidrosilación catalítica de alquinos en presencia de complejos de Rh que incorporan ligantes hemilábiles NHC.	61
I.8.12. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrosilación de alquinos catalizada por complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF ₄].	64
I.8.13. Reactividad del complejo de rodio 12c-BF₄ en la hidrosilación catalítica de alquinos en medio acuoso.	65
I.9. Resultados y discusión de los complejos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF₄].	67
I.9.1. Síntesis de los complejos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF ₄].	67
I.9.2. Reactividad de los complejos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF ₄] en la hidrosilación catalítica de alquinos.	73
I.10. Conclusiones.	75
I.11. Parte experimental.	77
I.12. Bibliografía.	104
Parte II. Síntesis de complejos de Ir que incorporan ligantes Tp^{Me2} y acac.	109
II.1. Introducción.	110

II.2. Generalidades.	112
II.2.1. Ligantes tipo Tp^{Me_2} y sus características.	112
II.2.2. Ligantes tipo acetilacetionato y sus características.	113
II.3. Antecedentes.	115
II.3.1. Reactividad de complejos de Ir que incorporan ligantes Tp^{Me_2} .	115
II.3.2. Reactividad de complejos metálicos que incorporan ligantes acetilacetionato (acac).	117
II.4. Objetivos.	120
II.5. Resultados y discusión de complejos de iridio tipo $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})\text{R}]$.	121
II.5.1. Síntesis de los complejos de iridio $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})\text{R}]$.	121
II.5.2. Caracterización de los complejos de iridio $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})\text{R}]$.	122
II.5.3. Cálculos DFT para la formación de complejos de iridio que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y acac.	132
II.6. Conclusiones.	135
II.7. Parte experimental.	136
II.8. Bibliografía.	141
 Apéndice A.	 143

Resumen.

En el presente trabajo se reporta la síntesis y caracterización estructural de complejos de rutenio, rodio e iridio que contienen ligantes tipo carbeno CNC y NHC derivados de piridina, así como su reactividad en diversos procesos de importancia en síntesis orgánica. Se reporta también la síntesis y caracterización estructural de complejos de iridio con ligantes Tp^{Me_2} y acetilcetonato (acac) como posibles intermediarios en reacciones orgánicas catalizadas por metales.

En la primera parte de este trabajo se presenta la síntesis de complejos catiónicos de rutenio del tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)]^+[\text{Cl}]^-$ (R= isopropil, **a**; hexilo, **b**) **1a-Cl** y **1b-Cl**, sintetizados a partir del carbeno de plata correspondiente $[\text{Ag}(\text{R-Im}_2\text{Py})]^+[\text{Cl}]^-$ (R- Im_2Py = 2,6-bis(3-R-imidazol-il)metilpiridina, R = isopropilo ó hexilo) y el precursor de rutenio $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Estos complejos se evaluaron como compuestos activos en la hidrogenación catalítica de iminas. Adicionalmente, se realizaron diversas reacciones equimolares del complejo **1a-Cl** con $^t\text{BuOK}$ generando los compuestos **2a** y **3a**. Los cálculos DFT realizados permitieron proponer un mecanismo de reacción para la hidrogenación de iminas en presencia de complejos de rutenio tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)]^+[\text{Cl}]^-$. Por otro lado, se presenta la evaluación del complejo **1b-Cl** como compuesto activo en la hidrogenación catalítica de *N*-heterociclos.

Como parte del estudio de complejos organometálicos que incorporan ligantes hemilábiles, se reporta la síntesis de sales de imidazolio 2-aryl-6-{(2, 4, 6 trimetilfenilimidazol-1-il)metil}piridina de fórmula general $[\text{R-MesImPy}]^+[\text{X}]^-$ (R= H, **a**; Ph, **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; X = Cl ó Br) **4a-Cl**, **10b-Br** y **10c-Br**; en presencia de $[\text{Ag}_2\text{O}]$, estas sales de imidazolio forman los correspondientes carbenos de plata $[\text{Ag}(\text{R-MesImPy})]^+[\text{X}]^-$ (R-MesImPy = 2-R-6-(mesitilimidazol-il)metilpiridina; R= H, **a**; Ph, **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; X = Cl ó Br) **5a-AgCl**, **11b-AgBr** y **11c-AgBr**. En presencia de los precursores de rodio $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ y $[\text{Rh}(\text{nbd})_2][\text{BF}_4]$, los carbenos de plata correspondientes forman los complejos de rodio $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{cod})]^+[\text{BF}_4]^-$ (R= H, **a**; Ph, **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; cod = ciclooctadieno) **6a-BF₄**, **12b-BF₄** y **12c-BF₄** respectivamente, y $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{nbd})]^+[\text{BF}_4]^-$ (R= Ph, **b**; nbd = norbornadieno) **13b-**

BF₄. Los complejos catiónicos de Rh que incorporan ligantes NHC fueron probados como catalizadores en la hidrosilación de alquinos terminales; los estudios cinéticos realizados fueron encaminados a la elucidación del mecanismo de reacción para este proceso. Adicionalmente, se reporta la síntesis de los complejos catiónicos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF₄] (R= H, **a**; Ph, **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; cod = ciclooctadieno) **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** a partir del carbeno de plata correspondiente en presencia del precursor de iridio [Ir(cod)Cl]₂, posterior tratamiento con Ag[BF₄] y 1,5 ciclooctadieno generando los compuestos esperados que posteriormente fueron probados como complejos activos en la hidrosilación catalítica de alquinos terminales.

En la segunda parte de este trabajo, se presenta la síntesis de complejos de iridio que incorporan ligantes *tris*(pirazolil)borato (Tp^{Me₂}) y acetilacetato (acac) del tipo [IrTp^{Me₂}(acac)R] (R = C₂H₅, H ó C₇H₉O₃) **22**, **23** y **24**, a partir de la reacción del complejo de [IrTp^{Me₂}(C₂H₄)₂] con 2,4-pentanodiona. Los cálculos DFT realizados permitieron proponer un mecanismo para la formación de estos compuestos, los cuales son intermediarios útiles en diversas reacciones catalizadas por metales.

Abstract.

In this work, the synthesis and structural characterization of ruthenium, rhodium and iridium complexes containing CNC and NHC carbene ligands and their reactivity in various processes of significant importance in organic synthesis are reported. Additionally, the synthesis and structural characterization of iridium complexes incorporating *tris*(pyrazolyl)borate (Tp^{Me_2}) and acetylacetonate (acac) ligands as intermediaries in metal-catalyzed organic reactions are also reported.

In the first part of this work, the synthesis of cationic ruthenium complexes of the type $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (R= isopropyl, **a**; hexyl **b**) **1a-Cl** and **1b-Cl** is presented, they were synthesized from the corresponding silver carbenes $[\text{Ag}(\text{R-Im}_2\text{Py})][\text{Cl}]$ (R-Im₂Py = 2,6-bis(3-R-imidazolyl)methylpyridine, R = isopropyl or hexyl) and the ruthenium precursor $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{PPh}_3]_3$. These complexes were evaluated as active complexes in the catalytic hydrogenation of imines. Additionally, equimolar reactions of **1a-Cl** complex with ^tBuOK generating compounds **2a** and **3a** were performed. DFT calculations were carried out to propose a reaction mechanism for the hydrogenation of imines in the presence of ruthenium complexes $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$. Furthermore, evaluation of **1b-Cl** complex as active compound in the catalytic hydrogenation of *N*-heterocycles is presented.

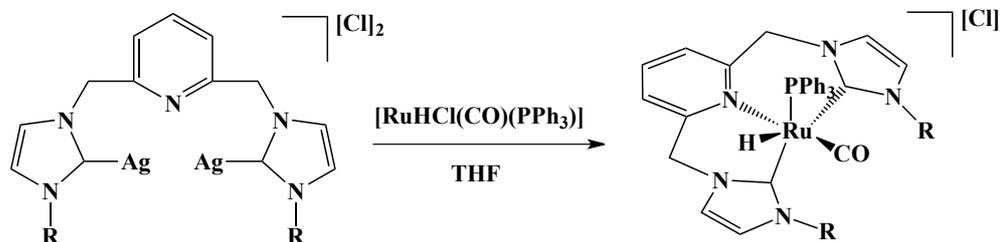
As part of the study of organometallic complexes incorporating hemilabile ligands, the synthesis of imidazolium salts of 2-aryl-6[(mesityl-imidazol-1-yl)methyl]pyridine of general formula $[\text{R-MesImPy}][\text{X}]$ (R = H, **a**; Ph, **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; X = Cl or Br) **4a-Cl**, **10b-Br** and **10c-Br** is reported; these salts in the presence of $[\text{Ag}_2\text{O}]$ generate the corresponding imidazole silver carbenes $[\text{Ag}(\text{R-MesImPy})][\text{X}]$ (R-MesImPy = 2-R-6-(mesitylimidazol-yl)methyl pyridine; R = H, **a**; Ph, **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; X = Cl or Br) **5a-AgCl**, **11b-AgBr** and **11c-AgBr**. In the presence of the rhodium precursors $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ and $[\text{Rh}(\text{nbd})_2][\text{BF}_4]$, the corresponding silver carbene complexes generate rhodium complexes $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{cod})][\text{BF}_4]$ (R = H, **a**; Ph, **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; cod = cyclooctadiene) **6a-BF₄**, **12b-BF₄** and **12c-BF₄**, and $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{nbd})][\text{BF}_4]$ (R = Ph, nbd = norbornadiene) **13b-BF₄**. Rhodium cationic

complexes incorporating NHC ligands were tested as catalysts in the hydrosilylation of terminal alkynes; kinetic studies were carried out to elucidate the reaction mechanism for this process. Additionally, the cationic iridium complexes $[\text{Ir}(\text{R-MesImPy})(\text{cod})][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{H}$, **a**; Ph , **b**; 2,6-(OMe)-Ph, **c**; cod = cyclooctadiene) **14a-BF₄**, **15b-BF₄** and **16c-BF₄** were prepared from the corresponding silver carbene precursor in the presence of the iridium precursor $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ and subsequent treatment with $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ and 1,5-cyclooctadiene, yielding expected compounds that were subsequently tested as active complexes in the catalytic hydrosilylation of terminal alkynes.

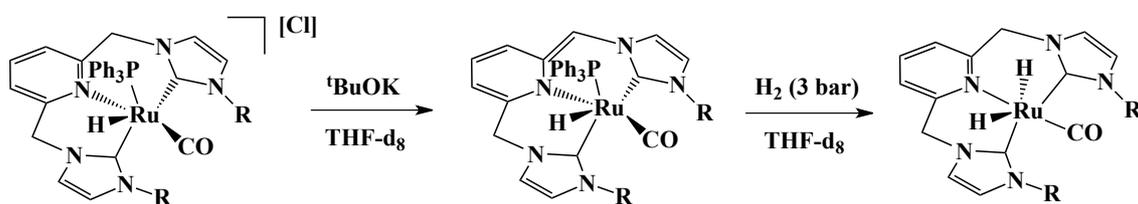
In the second part of this work, the synthesis of iridium complexes that incorporate *tris*(pyrazolyl)borate (Tp^{Me_2}) and acetylacetonate (acac) ligands of the type $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})\text{R}]$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, H or $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3$) **22**, **23** and **24**, from the reaction of iridium complex $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ with 2,4-pentanedione is reported. The DFT calculations allowed proposing a mechanism for the formation of these compounds, which are useful intermediates in different reactions catalyzed by metals.

Resumen gráfico.

Sección I.5.



Compuesto
R= isopropilo 1a-Cl
R= hexilo 1b-Cl



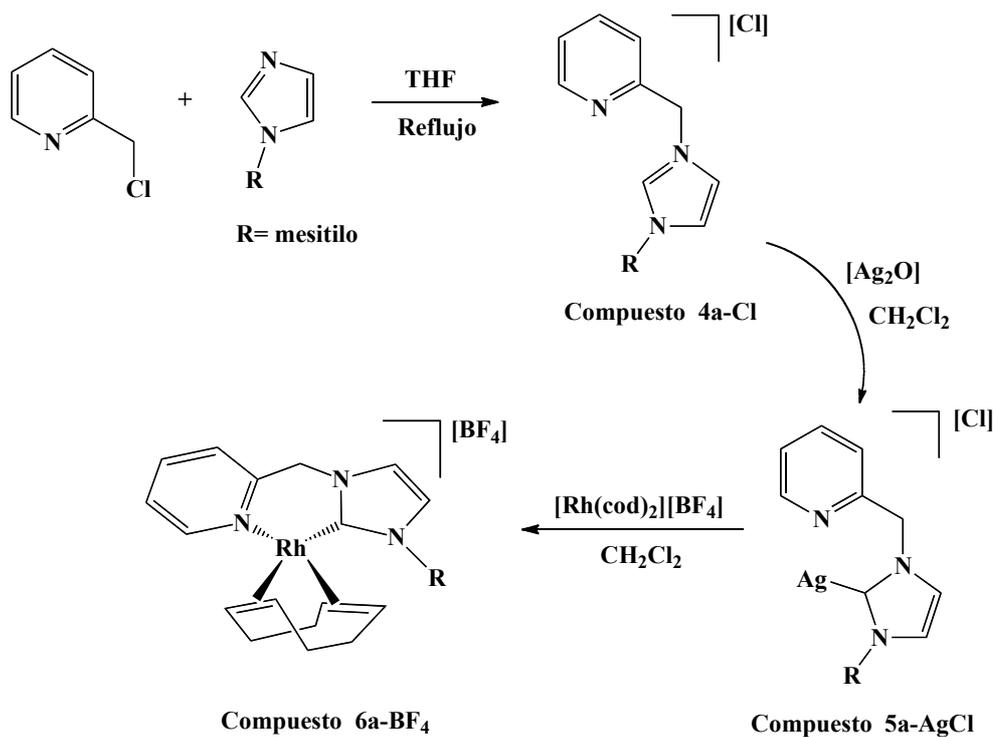
Compuesto 1a-Cl

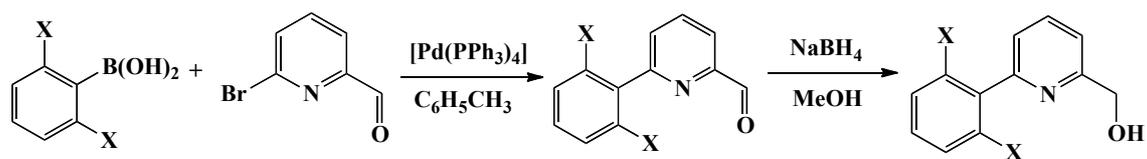
Compuesto 2a

Compuesto 3a

R= isopropilo

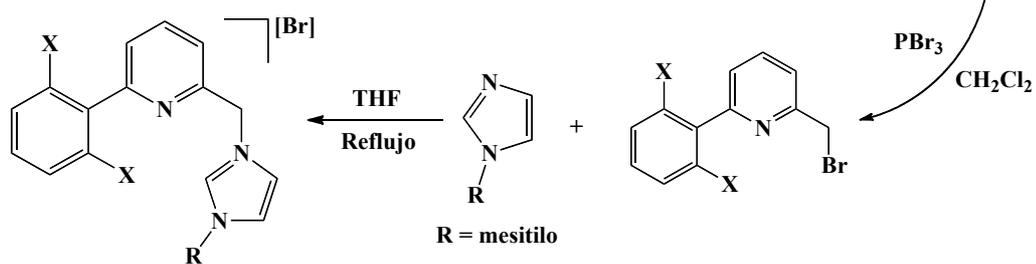
Sección I.8.





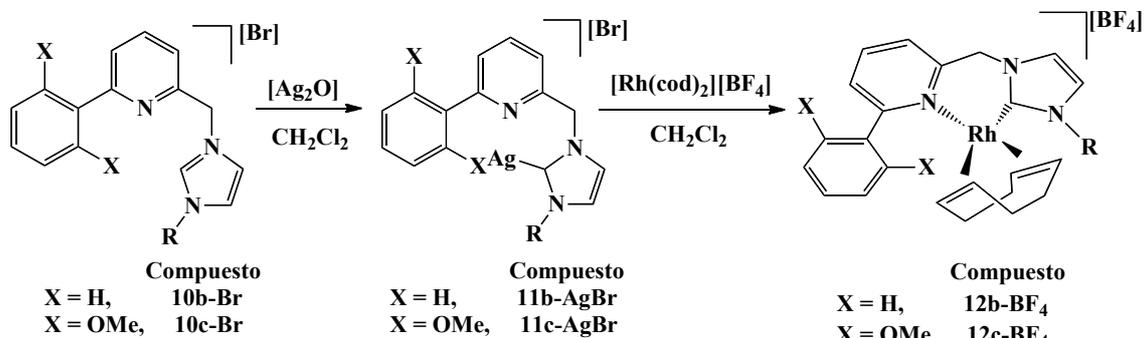
Compuesto
 $\text{X} = \text{H},$ 7b
 $\text{X} = \text{OMe},$ 7c

Compuesto
 $\text{X} = \text{H},$ 8b
 $\text{X} = \text{OMe},$ 8c



Compuesto
 $\text{X} = \text{H},$ 10b-Br
 $\text{X} = \text{OMe},$ 10c-Br

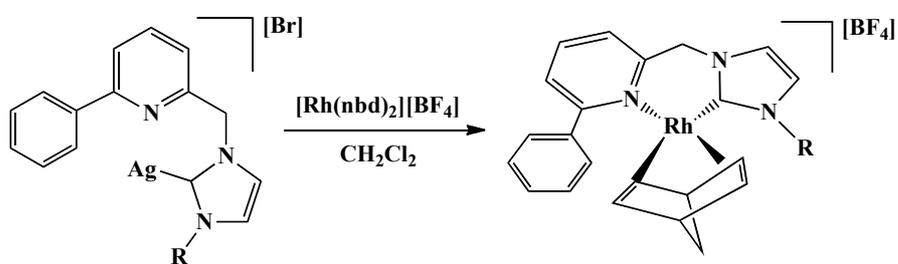
Compuesto
 $\text{X} = \text{H},$ 9b
 $\text{X} = \text{OMe},$ 9c



Compuesto
 $\text{X} = \text{H},$ 10b-Br
 $\text{X} = \text{OMe},$ 10c-Br

Compuesto
 $\text{X} = \text{H},$ 11b-AgBr
 $\text{X} = \text{OMe},$ 11c-AgBr

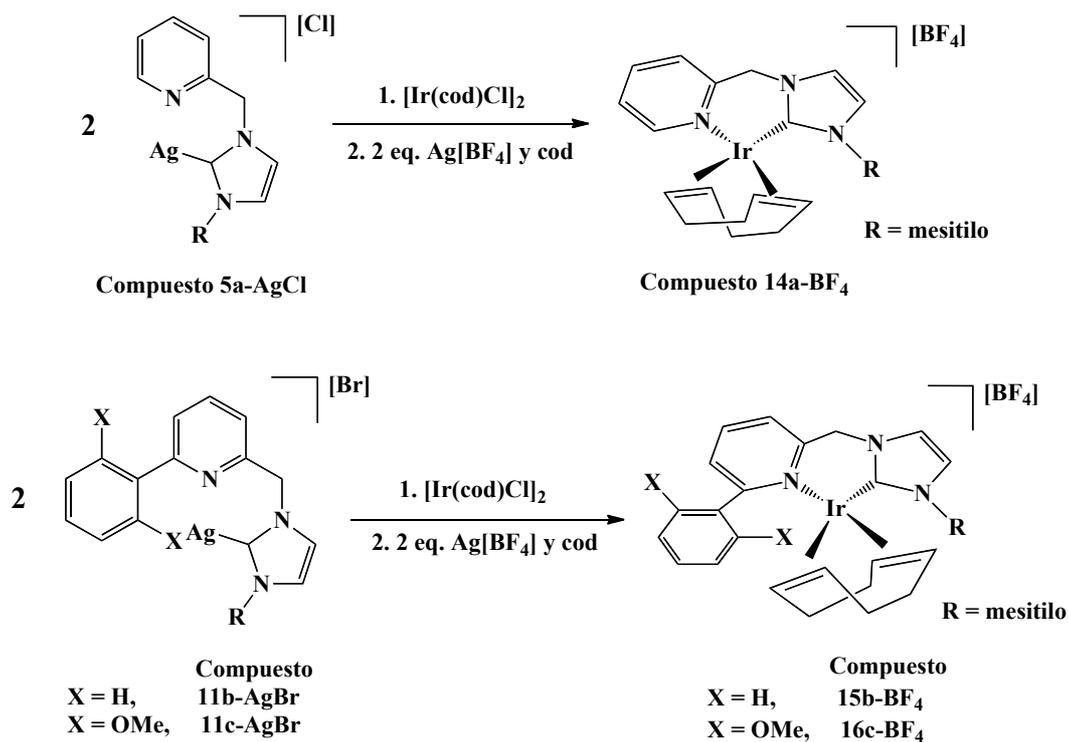
Compuesto
 $\text{X} = \text{H},$ 12b-BF₄
 $\text{X} = \text{OMe},$ 12c-BF₄



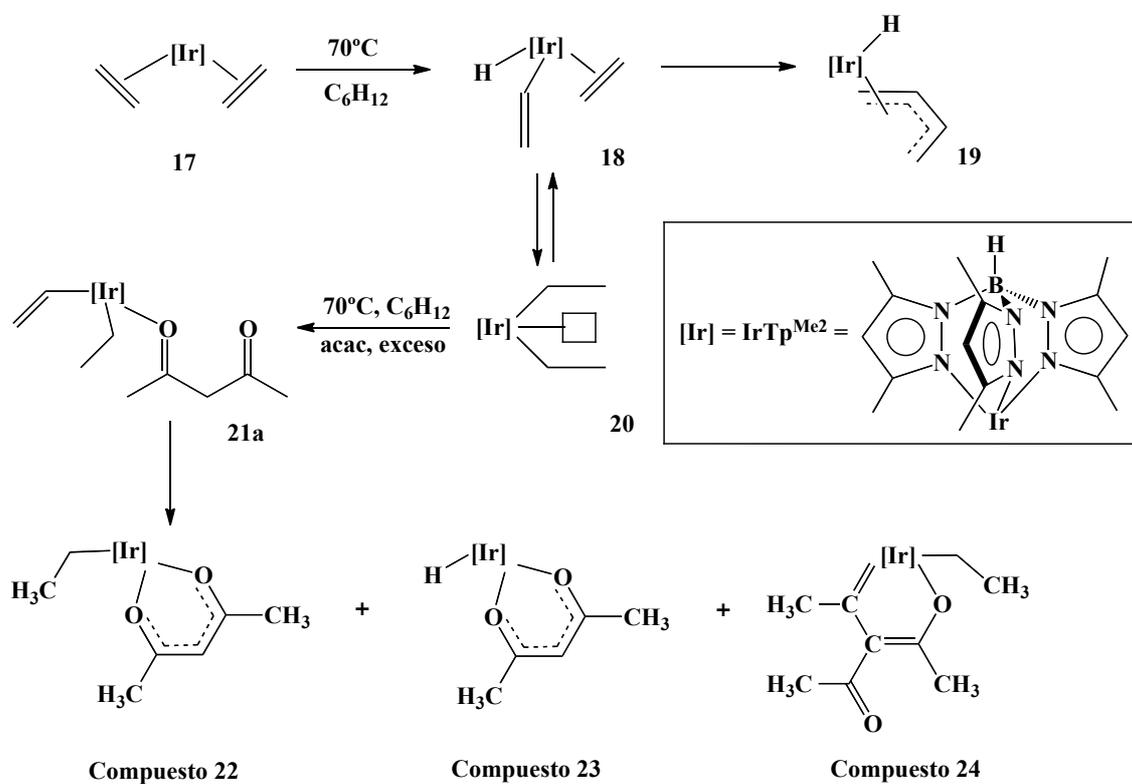
Compuesto 11b-AgBr

Compuesto 13b-BF₄

Sección I.9.



Sección II.5.



Abreviaturas y símbolos.

Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
acac	Ligante acetilacetato
acpa	Del inglés β -cetoimina alicíclica
°C	Grado Celsius
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
CNC	Ligante de tipo pinza, con dos átomos de carbono y un átomo de nitrógeno derivado de piridina
CNN	Ligante de tipo pinza, con dos átomos de nitrógeno y un átomo de carbono derivado de piridina
cod	Ciclooctadieno
Cp	Ligante ciclopentadienilo
d	Señal doble (RMN)
dd	Señal doble de dobles (RMN)
DFT	Del inglés Density Functional Theory
ΔG	Cambio en la energía libre de Gibbs
ΔE_{act}	Energía de activación.
<i>h</i>	Señal héptuple (RMN)
HETCOR	Del inglés Heteronuclear Correlation
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Del inglés Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
K	Kelvin
kcal	Kilocaloría
L	Ligante
LED	Del inglés light-emitting diode
M	Señal múltiple (RMN)
MesIm	Mesitol-1H-imidazol
MHz	Megahertz
MOCVD	Del inglés Metal Organic Chemical Vapor Deposition

nbd	Norbornadieno
NHC	Ligante carbeno <i>N</i> -heterocíclico
ORTEP	Del inglés Oak Ridge Thermal Ellipsoids Plot
Ph	Grupo fenilo
PNP	Ligante de tipo pinza, con dos átomos de fósforo y un átomo de nitrógeno
PNN	Ligante de tipo pinza, con dos átomos de nitrógeno y un átomo de fosforo
ppm	Partes por millón
P _z	Grupo pirazol
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ¹³ C { ¹ H}	Resonancia magnética nuclear de ¹³ C desacoplado de protón
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
Py	Grupo piridina
s	Señal simple (RMN)
sa	Señal simple ancha (RMN)
t	Señal triple (RMN)
THF	Tetrahidrofurano
Tp ^{Me2}	Ligante <i>tris</i> (pirazolil)borato

Parte I.
Síntesis y reactividad de complejos de Ru,
Rh e Ir que incorporan ligantes CNC y NHC
derivados de piridina.

I.1. Introducción.

En los últimos años, los efectos cooperativos entre las propiedades de un metal y las de un derivado orgánico a ser empleado como ligante, han jugado un papel muy importante en química organometálica y en el desarrollo de catalizadores homogéneos^[1, 2]. Particularmente, los complejos metálicos que incorporan ligantes tridentados neutros PNP y PNN basados en la combinación de fragmentos picolilo y fosfanos voluminosos ricos en electrones conforman una clase prominente de derivados, debido a su capacidad para activar el enlace de la molécula H₂ y enlaces C-X (X = H, OH, OR, NH₂, NR₂, C)^[2]. En estos complejos, la desprotonación de los carbonos metilénicos puente a la piridina da lugar a especies no aromáticas las cuales son capaces de activar enlaces en un proceso cooperativo metal–ligante.

Milstein y colaboradores han explorado la reactividad de complejos Ru-PNX (X = fosfina, *N*-donador hemilábil) (Figura 1) y sus análogos desprotonados, que han llevado al desarrollo de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación catalítica de diversos sustratos polares^[3, 4]. Algunos ejemplos de estas reacciones incluyen la hidrogenación de derivados de ácidos carboxílicos tales como ésteres, amidas, formiatos, ureas, carbamatos y carbonatos orgánicos^[3b-f], nitrilos^[3g], CO₂^[3h-k] y procesos que involucran la deshidrogenación de alcoholes^[4].

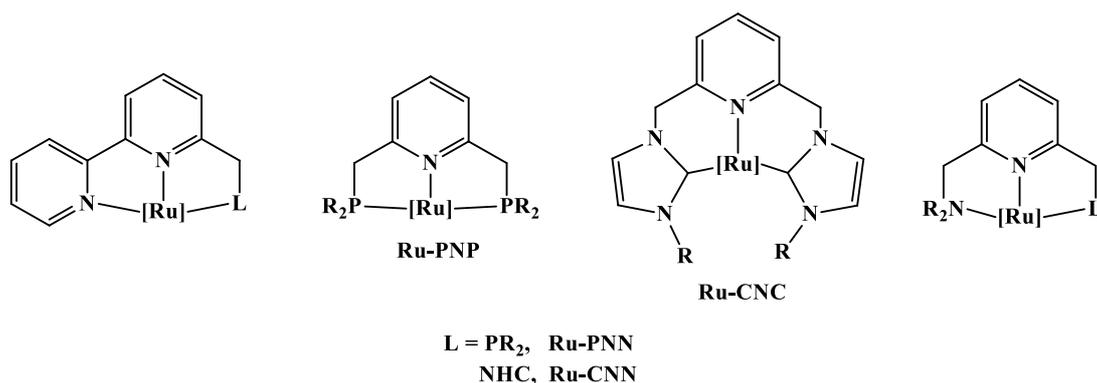


Figura 1. Complejos de Ru que incorporan ligantes tipo pinza derivados de lutidina.

También se han realizado estudios de complejos de tipo metal-PNX que funcionan como especies con pares de Lewis frustrados (FLP) y la activación asistida de ligantes electrofílicos como CO₂, así como compuestos carbonilo y nitrilos^[5].

Debido a que la sustitución de ligantes fosfina en carbenos *N*-heterocíclicos resulta en un mejoramiento de diversos procesos catalíticos importantes^[6], la sustitución de fosfinas P-donadoras en complejos Ru-PNP y PNN por sus homólogos más electrodonadores NHC pueden proveer de nuevas oportunidades para la modificación electrónica y estérica del centro metálico mientras que, al mismo tiempo, se mantiene la acidez de los protones piridínicos.

Con base en esta propuesta, algunos ejemplos de complejos metálicos que contienen ligantes tipo pinza CNN derivados de lutidina han sido reportados. Por ejemplo, los grupos de Song^[7] y Milstein^[8] han reportado independientemente la síntesis de complejos Ru-CNN con una amina hemilábil o un fragmento de piridina. Estos derivados proveen catalizadores muy activos en la hidrogenación de ésteres y en algunos casos superan el desempeño de sus contrapartes Ru-PNN.

De manera análoga, Iglesias y colaboradores han empleado complejos soportados con Ru-CNN en la deshidrogenación de alcoholes y en la transferencia de hidrógeno de cetonas^[9]. Recientemente y durante el desarrollo de este trabajo, Pidko y colaboradores reportaron el uso de complejos Ru-CNN activos en la hidrogenación de CO₂ y ésteres^[10].

La hidrogenación catalítica de iminas es un método directo útil en la preparación de aminas, aunque existen pocos avances en la comprensión del mecanismo así como en otros procesos tales con la hidrogenación de otros grupos funcionales como olefinas y cetonas^[11]. Entre los sistemas catalíticos que promueven la hidrogenación de enlaces C=N, aquellos que operan a través de la cooperación metal–ligante basados en grupos funcionales NH y OH se han encontrado como particularmente efectivos^[12]. De acuerdo con los antecedentes propuestos, se prevé que los complejos de Ru que incorporan ligantes tipo pinza derivados de lutidina pueden proveer catalizadores eficientes para la hidrogenación de sustratos que contienen enlaces C=N, particularmente en la hidrogenación de iminas.

I.2. Generalidades.

I.2.1. Ligantes hemilábiles en complejos de metales de transición.

La química organometálica de metales de transición se encuentra en la interfase entre la química orgánica clásica y la química inorgánica. Los iones de metales de transición (M) actúan como ácidos de Lewis y pueden enlazarse a bases de Lewis conocidas como ligantes (L), originando compuestos de coordinación o complejos $[ML_n]^{[13]}$. Los ligantes son generalmente nucleofílicos ya que tienen pares de electrones libres disponibles mientras que los iones metálicos son electrofílicos ya que tienen orbitales vacíos d disponibles para aceptar esos pares de electrones libres^[14]. El carácter químico de los ligantes se puede alterar cuando se une al metal, así como las propiedades de los iones metálicos pueden ser alteradas durante la formación del complejo.

Los ligantes pueden contener más de un átomo donador en su estructura que se puede unir a un metal; de acuerdo a su denticidad pueden clasificarse como bidentados al enlazarse por dos átomos donadores, los tridentados que pueden enlazarse por tres, etcétera. Estos ligantes pueden donar pares de electrones libres de los átomos donadores al metal para formar un anillo y formar complejos más estables que los ligantes monodentados análogos^[15, 16]; al resultado de esta reacción entre un ligante con dos o más sitios donadores con un centro metálico se le conoce como complejo quelato. La aplicación de estos complejos juega un rol importante en los campos de la medicina, catálisis y análisis químico, entre otros.

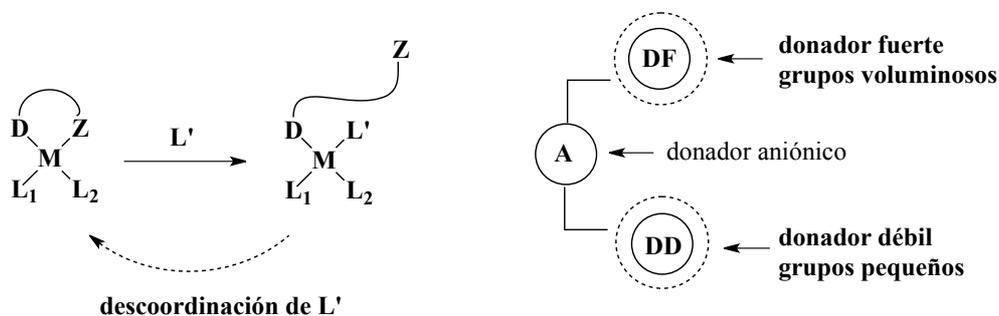


Figura 2. Representación generalizada del modo de coordinación de un ligante hemilábil D^rZ (izquierda) y representación esquemática del ligante tridentado tipo pinza con diferentes tipos de grupos donadores^[22].

Por otra parte, los ligantes hemilábiles integran una clase de ligantes quelantes de amplio interés en investigación debido a su capacidad para enlazarse a un átomo metálico a través de dos o más átomos donadores de naturaleza diferente entre sí y, por tanto, con diferentes propiedades electrónicas. En estos ligantes, el átomo donador sustitucionalmente lábil puede ser desplazado del centro metálico, aunque permanece disponible para su re-coordinación^[17], mientras que el átomo donador sustitucionalmente inerte permanece enlazado al metal (Figura 2).

Un grupo de ligantes ampliamente empleado en química organometálica lo constituyen las fosfinas ya que estos producen enlaces estables metal-fósforo^[18]. Las fosfinas hemilábiles tienen potencial aplicación industrial debido a su habilidad para ajustar las propiedades del complejo formado, a través del enlace de diferentes grupos funcionales con el átomo de fósforo^[18, 19, 20]. De la gama de fosfinas, las terciarias PR_3 (R= alquil, aril) constituyen una importante serie de ligantes ya que las propiedades electrónicas y estéricas de estos compuestos pueden ser alteradas de una manera predecible en un rango muy amplio mediante la variación del sustituyente R^[21].

Es importante señalar que durante un proceso catalítico, un complejo metálico que incorpore un ligante hemilábil puede experimentar un cambio en el estado de oxidación del metal lo que puede debilitar e incluso romper el enlace entre dicho metal y el átomo donador produciendo así un sitio vacante de coordinación en el metal. Estas características hacen de los ligantes hemilábiles compuestos de amplio interés en catálisis.

1.2.2. Aplicaciones de los complejos organometálicos en catálisis.

La catálisis tanto en fase homogénea como heterogénea de reacciones orgánicas es una de las áreas más importantes de la química organometálica y ha supuesto un gran impulso en el desarrollo de este campo. Los catalizadores homogéneos, en particular los complejos organometálicos, son compuestos que se encuentran junto con el sustrato en la misma fase.

La catálisis homogénea por complejos mononucleares de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 20 años, asociado a los altos rendimientos que pueden alcanzarse, así como a la obtención de productos de alta

pureza. Algunos de los procesos más importantes por su aplicación industrial que utilizan complejos organometálicos se muestran en la Tabla 1^[14].

Tabla 1. Algunos procesos que utilizan complejos organometálicos como catalizadores y su principal aplicación industrial.

Proceso	Reacción principal y aplicación	Catalizador
Carbonilación de alcoholes	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ Producción de ácido acético	<i>cis</i> -[Rh(CO) ₂ I ₂]
Polimerización de olefinas	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}=\text{CH}-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n\text{CH}_3$ Producción de polietileno	[TiCl ₄]/[Al(CH ₃) ₃]
Adición de olefinas	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \left[\text{---} \text{CH}=\text{CH} \text{---} \right]_n$ Producción de poli butadieno	[Co(OCOR) ₂]/[AlEt ₂ Cl] [Ni(OCOR) ₂]/[AlEt ₃] [Nb(OCOR) ₃]/[AlEt ₃ Cl ₃]
Oxidación de olefinas	$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ Producción de óxido de propileno	[Ti(OSiR ₃) ₄]

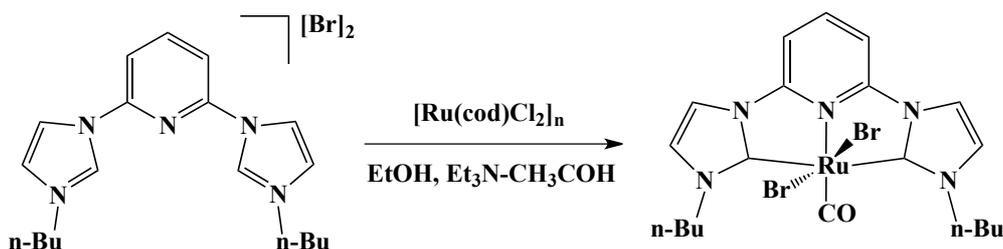
Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a temperaturas bajas con selectividades elevadas; esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligantes, del disolvente y de las condiciones de reacción. Esto es reflejo nuevamente del conocimiento mecanístico que caracteriza a la catálisis homogénea y que permite optimizar el proceso una vez que se conoce el ciclo catalítico completo. Sin embargo, uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad para separar el catalizador del medio de reacción, lo que representa un mayor costo en contraste con los procesos heterogéneos convencionales. Con base en esta inconveniencia se ha intentado diseñar catalizadores homogéneos soportados, en los cuales se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo, en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él, por lo que un estudio más amplio de los sistemas catalíticos homogéneos aún es requerido.

El mecanismo de un proceso catalítico determinado, pueden ser estudiado por técnicas espectroscópicas como RMN y, de esta manera, llevar un seguimiento de la cinética de reacción o contar con evidencias útiles para la elucidación de diversas estructuras de

gran importancia en síntesis química. Referente al estudio de diversos procesos de catálisis homogénea, es importante no perder de vista que la velocidad de reacción no depende directamente de la concentración de catalizador sino de su actividad en solución, ya que la presencia de especies ajenas al sistema catalítico puede influenciar el desempeño de estos complejos. De igual manera es importante considerar el efecto del disolvente en la velocidad de reacción que puede ser explicado por un efecto de solvatación o por interacciones electrostáticas.

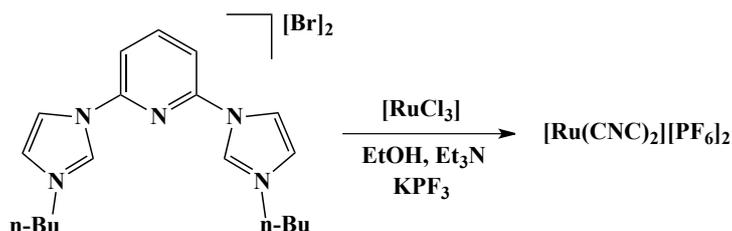
Con base en lo anterior es pertinente considerar que un área en la que se espera un amplio desarrollo es la aplicación de las reacciones catalíticas ya conocidas en la síntesis comercial y de laboratorio de nuevos compuestos. El interés actual es el desarrollo de nuevas vías de síntesis en la industria química en la que diversos complejos homogéneos pueden ser empleados. De particular importancia en este trabajo es la aplicación de catalizadores homogéneos en reacciones de hidrosilación que permitan la obtención de compuestos orgánicos de silicio de importancia en la industria de siliconas así como los procesos que involucran hidrogenación/deshidrogenación de enlaces N=C para el almacenamiento de H₂.

generar acetaldehído como subproducto de reacción, dando un bajo rendimiento de reacción (25%).



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

Sin embargo, si se hace reaccionar la especie de $[\text{RuCl}_3]$ con la sal de imidazolio, en presencia de Et_3N y posterior tratamiento con $\text{K}[\text{PF}_6]$, se obtiene el complejo iónico $[\text{Ru}(\text{CNC})_2][\text{PF}_6]_2$, en donde las dos moléculas del ligante CNC se coordinan de forma meridional al átomo de rutenio octaédrico y, por tanto, están en un arreglo perpendicular (Esquema 3).

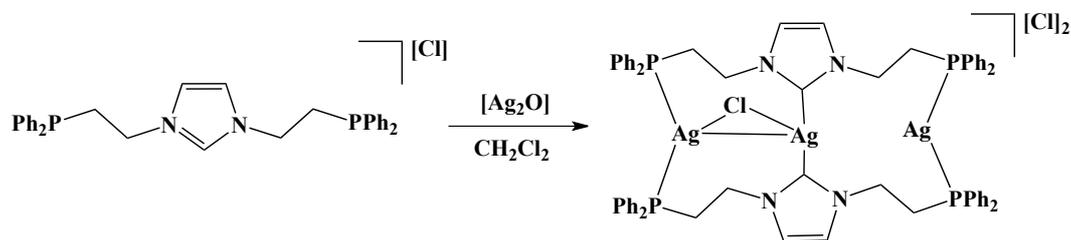


Esquema 3. Síntesis del complejo catiónico $[\text{Ru}(\text{CNC})_2][\text{PF}_6]_2$
 CNC = 2,6-*bis*(butilimidazol-3-il)piridina.

Este tipo de complejos, ya sea catiónicos o neutros, son excelentes candidatos para ser usados como catalizadores homogéneos. Por ejemplo, el complejo neutro $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})(\text{Br})_2]$ resultó ser un catalizador eficiente en reacciones de transferencia de hidrógeno de sustratos cetónicos para la obtención de los respectivos alcoholes. De igual forma, este compuesto mostró actividad en reacciones de oxidación de olefinas, obteniendo conversiones del 100% a los respectivos aldehídos, en periodos de reacción de aproximadamente 24 horas; sin embargo, el complejo catiónico $[\text{Ru}(\text{CNC})_2](\text{PF}_6)_2$, no mostró actividad catalítica alguna.

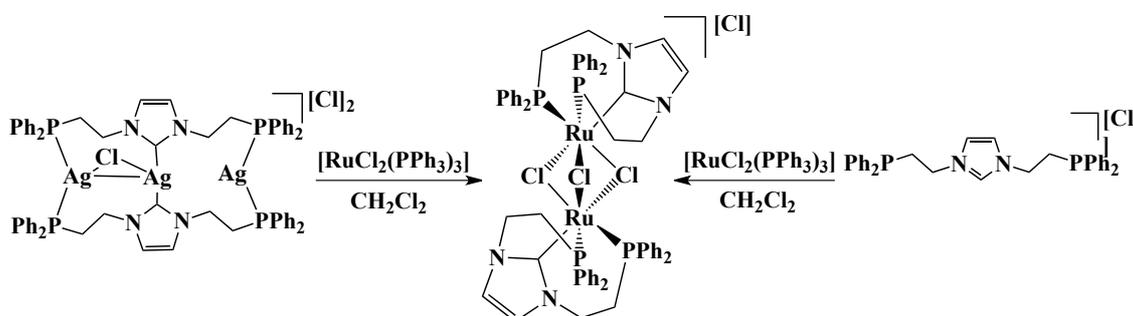
Lee y colaboradores^[25] llevaron a cabo el estudio de la química de ligantes pinza PCP (fósforo-carbono-fósforo); inicialmente reportaron la formación de los respectivos complejos de plata. Cuando hicieron reaccionar un equivalente de cloruro de 1,3-*bis*(2-

difenilfosfaniletil)-3*H*-imidazol-1-ilo y un equivalente de $[\text{Ag}_2\text{O}]$, obtuvieron el complejo trinuclear $[\text{Ag}_3(\mu\text{-Cl})(\text{PCP})_2][\text{Cl}]_2$ (Esquema 4).



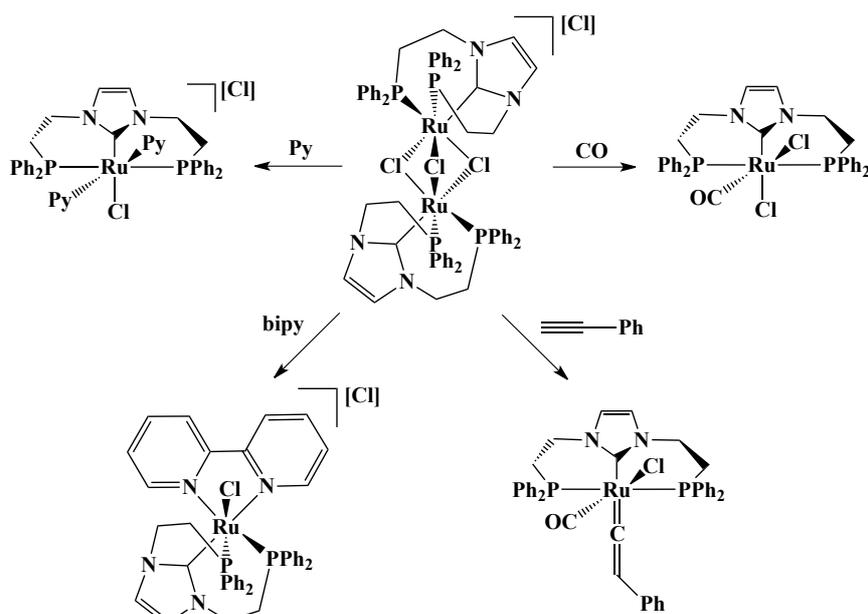
Esquema 4. Síntesis del complejo trinuclear Ag-PCP.

Durante el transcurso de la reacción del complejo de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ con la especie de plata $[\text{Ag}_3(\mu\text{-Cl})(\text{PCP})_2][\text{Cl}]_2$ ($\text{PCP} = 1,3\text{-bis}(2\text{-difenilfosfaniletil})\text{-}3\text{H}\text{-imidazol-}1\text{-ilo}$), se observó una reacción de transmetalación, obteniendo un derivado bimetalico de rutenio con el ligante PNP coordinado de forma facial $\text{fac-}[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PCP})_2][\text{Cl}]$. Alternativamente, este compuesto fue aislado a partir de la reacción directa de la sal de imidazolio con el complejo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ sin necesidad de una base (Esquema 5).



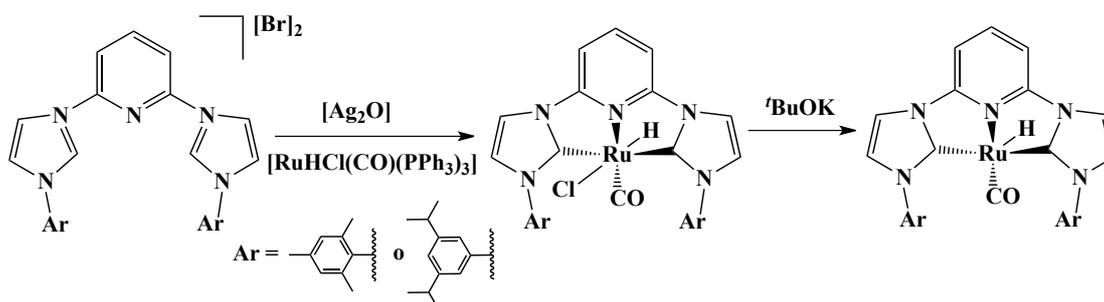
Esquema 5. Síntesis del complejo catiónico dinuclear Ru-PCP.

Cuando al dímero de rutenio $\text{fac-}[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PCP})_2][\text{Cl}]$ se le burbujea CO , se forma el complejo neutro carbonilado $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PCP})(\text{Cl})_2]$. Sin embargo, cuando el complejo $\text{fac-}[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PCP})_2][\text{Cl}]$ se hace reaccionar con fenilacetileno se observó la formación del aleno metálico correspondiente $[\text{Ru}(\text{PCP})(\text{C}=\text{Ph})\text{Cl}_2]$; esta especie resultó ser de estabilidad relativa ya que en presencia de oxígeno sufre una reacción de oxidación para formar al complejo $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PCP})(\text{Cl})_2]$ y benzaldehído como subproducto. Finalmente, el complejo $\text{fac-}[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{PCP})_2][\text{Cl}]$ es capaz de reaccionar con sustratos piridina y bipyridina para formar los aductos catiónicos correspondientes $[\text{Ru}(\text{PCP})(\text{py})_2\text{Cl}][\text{Cl}]$ y $[\text{Ru}(\text{PCP})(\text{bipy})\text{Cl}][\text{Cl}]$ (Esquema 6).



Esquema 6. Reactividad del dímico de Ru-PCP.

Por otro lado, Iglesias y colaboradores^[26] reportaron la síntesis de complejos neutros tipo $[\text{Ru}(\text{CNC})\text{Cl}(\text{CO})\text{H}]$ donde $\text{CNC} = 2,6\text{-bis}\{(3\text{-mesitilimidazol)metil}\}$ piridina y $2,6\text{-bis}\{(3\text{-diisopropilfenilimidazol)metil}\}$ piridina a partir del precursor de rutenio $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, mediante reacciones de transmetalación de los respectivos carbenos de plata; al hacer reaccionar los complejos de Rutenio-CNC $[\text{Ru}(\text{CNC})\text{Cl}(\text{CO})\text{H}]$ con $t\text{BuOK}$ para generar especies tipo $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})\text{H}]$ (Esquema 7).



Esquema 7. Síntesis de complejos neutros Ru-CNC.

Las especies de $[\text{Ru}(\text{CNC})\text{Cl}(\text{CO})\text{H}]$ y $[\text{Ru}(\text{CNC})(\text{CO})\text{H}]$ fueron probadas como catalizadores en reacciones de transferencia de hidrógeno de alcoholes primarios a

ésteres. Los complejos [Ru(CNC)Cl(CO)H] resultaron ser poco eficientes; mientras que la especie [Ru(CNC)(CO)H], tratada previamente con ^tBuOK, mostró ser efectiva en la hidrogenación de alcoholes.

Debido a que la sustitución de ligantes fosfina por carbenos *N*-heterocíclicos conduce a un mejoramiento de diversos procesos catalíticos importantes^[6], la sustitución de donadores *P*-fosfina en complejos Ru-PNP y PNN por sus homólogos más electrodonadores NHC puede proveer de nuevas oportunidades para la modificación electrónica y estérica del centro metálico, mientras que, al mismo tiempo, se mantiene la acidez de los protones piridínicos. La hidrogenación catalítica de iminas es un método directo útil en la preparación de aminas, aunque existen pocos avances en la comprensión del mecanismo en comparación con la hidrogenación de otros grupos funcionales como olefinas y cetonas^[11]. Entre los sistemas catalíticos que promueven la hidrogenación de enlaces C=N, aquellos que operan a través de la cooperación metal-ligante basados en grupos funcionales NH y OH se han encontrado como parcialmente efectivos^[12]. Con base en estos antecedentes, se prevé que los complejos de Ru que incorporan ligantes tipo pinza derivados de lutidina pueden proveer catalizadores eficientes para la hidrogenación de iminas.

Los procesos de hidrogenación y deshidrogenación de *N*-heterociclos son fundamentalmente importantes en diversas transformaciones orgánicas, incluidos los relacionados a la industria farmacéutica^[27]. Investigaciones recientes sugieren que las reacciones de hidrogenación/deshidrogenación de *N*-heterociclos presentan aplicación potencial como materiales orgánicos para el almacenamiento de H₂^[27, 28, 29], siendo los sistemas heterogéneos los convencionalmente usados para catalizar este tipo de reacciones^[30]. Aunque estos sistemas catalíticos son más efectivos cuando se usan *N*-heterociclos, en estas reacciones heterogéneas se tienen algunas desventajas; entre ellas: a) algunos productos de hidrogenólisis son generados en estas reacciones, b) la reacción de hidrogenación debe ser llevada a altas presiones (> 50 atm) y c) diferentes complejos metálicos son usualmente empleados en los ciclos repetitivos de hidrogenación/deshidrogenación^[31].

Muchos catalizadores homogéneos pueden reducir eficientemente enlaces dobles aislados como C=C, C=O y C=N en olefinas, carbonilos, e iminas, respectivamente,

mientras que la hidrogenación de enlaces C=N en *N*-heterociclos representa un mayor desafío. En este contexto, los procesos de hidrogenación homogénea de *N*-heterociclos han sido probados con precursores catalíticos que contienen Rh, Ru, Ir u Os^[32-35], con conversiones de reacción moderadas. Por otra parte, los reportes de catalizadores homogéneos eficientes en la deshidrogenación aceptora de *N*-heterociclos conciernen primordialmente al uso de complejos homogéneos de Ir^[36]. Con base a lo anterior, es deseable desarrollar complejos eficientes en el proceso reversible de hidrogenación/deshidrogenación de *N*-heterociclos^[37].

Tomando en consideración estos antecedentes, en este trabajo se explora el potencial de los complejos de Ru que incorporan ligantes tipo pinza derivados de lutidina como catalizadores en el proceso de hidrogenación/deshidrogenación de *N*-heterociclos empleando el mismo complejo en ambos pasos de reacción.

1.3.2. Complejos de rodio e iridio que incorporan ligantes hemilábiles NHC. Aplicación en hidrosilación de alquinos terminales.

Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) han ganado considerable atención como una nueva clase de ligantes en años recientes; sus características enlazantes son comparables con las bien conocidas fosfinas terciarias, lo que los coloca como posibles ligantes en complejos de metales de transición. Sin embargo, existen diferencias sustanciales entre las dos familias de ligantes: los NHC son más electrodonadores y estéricamente más demandantes que los ligantes voluminosos basados en fosfinas^[38]. Los ligantes NHC también han encontrado una amplia aplicación en catálisis homogénea para diversos procesos, como acoplamiento C-C, metátesis de olefinas, hidrosilación y copolimerización de CO/etileno^[39].

La labilidad del ligante es una característica de muchos catalizadores eficientes, sin embargo, esta labilidad puede favorecer la descomposición del catalizador. Con el fin de tener un acceso más eficiente a los sitios de coordinación y proteger el sitio catalítico activo, se han diseñado un número de ligantes hemilábiles híbridos, los cuales pueden proveer potencialmente de un efecto quelante dinámico para el complejo metálico durante la catálisis^[40]. Existe un amplio interés en la química de los carbenos NHC

funcionalizados en los cuales el grupo donador está unido a un anillo de imidazol fuertemente enlazado. En este contexto, una variedad de ligantes tipo carbeno con heteroátomos funcionalizados que contienen grupos donadores fosfina^[41], piridina^[42], amida^[43], etc. han sido sintetizados y en algunos casos, usados como catalizadores para un amplio número de transformaciones. La combinación de una fracción de carbeno fuertemente enlazada con un grupo con la función donadora apropiada puede permitir la potencial hemilabilidad y, de esta manera, la obtención de complejos con potencial aplicación en diversos procesos catalíticos.

La adición catalítica de hidruros de silicio orgánicos e inorgánicos a enlaces múltiples (hidrosililación o hidrosilación), en particular a enlaces C=C o C≡C, se ha probado como un método eficiente para la formación de compuestos organosilicio, una de las reacciones más importantes en la industria de silicio^[44]. La hidrosilación de alquinos representa el proceso más sencillo para la generación de vinilsilanos; los cuales son intermediarios útiles para la obtención de siliconas reticuladas así como diversos reactivos en síntesis orgánica. Tres posibles isómeros pueden ser obtenidos de la hidrosilación de alquinos terminales (Figura 3). El producto termodinámicamente más estable y de mayor presencia es el β -(E)-vinilsilano, mientras que los β -(Z)- y α -vinilsilanos son los más difíciles de sintetizar.

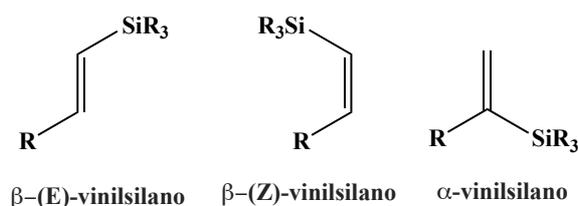
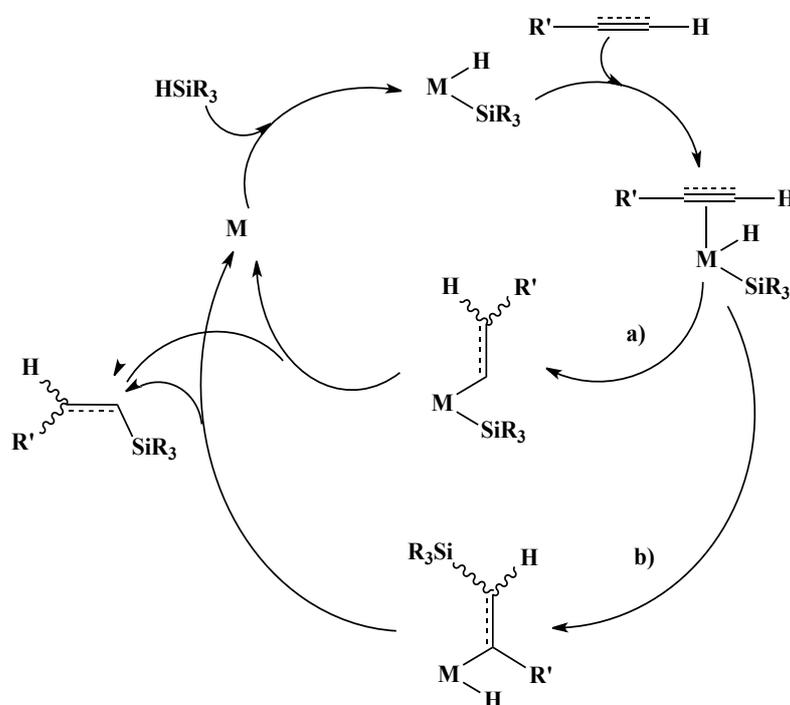


Figura 3. Productos de hidrosilación catalítica de alquinos terminales.

La producción eficiente de compuestos orgánicos de silicio con propiedades deseables requiere de sistemas catalíticos bien diseñados para el proceso de hidrosilación, los cuales emplean en su mayoría complejos de coordinación de metales de transición. Adicionalmente, el diseño de un catalizador eficiente deberá ser considerado para superar la estabilidad termodinámica de los β -(E)-vinilsilanos y favorecer a los menos estables β -(Z) y α -vinilsilanos^[45].

El estudio del mecanismo de la hidrosilación catalizada por metales de transición es esencial en el desarrollo de complejos más eficientes y selectivos. El mecanismo más aceptado es el propuesto por Charlk y Harrod^[46]. El esquema general del mecanismo de reacción Charlk-Harrod comienza con la formación de un complejo hidrosililo $MH(SiR_3)$ (M = metal) en el cual el hidrocarburo insaturado (alquino ó alqueno), es coordinado en el enlace metal-hidrógeno mediante hidrometalación, seguida por la eliminación reductiva de alquenil (ó alquil) y ligantes sililo para generar los productos de hidrosilación β -(E) (Esquema 8, ruta a). Sin embargo, este mecanismo no explica la obtención de productos de sililación deshidrogenativa ó la formación del isómero β -(Z), que usualmente se observa cuando se emplean catalizadores de Ru, Rh e Ir. Para justificar la formación de estos productos, otro mecanismo ha sido propuesto (mecanismo de Chalk-Harrod modificado)^[47]; este último postula que el alquino (o alqueno) se inserta en el enlace M-Si (sililmetalación) en lugar del enlace M-H, seguido de la eliminación reductiva β -sililalquenil (o β -sililalquil) y el ligante hidruro para generar los productos de hidrosililación (Esquema 8, ruta b). Este último mecanismo además considera la formación ocasional de alquinilsilanos (ó alquenilsilanos) en la sililación deshidrogenativa catalítica de alquinos (o alquenos).

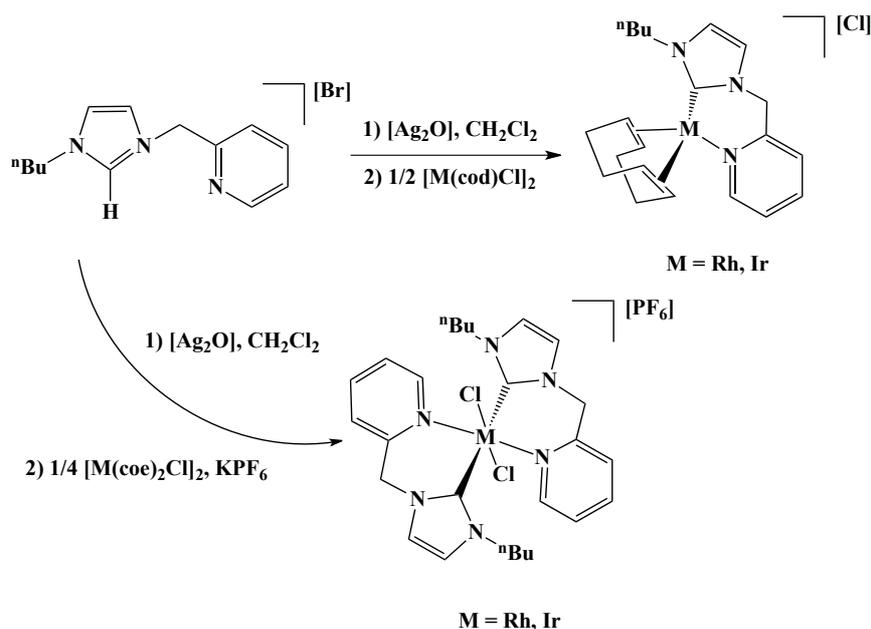


Esquema 8. Mecanismo Chalk-Harrod (a) y mecanismo de Chalk-Harrod modificado (b) de hidrosilación catalizada por metales de transición.

Por otro lado, el mecanismo de isomerización propuesto por Ojima y Crabtree ha sido empleado como modelo para explicar la formación de β -(Z)-vinilsilanos en la hidrosilación de alquinos terminales^[48]. Tanke y Crabtree usan un catalizador de Ir para producir sólo el isómero β -(Z); en este mecanismo propuesto, el fenilacetileno es insertado dentro del enlace M-Si en lugar de en el enlace M-H, lo que produce una alta distribución de la relación Z:E de los productos obtenidos^[49]. Por otro lado, Ojima emplea catalizadores de Rh y Co para estudiar la hidrosilación de 1-hexino, favoreciendo la obtención el isómero β -(Z)^[50]. Wu y Trost han propuesto un mecanismo para la hidrosilación de alquinos usando un complejo catiónico de Ru, en el cual los efectos estéricos de la inserción de hidruro en la estructura de transición determinan la regioselectividad de la reacción^[51].

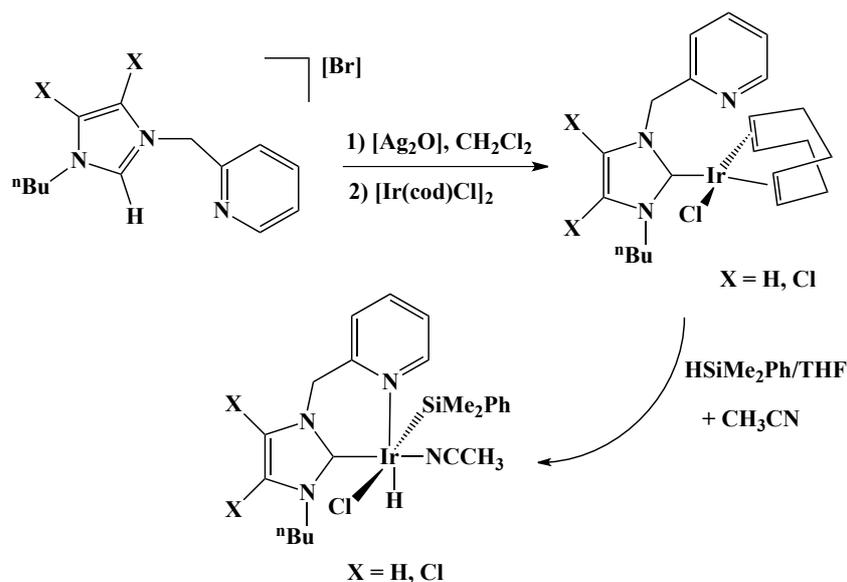
El complejo de platino tipo Karstedt es el catalizador convencional para el proceso de hidrosilación, sin embargo, y con el objetivo de desarrollar metodologías más eficientes para la obtención de vinilsilanos, muchos de los esfuerzos recientes en el estudio de la hidrosilación catalítica conciernen al diseño de un catalizador eficiente que permita la preparación estereodivergente de los isómeros β -(Z) y β -(E). Se ha reportado que la hidrosilación de alquinos puede ser promovida por una variedad de catalizadores incluyendo iniciadores de radicales, ácido cloroplatínico o complejos de rodio tipo Wilkinson^[52, 53]. Adicionalmente, algunos complejos de níquel^[54], rutenio^[55] y platino^[56] que incorporan carbenos NHC han sido usados como catalizadores eficientes en el proceso de hidrosilación.

De particular importancia, Mas-Marzá y colaboradores^[57] reportan diferentes procedimientos para la coordinación de sales de *N*-n-butyl-*N'*-(2-piridilmetil)imidazolio para la producción de complejos de Rh e Ir *N*-heterocíclicos. La reacción directa de esta sal de imidazolio con el precursor [Ir(cod)Cl]₂ favorece la obtención del complejo NHC-Ir^{III}-H, mientras que la transmetalación de un complejo de plata NHC y la desprotonación con NEt₃ genera nuevos complejos NHC de M(I) y M(III) cuando reacciona con [M(cod)Cl]₂ ó [M(coe)₂Cl]₂ (M = Rh, Ir) (Esquema 9). Estos complejos fueron probados de manera eficiente en la hidrosilación de fenilacetileno, sin embargo mostraron baja selectividad hacia alguno de los isómeros posibles.



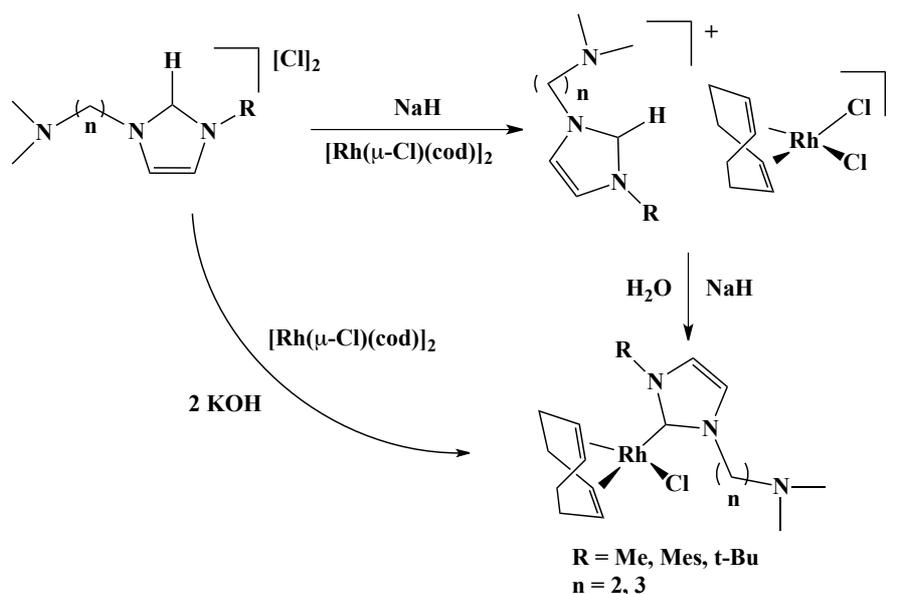
Esquema 9. Síntesis de complejos de Rh e Ir que incorporan ligantes *N*-*n*-butil-*N'*-(2-piridilmetil)-imidazolin-2-ilideno.

Vicent y colaboradores^[58], reportan la síntesis de un complejo de Ir(I) que incorpora ligantes piridin-4,5-dicloroimidazol-2-ilideno. La adición de dimetilfenilsilano (HSiMe₂Ph) al complejo de Ir(I) favorece la formación de la especie hidrosilada Ir^{III}-NHC correspondiente (Esquema 10), como intermediarios en la reacción de hidrosilación de fenilacetileno y 4-aminofenilacetileno.



Esquema 10. Síntesis del complejo de Ir(I) que incorpora ligantes piridin-4,5-dicloroimidazol-2-ilideno.

Por su parte, Jiménez y colaboradores^[59] reportan la síntesis de sales de cloruro de alquil-imidazolio $[\text{RImH}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2][\text{Cl}] \cdot \text{HCl}$ ($\text{R} = \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{Mes}; n = 2, 3$) preparadas por la alquilación de compuestos de imidazol 1-substituidos con $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2 \cdot \text{HCl}$ ($n = 2, 3$). Estas sales son precursores para la síntesis de complejos de Rh(I) que contienen ligantes funcionalizados tipo carbeno *N*-heterociclo (NHC) con carácter hemilábil mediante la modificación de los sustituyentes en el anillo heterocíclico y la longitud del fragmento dimetilamino (Esquema 11).

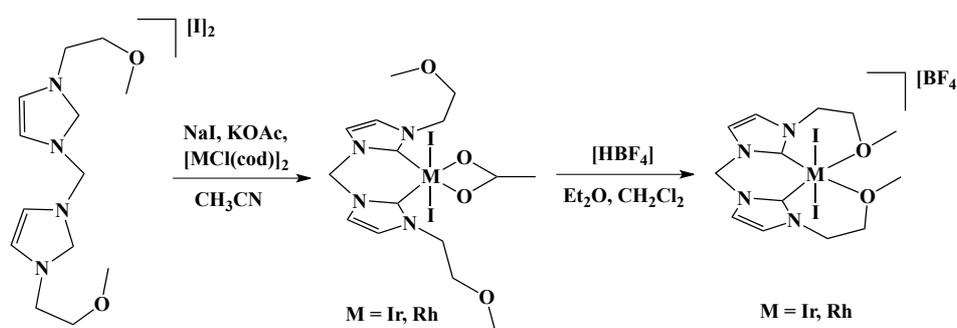


Esquema 11. Síntesis de complejos de Rh que incorporan ligantes hemilábiles NHC.

La desprotonación de las sales de imidazol alquilaminio con NaH y en presencia de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ genera las sales $[\text{RImH}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2][\text{RhCl}_2(\text{cod})]$. La desprotonación adicional con NaH en condiciones no anhídras genera los complejos neutros $[\text{RhCl}(\text{cod})(\text{RIm}(\text{CH}_2)_n\text{NMe}_2)]$ con buenos rendimientos. La extracción de un ligante Cl por sales de plata genera los complejos catiónicos $[\text{Rh}(\text{cod})(\kappa^2\text{C},\text{N}-\text{RIm}(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2)][\text{BF}_4]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$) mediante la coordinación del fragmento NMe_2 al ligante funcionalizado NHC. Adicionalmente, los autores reportan elevadas actividades en hidrosilación de alquinos terminales cuando se emplean los complejos neutros con sustituyentes pequeños al anillo heterocíclico ($\text{R} = \text{Me}$).

Recientemente, Iglesias y colaboradores^[60] reportaron la síntesis y caracterización de sistemas del tipo $[\text{M}(\text{I})_2\{\kappa\text{-C},\text{C},\text{O},\text{O}-(\text{bis-NHC})\}][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}; \text{bis-NHC} =$

metilenebis{(N-2-metoxietil)imidazol-2-ilideno)} (Esquema 12), mostrando una elevada selectividad hacia el isómero β -(Z) en la hidrosilación de alquinos terminales. Las datos espectroscópicos y los cálculos DFT reportados soportan la hipótesis de la existencia de un nuevo mecanismo de hidrosilación basado en un modelo fuera de la esfera de coordinación^[60].



Esquema 12. Síntesis de complejos $[M(I)_2\{\kappa\text{-C,C,O,O-(bis-NHC)}\}][BF_4]$ ($M = \text{Ir, Rh}$).

Aún cuando un amplio número de catalizadores de metales de transición para el proceso de hidrosilación han sido desarrollados, se requiere de metodologías regio- y estereoselectivas para la obtención de vinilsilanos con características deseables. Ya que la selectividad puede ser influenciada por diversos factores como el sustrato, la presencia de aditivos, el tiempo de reacción y la temperatura; el estudio de catalizadores de hidrosilación selectivos es aún requerido. De acuerdo a estas observaciones, se prevé que los complejos de Rh e Ir que incorporan ligantes hemilábiles NHC pueden proveer catalizadores eficientes en el proceso de hidrosilación catalítica de alquinos y la obtención de nuevos compuestos de amplia importancia en la industria de silicio.

En la sección I.5. se discutirán los resultados sobre la síntesis y caracterización estructural de los nuevos complejos de Ru que incorporan ligantes carbénicos de tipo pinza CNC, así como su comportamiento catalítico en la hidrogenación de una serie de iminas para la generación de las aminas correspondientes. Además, los conocimientos sobre el mecanismo de este proceso se han obtenido a partir del estudio de los intermedios de reacción y cálculos DFT. Adicionalmente, se ha demostrado la aplicación potencial de los complejos de Ru-CNC en el proceso de hidrogenación/deshidrogenación de *N*-heterociclos como una alternativa de importancia industrial para el almacenamiento de H_2 .

En la sección I.8. se discutirán los resultados sobre la síntesis y caracterización estructural de los nuevos complejos de Rh que incorporan ligantes hemilábiles NHC, así como el comportamiento catalítico en la hidrosilación de alquinos terminales como una alternativa para la obtención de nuevos complejos de importancia en la industria de la silicona. Diversos estudios encaminados a la comprensión del mecanismo de reacción se reportan. Adicionalmente, el potencial catalítico de los complejos homólogos de Ir en la hidrosilación catalítica de alquinos se discute en la sección I.9.



Complejos de rutenio
[Ru(R-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Cl] (R = isopropilo, hexilo) que incorporan ligantes CNC derivados de piridina.

I.4. Objetivos.

Objetivo general.

- Sintetizar complejos de rutenio que incorporen ligantes tipo pinza CNC derivados de piridina y determinar sus alcances como compuestos activos en la hidrogenación catalítica de enlaces C=N.

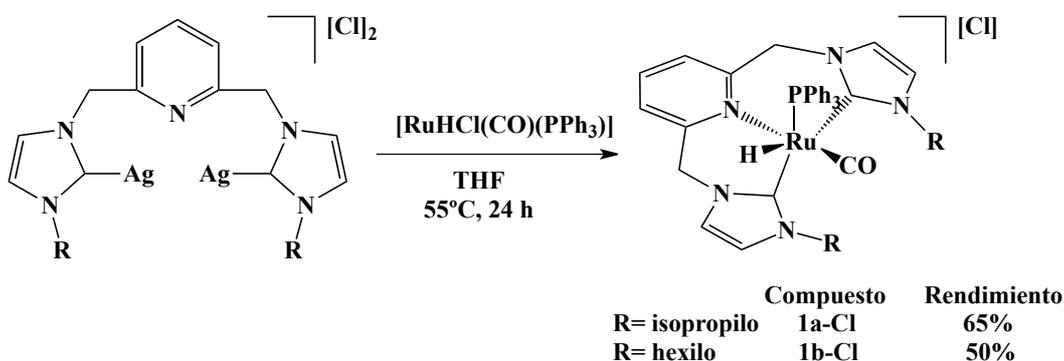
Objetivos específicos.

- Sintetizar complejos catiónicos de rutenio del tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (R = isopropilo, hexilo) que incorporen ligantes tipo pinza CNC derivados de piridina a partir de los correspondientes carbenos de plata y caracterizar los productos obtenidos.
- Evaluar la reactividad de los complejos de rutenio $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (R = isopropilo, hexilo) en la hidrogenación de iminas para comparar los resultados obtenidos con los previamente reportados.
- Proponer el mecanismo de reacción de la hidrogenación de iminas catalizada por los complejos $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (R = isopropilo, hexilo) mediante diversas reacciones estequiométricas y cálculos DFT.
- Evaluar la reactividad de los complejos de rutenio $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (R = isopropilo, hexilo) como compuestos activos en la hidrogenación reversible de *N*-heterociclos.

I.5. Resultados y discusión de los complejos $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$. Reactividad en hidrogenación de enlaces $\text{N}=\text{C}$.

I.5.1. Síntesis de los complejos $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$.

Los complejos de rutenio del tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ fueron preparados a partir del precursor de plata Ag-CNC y $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ en THF a 55°C con base en lo reportado previamente^[61]. Los complejos se obtienen como sólidos amarillos que, después de su recristalización en una mezcla MeOH/tolueno, presentan rendimientos en el intervalo del 50 al 65%.



Esquema 13. Síntesis de los complejos de rutenio tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$.

I.5.2. Caracterización de los complejos $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$.

En el espectro de RMN de ^1H del complejo **1a-Cl** se observa una señal doble alrededor de -7.38 ppm asignada al ligante hidruro la cual presenta un acoplamiento con el átomo de fósforo de la trifenilfosfina coordinada al centro metálico ($^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 28.8$ Hz), mientras que los protones de los grupos metilénicos del ligante CNC se presentan como cuatro señales dobles, entre 4.10 y 5.70 ppm. En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se observa un señal doble para cada átomo C-2 del fragmento NHC a 180.4 ppm ($^2J_{\text{C-}^{31}\text{P}} = 81.0$ Hz, *trans* a PPh_3) y 189.9 ppm ($^2J_{\text{C-}^{31}\text{P}} = 8.0$ Hz, *trans* a H); la señal del ligante CO coordinado se observa en 209.0 ppm como una señal doble con una $^2J_{\text{C-}^{31}\text{P}} = 15.1$ Hz. Por otro lado, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal simple en 42.4 ppm que corresponde a la fosfina coordinada a Ru.

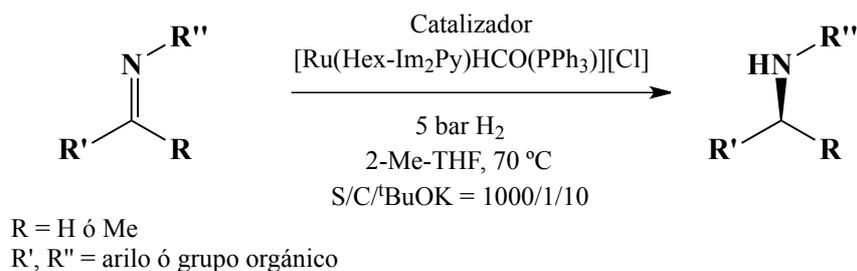
De manera análoga, la caracterización del complejo **1b-Cl** se llevó a cabo por RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Los espectros obtenidos reflejan la no equivalencia de las mitades del ligante CNC; en el espectro de RMN de ^1H se observa una señal doble en -7.14 ppm con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 28.8$ Hz asignado al protón del fragmento Ru-H, mientras que los protones de los grupos metilénicos del ligante CNC se presentan como cuatro señales dobles en el intervalo de 4.26 a 5.95 ppm. El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ presenta un doblete para cada átomo C-2 del fragmento NHC en 182.3 ppm ($^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 81$ Hz, *trans* a PPh₃) y 189.9 ppm ($^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 8$ Hz, *trans* a H), mientras que las señales del ligante carbonilo aparecen a 209.4 ppm como una señal doble con una $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 15$ Hz. Estos datos confirman la coordinación *fac* del ligante CNC, donde uno de los carbenos donadores está situado en posición *trans* al ligante hidruro y el otro se encuentra en posición *trans* a la fosfina^[62].

Adicionalmente, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal simple a 43.3 ppm lo que confirma la coordinación de una molécula de fosfina. Estos datos están en concordancia con lo reportado previamente^[61].

1.5.3. Actividad del complejo 1b-Cl en hidrogenación catalítica de iminas.

Se ha demostrado que los complejos de rutenio del tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{X}]$ que incorporan ligantes carbeno *N*-heterocíclicos tipo pinza pueden dar lugar a catalizadores eficientes en la hidrogenación de diversos sustratos con enlaces C=N^[61].

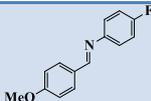
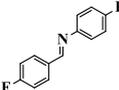
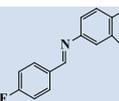
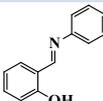
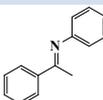
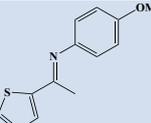
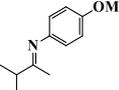
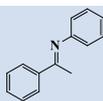
Con base en los antecedentes mencionados, se llevó a cabo el estudio de la reactividad del complejo $[\text{Ru}(\text{Hex-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (**1b-Cl**) en la hidrogenación de iminas, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (Esquema 14). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2.



Esquema 14. Esquema general de la hidrogenación de iminas.

Estos experimentos están enfocados a determinar la influencia de los sustituyentes de los grupos arilimina y *N*-aril aldiminas en reacciones de hidrogenación. El derivado que contiene un grupo electrodonador fue reducido a la amina correspondiente con un elevado grado de conversión (Entrada 1), mientras que la presencia de sustituyentes electroattractores disminuye significativamente la capacidad catalítica del complejo Ru-CNC **1b-Cl** (Entradas 2 y 3).

Tabla 2. Actividad catalítica del complejo **1b-Cl** en la hidrogenación de iminas.

Entrada	Imina	Conversión (%)
1 ^a		80
2 ^a		21
3 ^a		54
4 ^b		81
5 ^b		0
6 ^a		100
7 ^b		44
8 ^c		89
9 ^c		100

Condiciones: 5 bar de H₂, 70 °C, 2-Me-THF, base: ^tBuOK, 6 h. La conversión fue determinada por RMN de ¹H. a) S/C/B = 1000/1/10, b) S/C/B = 100/1/10 y c) S/C/B = 500/1/10.

Por otro lado, se observa que la hidrogenación de *N*-salicidenanilina (Entrada 4) requiere cargas elevadas de catalizador (S/C = 100/1) para conseguir conversiones

aceptables; mientras que en presencia de aldiminas *N*-alquil sustituidas, la reacción de hidrogenación no procede (Entrada 5).

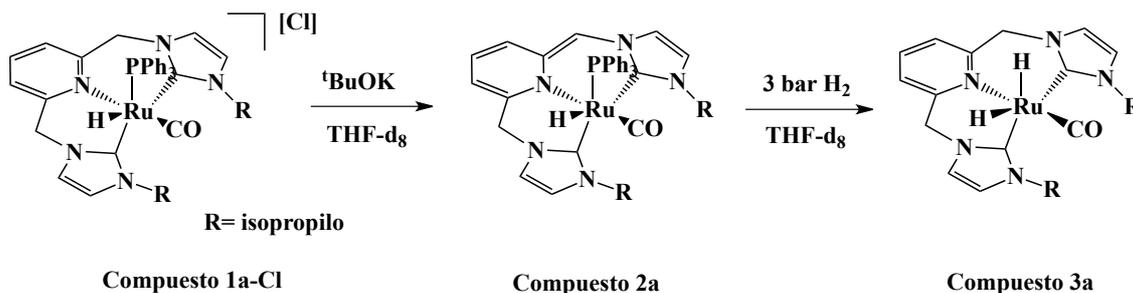
Adicionalmente, con el fin de estudiar los alcances de este catalizador, la hidrogenación de diversas cetiminas fue estudiada. La *N*-(1-feniletiliden)anilina es reducida con una conversión completa usando una relación S/C/B = 1000/1/10 (Entrada 6); en contraste, la reducción de la 4-metoxi-*N*-[(*E*)-2-tienilmetiliden]anilina es más lenta (Entrada 7). La hidrogenación de *N*-(1,2-dimetilpropiliden)-4-metoxi-bencenammina y *N*-bencilimina (Entradas 8 y 9) fue probada en presencia del complejo **1b-Cl**, generando la amina correspondiente con una buena conversión usando una relación S/C = 500/1. Con base en estos resultados, fue posible asociar la actividad del complejo [Ru(hex-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Cl] en la hidrogenación de los enlaces C=N de diversas iminas con valores elevados de conversión.

1.5.4. Reacciones estequiométricas de los complejos tipo [Ru(R-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Cl].

Con el objetivo de conocer el mecanismo de hidrogenación de iminas en presencia de los complejos de Ru-CNC, se realizó una serie de reacciones estequiométricas con el complejo **1a-Cl**. Los experimentos iniciales están enfocados en el estudio de la acidez de los protones metilénicos de los ligantes CNC, ya que esta característica del fragmento picoli-NHC es relevante para la cooperatividad metal-ligante^[1, 2]. Así, la reacción del complejo *fac* **1a-Cl** con ^tBuOK en THF-*d*₈ genera el derivado **2a**; este compuesto es inestable y se descompone en solución a temperatura ambiente en tan sólo unas horas (Esquema 15). El espectro de ³¹P{¹H} del complejo **2a** muestra una señal simple en 47.9 ppm. En el espectro de RMN de ¹H, el ligante hidruro de este compuesto se observa como una señal doble en -7.32 ppm con una $J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 23.0$ Hz, mientras que el protón vinílico del brazo insaturado da lugar a un singulete en 4.77 ppm. Además, el desplazamiento fuera del plano como consecuencia de la pérdida de aromaticidad de la piridina se observa en las señales de los protones del anillo, que aparecen en el intervalo 4.60–5.46 ppm. En el espectro de ¹³C{¹H} de este compuesto se observa una señal doble a 210.6 ppm ($J_{\text{C-}^{31}\text{P}} = 14.0$ Hz) del ligante carbonilo, mientras que las señales que corresponden a los átomos de carbono C2-NHC aparecen como señales dobles en 181.2

ppm ($J^{13\text{C}-31\text{P}} = 9.0$ Hz) y 187.4 ppm ($J^{13\text{C}-31\text{P}} = 9.6$ Hz). Estos valores son congruentes con el modo de coordinación *fac* del ligante tipo pinza.

La exposición de la solución de **2a** en THF- d_8 a 3 bar de H_2 y el subsecuente calentamiento a 55°C por 1.5 h genera el derivado $[\text{RuH}_2(\text{CNC})(\text{CO})]$ (**3a**) (Esquema 15).



Esquema 15. Generación del complejo di-hidruro a partir de $[\text{Ru}(\text{}^i\text{Pr-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)]\text{Cl}$.

En el espectro de RMN de ^1H de este complejo, los ligantes hidruro muestran una señal simple en -6.0 ppm, mientras que las señales correspondientes al fragmento piridínico aparecen en el rango esperado para la recuperación de la aromaticidad del anillo piridínico (7.1 – 7.7 ppm). Además, las señales de los protones metilénicos se observan como señales dobles en el intervalo de 5.29 a 5.61 ppm con $^2J_{\text{H-H}} = 13.0$ Hz, en concordancia con una coordinación *mer* del ligante CNC. El modo de coordinación del ligante CNC en **3a** se confirma por la existencia de una señal que corresponde a los átomos de carbono del fragmento $\text{C}2\text{-NHC}$ en el espectro del RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en 201.3 ppm. La señal correspondiente al ligante CO se observa en 214.3 ppm. El complejo **3a** pierde H_2 cuando se expone a vacío, favoreciendo la formación de especies que no pudieron ser caracterizadas. El subsecuente calentamiento de la solución a 55°C por 1.5 h a 2.5 bar de H_2 regenera el complejo dihidruro. Estas observaciones indican el posible intercambio reversible de H_2 libre con una molécula de H_2 coordinada, resultando de la protonación intramolecular de Ru-H por los protones metilénicos del fragmento CNC. Con el objetivo de complementar el estudio del mecanismo de la hidrogenación de iminas y en base a las conclusiones parciales obtenidas, se realizó un estudio DFT de este proceso, el cual se presenta a continuación.

metiletanimina o *N*-bencilidenanilina (\mathbf{S}_{Bn}) a \mathbf{A}_{Ph} , análoga a \mathbf{A}_{Me} , es exergónica por 11.0 y 20.7 kcal·mol⁻¹, respectivamente.

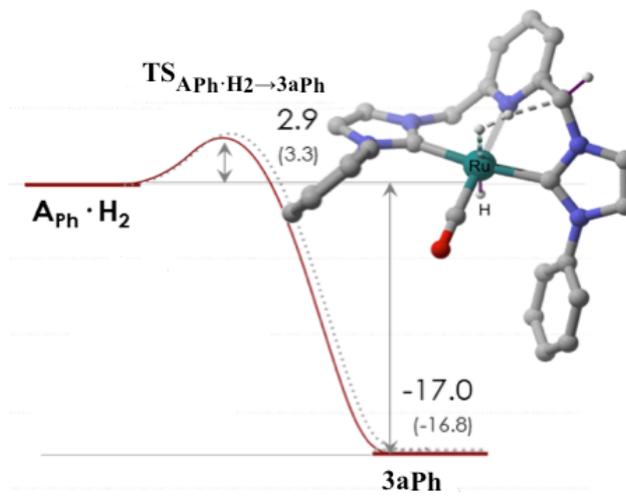


Figura 4. Activación heterolítica de H₂ en \mathbf{A}_{Ph} . Los datos son el punto cero y la dispersión corregida ΔE (kcal·mol⁻¹) en fase de THF (la línea de puntos y los datos entre paréntesis corresponden a ΔG en THF). El recuadro representa la geometría optimizada DFT del estado de transición correspondiente.

De acuerdo con los cálculos, el rompimiento heterolítico de H₂ del aducto $\eta^2\text{-H}_2$ ($\mathbf{A}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}_2$) se lleva a cabo a través de un estado de transición concertado de cuatro miembros Ru—H—H—C ($\text{TS}_{\mathbf{A}_{\text{Ph}}\cdot\text{H}_2\rightarrow\mathbf{3aPh}}$; Figura 4) y tiene una barrera de baja energía (ΔE) de 2.9 kcal·mol⁻¹. La etapa de hidrogenación es energéticamente favorable, dando $\mathbf{3aPh}$ con una energía de 17.0 kcal·mol⁻¹.

Una vez que la especie $\mathbf{3aPh}$ se forma, la reacción de hidrogenación inicia con la formación de un complejo blando (o un pre-complejo) entre la imina y $\mathbf{3aPh}$ (Figura 5). Cuando la imina es *N*-metiletanimina, se encontró un estado de transición para la transferencia simultánea de dos hidrógenos, un ligante hidruro y un H del CH₂ puente del ligante CNC, hacia los átomos C= y =N de la imina vinculada, respectivamente^[63]. Esto corresponde a un estado de transición pericíclica de seis miembros similar a lo propuesto previamente^[64]. En esta etapa individual, casi no existe transferencia de energía ($\Delta G = 16.7$ kcal·mol⁻¹). La amina resultante forma otro pre-complejo; en este caso con la forma activa deshidrogenada del catalizador \mathbf{A}_{Ph} , que se rompe para liberar la amina y regenerar el catalizador. Los cálculos muestran que la reacción global es exergónica por 3.9 kcal·mol⁻¹ (ΔG en THF).

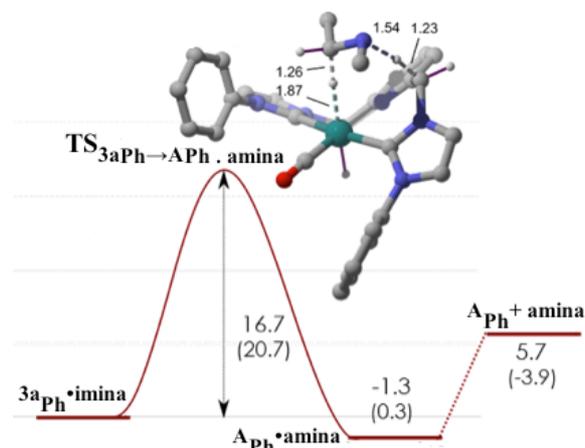


Figura 5. Perfil energético de la transferencia simultánea de dos átomos de H a *N*-metiletanimina. Punto cero y dispersión ΔE ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) corregidas en medio de THF continuo (los datos entre paréntesis corresponden a ΔG en THF). El recuadro representa la geometría optimizada DFT del estado de transición correspondiente.

Cuando la imina es *N*-bencilidenanilina (Figura 6), la transferencia de hidrógeno ocurre instantáneamente. En primer lugar, se lleva a cabo la transferencia de hidruro al átomo C= del *pre*-complejo $3a_{Ph}\cdot\text{imina}$ [64a, 65] con una barrera de energía de $4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, para producir un par iónico ($\Delta E = 1.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, relativo a $3a_{Ph}\cdot\text{imina}$) que involucra el correspondiente complejo catiónico de Ru y la bencil(fenil)amida aniónica. Este par iónico (**B**) es además estabilizado por interacciones C-H \cdots N (1.87 Å) y C-H \cdots Ru (2.01 Å).

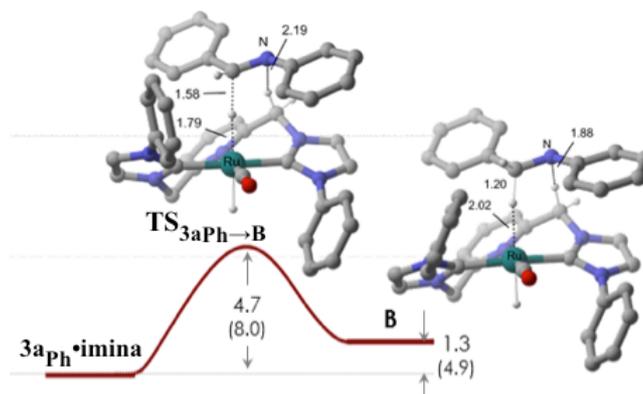


Figura 6. Perfil de energía para la transferencia de un hidruro de $3a_{Ph}$ a la *N*-bencilidenanilina. El punto cero y la dispersión corregida ΔE ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) en medio de THF continuo (los datos entre paréntesis corresponden a ΔG en THF). El esquema representa las geometrías optimizadas DFT del estado de transición correspondiente y del par iónico resultante, **B**.

Siguiendo este punto, la transferencia de hidrógeno del correspondiente enlace metilénico CH_2 del ligante CNC de **B** hacia el nitrógeno de la amida puede ocurrir para generar *N*-bencilanilina y A_{Ph} , el cual puede entonces reaccionar con más H_2 e imina, y

de esta manera cerrar el ciclo catalítico. La segunda transferencia de hidrógeno a partir de **B** tiene una barrera de tan sólo $2.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, y es exotérmica por $7.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sin embargo, los cálculos muestran que la barrera de coordinación del N de la bencil(fenil)amida hacia Ru para originar las especies **C** puede ser termodinámicamente favorecida ($\Delta G = -14.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para **B**). La N-coordinación de una amida intermedia de Ru para generar especies estables puede explicar la transferencia de hidruro observada mediante RMN, pero de acuerdo con los resultados de los cálculos descritos hasta este punto, esto representaría un déficit termodinámico que podría detener la catálisis.

Alternativamente, Dub y col.^[66], así como Pidko y col.^[67] recientemente propusieron el rol de la coordinación de una segunda molécula de hidrógeno a Ru previa a una segunda transferencia de hidrógeno dentro del proceso de hidrogenación asimétrica para la obtención de cetonas e hidrogenación de CO_2 respectivamente (Figura 7); aunque cabe mencionar que en esas reacciones se emplearon presiones de H_2 más altas que en este estudio.

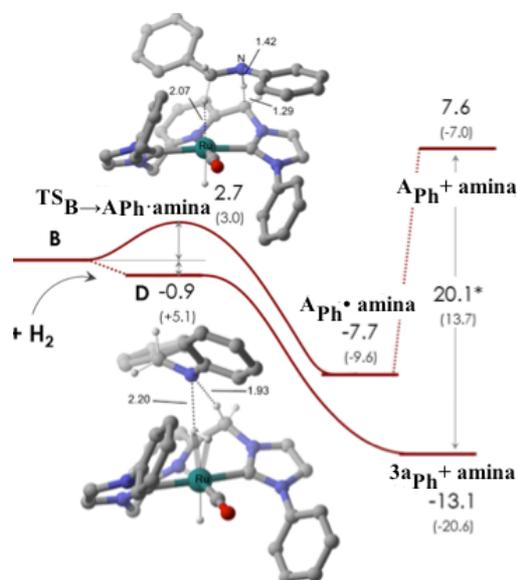


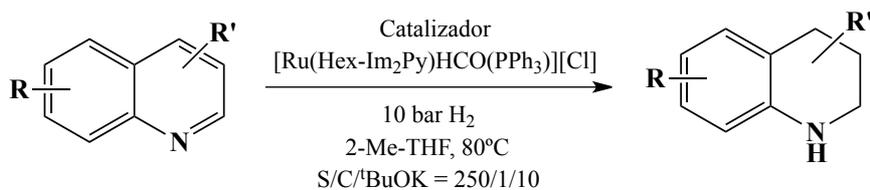
Figura 7. La competencia por la protonación del anión bencil(fenil)amida por un fragmento CH_2 del par iónico **B** o por el ligante dihidrogenado del par iónico **D**. El punto cero y la dispersión corregidos ΔE ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) en THF continuo (los datos entre paréntesis corresponden al ΔG en THF). Las inserciones representan las geometrías optimizadas-DFT del estado de transición de la transferencia de hidrógeno a partir de **B** (superior) y del par iónico **D** (inferior).

En este caso, la escisión de la interacción $\text{C-H}\cdots\text{Ru}$ y la coordinación de H_2 a Ru en **B** es exotérmica con $0.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (y endérgica por sólo $5.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). La segunda

transferencia de hidrógeno del nuevo par iónico (**D**) puede entonces ocurrir a partir de la coordinación de H₂, que de acuerdo con el escaneo de la energía potencial relajada puede ocurrir sin barrera energética (ningún estado de transición fue encontrado para esta transformación), generando bencilanilina y **3a_{Ph}**, con $\Delta G = - 20.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, cerrando así el ciclo catalítico. Estos resultados, sugirieron que ambas vías de reacción pueden competir en la hidrogenación catalítica de iminas empleando complejos tipo pinza Ru-CNC (**1a-Cl** y **1b-Cl**) (Esquema 16). Sin embargo, la relativa estabilidad del compuesto intermediario **C** (el cual se puede asignar dentro de los intermediarios detectados en la reacción de **3a** y **S_{Bn}**), se encuentra en congruencia con el mecanismo en el cuál la imida intermediaria **B** es protonada por una segunda molécula de H₂ coordinada a Ru.

1.5.6. Actividad del complejo 1b-Cl en hidrogenación catalítica de N-heterociclos.

La hidrogenación de N-heterociclos es de amplio interés en la síntesis de diversos productos, especialmente en la industria farmacéutica. Por lo anterior, se decidió explorar la capacidad de los catalizadores de Ru que incorporan ligantes CNC en la hidrogenación catalítica de N-heterociclos en base al siguiente esquema de reacción (Esquema 17); los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 3.

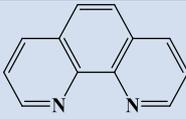
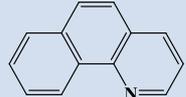
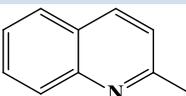
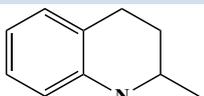
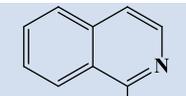
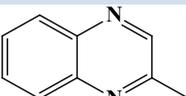
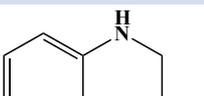
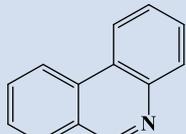
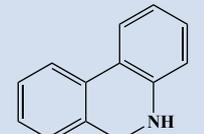


Esquema 17. Esquema general para la hidrogenación de N-heterociclos.

Con base en los resultados que se reportan en la Tabla 3 se observa que el complejo de rutenio **1b-Cl** hidrogena a la 1,10-fenantrolina y la 4,7-fenantrolina con elevadas conversiones después de 24 h (Entradas 1 y 2), mientras que en el caso de la benzo(*h*)quinolina se requieren de altas cargas de catalizador (Entrada 3b) para observar una buena conversión hacia el producto hidrogenado. Un comportamiento similar se observa cuando se emplea quinaldina como sustrato (Entrada 4).

Es importante considerar que el cambio de la posición de *N*- y del sustituyente metilo en el anillo aromático representa cambios significativos en la actividad en hidrogenación de los complejos de rutenio que incorporan ligantes CNC (Entrada 5). Adicionalmente, es importante señalar que el complejo **1b-Cl** cataliza la reacción de hidrogenación de 2-metilquinoxalina y fenantrolina con altas conversiones (Entradas 6 y 7).

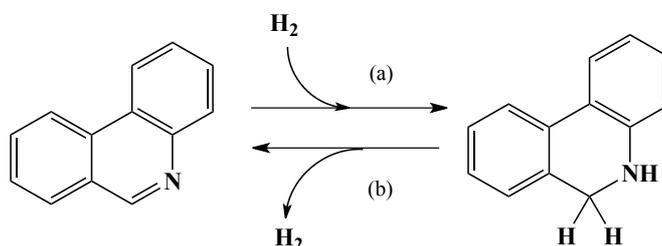
Tabla 3. Actividad catalítica del complejo **1b-Cl** en la hidrogenación de *N*-heterociclos.

Entrada	Sustrato	Conversión	Producto
1^a 1^b		100 100	
2^a 2^b		97 100	
3^a 3^b		21 74	
4^a 4^b		18 97	
5^a		0	
6^a		93	
7^a		95	

Condiciones: 10 bar de H₂, 80 °C, 2-Me-THF, base: ^tBuOK, 24 h; la conversión fue determinada por GC-MS. a) S/C/B = 250/1/10, b) S/C/B = 100/1/10.

Por otro lado, el desarrollo de diversos sistemas catalíticos para la deshidrogenación reversible de *N*-heterociclos está ganando un considerable interés para diversas aplicaciones en síntesis así como en almacenamiento de H₂^[68]. Con base en los resultados mostrados en la Tabla 3, se ha investigado la actividad catalítica del

complejo $[\text{Ru}(\text{Hex-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ en la hidrogenación reversible de fenantridina de acuerdo con el siguiente esquema.



a) 10 bar H_2 , 2-Me-THF, 80 °C, S/C/ $^t\text{BuOK}$ = 250/1/10

b) dioxano, reflujo, S/C/ $^t\text{BuOK}$ = 100/1/10

Esquema 18. Esquema para la reacción de hidrogenación reversible de fenantridina.

La fenantridina fue hidrogenada en 24 h a 10 bar de H_2 a 80 °C usando una relación S/C/B = 250/1/10, con una conversión de 95%. Adicionalmente, el complejo **1b-Cl** cataliza eficientemente la deshidrogenación aceptora de 5,6-dihidrofenantridina con una conversión completa en dioxano a temperatura de reflujo (24 h, S/C/B = 100/1/10). Estas observaciones son evidencia de la versatilidad de los complejos Ru que incorporan ligantes CNC para participar en diversos procesos de hidrogenación/deshidrogenación de *N*-heterociclos, así como la oportunidad de obtener nuevos compuestos de amplia importancia en síntesis orgánica.

I.6. Conclusiones.

- Las reacciones de los carbenos de plata tipo pinza Ag-CNC correspondientes en presencia del precursor de rutenio $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ permitieron la obtención de complejos catiónicos de rutenio tipo $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)]^+[\text{Cl}]^-$ (R= isopropilo, **a**; hexilo, **b**) **1a-Cl** y **1b-Cl** en buenos rendimientos.
- La caracterización espectroscópica por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **1a-Cl** y **1b-Cl** permitió corroborar la obtención de complejos de rutenio que integran ligantes tipo pinza CNC con características hemilábiles lo que favorece un ambiente de coordinación más versátil.
- Las reacciones estequiométricas del complejo **1a-Cl** en presencia de $t\text{BuOK}$ y los cálculos DFT realizados permitieron proponer un mecanismo de reacción de la hidrogenación de iminas catalizada por complejos de rutenio $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)]^+[\text{Cl}]^-$ (R= isopropilo, **a**; hexilo, **b**) donde la coordinación de una molécula de H_2 a Ru puede generar diversas especies intermediarias que participan en el proceso catalítico.
- Las reacciones de hidrogenación en presencia del complejo **1b-Cl** permitieron corroborar los alcances de los complejos de rutenio $[\text{Ru}(\text{R-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)]^+[\text{Cl}]^-$ que integran ligantes hemilábiles CNC para catalizar reacciones que involucran la hidrogenación de enlaces $\text{N}=\text{C}$, particularmente en iminas y *N*-heterociclos; presentando altos valores de conversión.
- Los resultados obtenidos de la reacción reversible de hidrogenación/deshidrogenación de fenantridina en presencia del complejo **1b-Cl** permitieron corroborar la capacidad de los complejos de rutenio que incorporan ligantes hemilábiles CNC para participar en reacciones que involucran el almacenamiento de H_2 en sustratos orgánicos.
- La síntesis de complejos organometálicos de Ru que incorporan ligantes hemilábiles CNC representa una oportunidad interesante para la obtención de complejos activos en diversos procesos catalíticos, así como la obtención de compuestos de amplia importancia en síntesis orgánica.



Complejos de rodio e iridio
[Rh(R-MesImPy)][BF₄] y [Ir(R-MesImPy)][BF₄]
(R = H, Ph ó 2,6-(OMe)-Ph) que incorporan
ligantes NHC derivados de piridina.

I.7. Objetivos.

Objetivo general.

- Sintetizar complejos de rodio e iridio que incorporen ligantes hemilábiles NHC derivados de piridina y determinar sus alcances como compuestos activos en la hidrosilación catalítica de alquinos terminales.

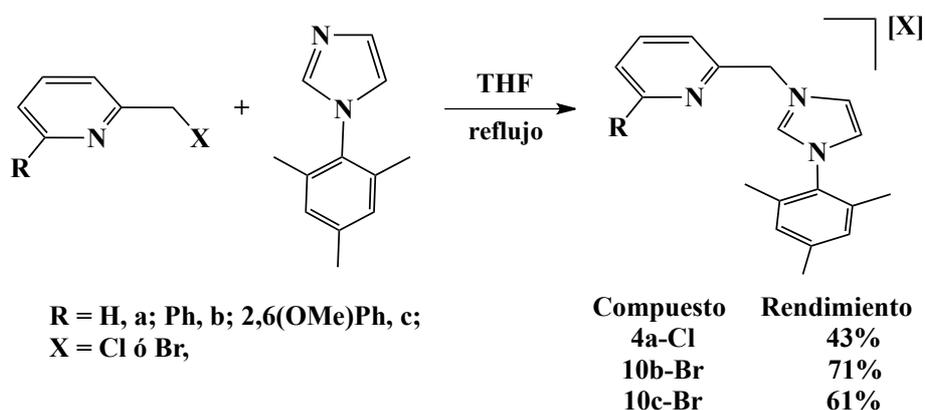
Objetivos específicos.

- Sintetizar sales de imidazolio a partir de 1-mesitil-1H-imidazol y 2-(aril)-6-(halometil)piridinas para la obtención de los carbenos de plata correspondientes $[\text{Ag}(\text{R-MesImPy})][\text{X}]$ (R= H, Ph ó 2,6-OMe-Ph y X= Br ó Cl).
- Sintetizar y caracterizar complejos catiónicos de rodio que incorporen ligantes hemilábiles NHC a partir de carbenos de plata $[\text{Ag}(\text{R-MesImPy})][\text{X}]$ y los precursores $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$ y $[\text{Rh}(\text{nbd})_2][\text{BF}_4]$; caracterizar los productos obtenidos.
- Determinar las posibles interacciones en solución de los complejos de rodio tipo $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{cod})][\text{BF}_4]$ y $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{nbd})][\text{BF}_4]$.
- Evaluar la reactividad de los complejos catiónicos de rodio en la hidrosilación catalítica de diversos alquinos terminales y determinar las condiciones óptimas para la obtención de nuevos vinilsilanos.
- Sintetizar y caracterizar complejos catiónicos de Ir a partir de carbenos de plata $[\text{Ag}(\text{R-MesImPy})][\text{X}]$ (R= H, Ph ó 2,6-OMe-Ph y X= Br ó Cl) y el precursor $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$; caracterizar los productos obtenidos.
- Evaluar los alcances de los complejos catiónicos de iridio $[\text{Ir}(\text{R-MesImPy})(\text{cod})][\text{BF}_4]$ en la hidrosilación catalítica de alquinos terminales y comparar los resultados con la evaluación catalítica de sus homólogos de rodio.

I.8. Resultados y discusión de los complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)][BF₄]. Reactividad en hidrosilación de alquinos terminales.

I.8.1. Síntesis de los ligantes derivados de las sales de imidazolio del tipo (R-MesImPy)[X].

Las sales de imidazolio de fórmula general [R-MesImPy][X] se sintetizaron con base en la metodología descrita previamente^[61]. Cuando se hace reaccionar la 2-(aril)-6-(halometil)piridina (R = H, fenil ó 2,6-dimetoxifenil; y X = Cl ó Br) con un equivalente de 1-mesitil-1H-imidazol en reflujo de THF (Esquema 19), se observa la formación de las respectivas sales de imidazolio (**4a-Cl**, **10b-Br** ó **10c-Br**) del tipo 2-(aril)-6-(mesitil imidazol-1-il)metil piridina como sólidos de color blanco o beige según sea el caso, con rendimientos que van del 43 al 71%.



Esquema 19. Síntesis de las sales de imidazolio tipo [R-MesImPy][X].

I.8.2. Caracterización espectroscópica de los ligantes derivados de las sales de imidazolio [R-MesImPy][X].

La caracterización de las sales de imidazolio **4a-Cl**, **10b-Br** ó **10c-Br** se realizó por espectroscopía de RMN de ¹H y de ¹³C{¹H}; los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 4 y 5.

En el espectro de RMN de ¹H del compuesto **4a-Cl** se observa en 10.81 ppm la señal correspondiente al protón *H* de imidazol; los protones olefínicos de imidazol se muestran como dos señales simples en 8.53 y 7.08 ppm que corresponden a las señales reportadas en bibliografía para este compuesto^[69].

Tabla 4. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de ^1H de los complejos **4a-Cl**, **10b-Br** y **10c-Br**.

Compuesto	H-2 _{imid}	CH _{imid}	CH _{2Py}	H-3 _{Py}	H-4 _{Py}	H-5 _{Py}	Otros
4a-Cl ^a	10.81	8.53 7.08	6.42	7.61	8.11	8.64	7.01 (2CH _{mes}) 2.35 (CH _{3mes}) 2.04 (2CH _{3mes})
10b-Br ^b	10.17	7.42 7.29	6.10	7.68	7.77	7.68	6.99 (2CH _{mes}) 2.31 (CH _{3mes}) 2.02 (2CH _{3mes})
10c-Br ^c	10.07	7.37 7.20	6.06	8.20	7.32	7.80	7.02 (2CH _{mes}) 2.33 (CH _{3mes}) 2.00 (2CH _{3mes})

a) Obtenido en CDCl_3 , 300 MHz, b) y c) Obtenido en CD_2Cl_2 , 400 MHz.

Tabla 5. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **4a-Cl**, **10b-Br** y **10c-Br**.

Compuesto	C-2 _{imid}	CH _{imid}	CH _{2Py}	C-3 _{Py}	C-4 _{Py}	C-5 _{Py}	Otros
4a-Cl ^a	141.0	123.91 23.6	53.7	123.7	137.5	123.7	130.6 (C-3, C-5 _{mes}) 20.9 (CH _{3mes}) 17.3 (2 CH _{3mes})
10b-Br ^b	138.3	124.2, 120.2	53.9	123.0	138.0	121.7	129.6 (C-3, C-5 _{mes}) 20.88 (CH _{3mes}) 17.44 (2 CH _{3mes})
10c-Br ^c	138.1	126.61 21.9	55.7	123.8	137.2	122.4	129.7 (C-3, C-5 _{mes}) 20.8 (CH _{3mes}) 17.2 (2CH _{3mes})

a) Obtenido en CDCl_3 , 100 MHz, b) y c) Obtenidos en CD_2Cl_2 , 100 MHz.

Los datos espectroscópicos de RMN de ^1H de las sales de imidazolio **10b-Br** y **10c-Br** están en concordancia con las estructuras propuestas, y en el mismo contexto, los desplazamientos observados para los protones H-2 de imidazol tienen semejanza con los de los compuestos previamente reportados^[61], encontrándose en las cercanías de 10 ppm (Figuras 8 y 9).

Adicionalmente, los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de las sales de imidazolio **10b-Br** y **10c-Br** muestran las señales correspondientes a la obtención de las sales de imidazolio esperadas, y el mismo patrón de señales del espectro de la sal **4a-Cl** reportado previamente en la bibliografía^[69].

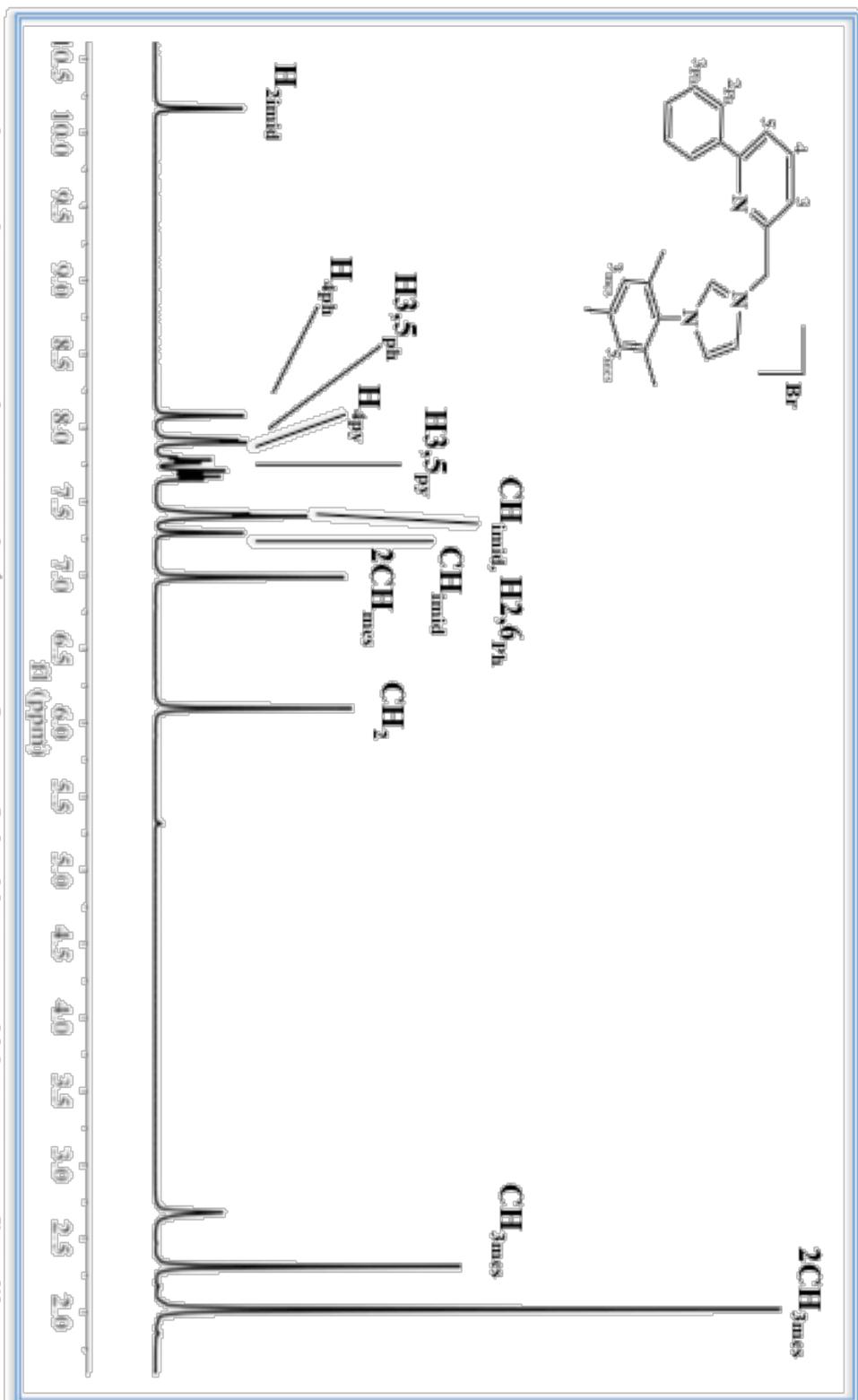


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H para el complejo 10b-Br a 400 MHz en CD_2Cl_2 .

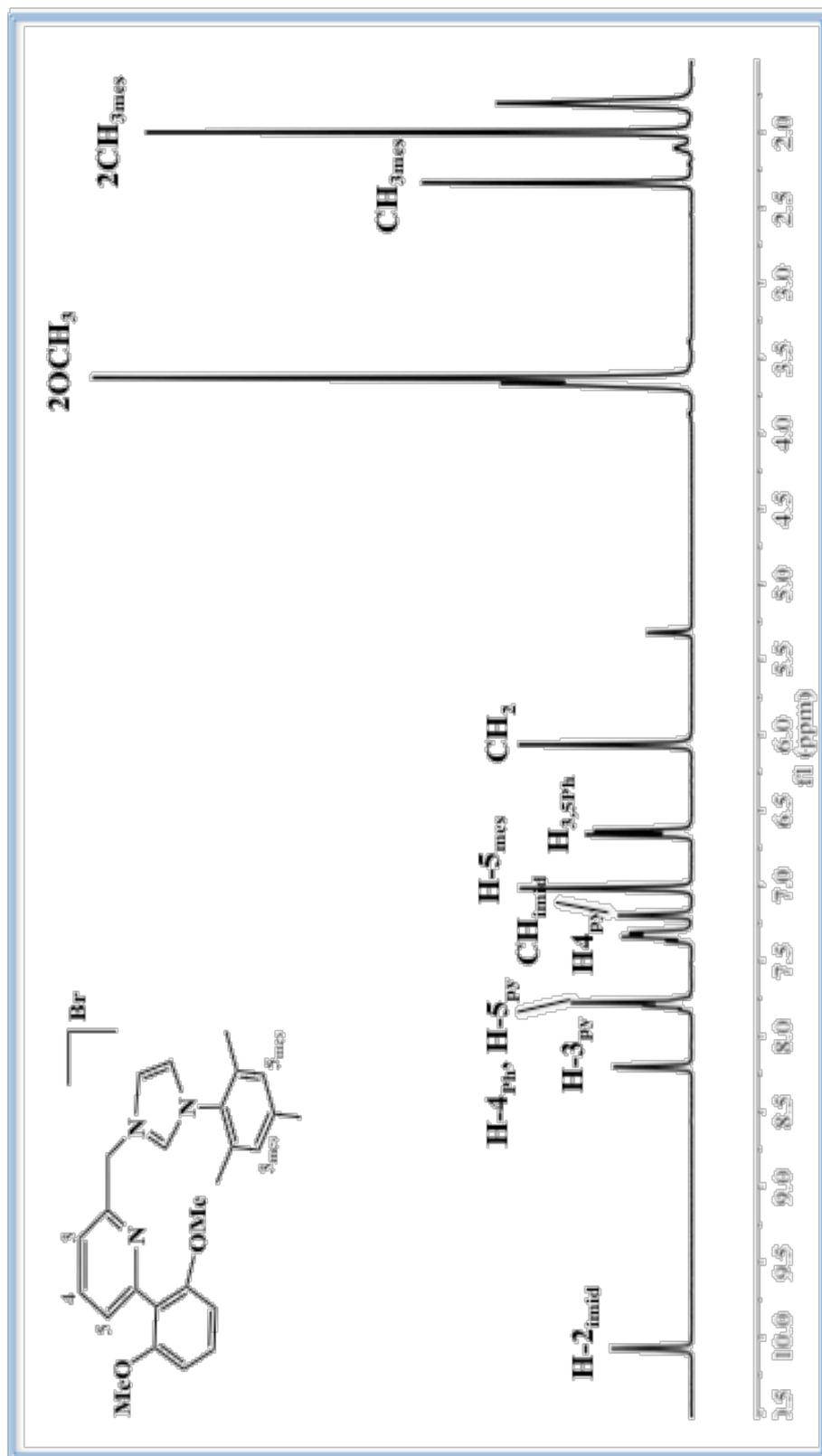
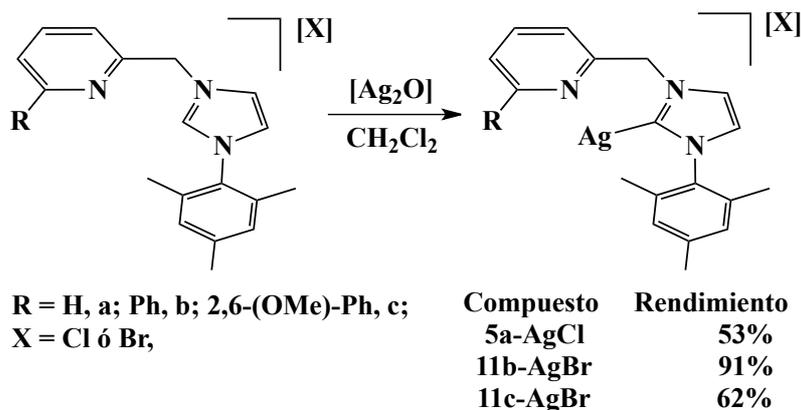


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **10c-Br** a 400 MHz en CD_2Cl_2 .

1.8.3. Síntesis de los carbenos de plata del tipo $[Ag(R-MesImPy)][X]$.

La síntesis de los carbenos de plata *N*-heterocíclicos se realizó con base en la metodología previamente establecida^[70, 71]. Se hizo reaccionar la sal correspondiente de imidazolio disuelta en CH_2Cl_2 en presencia de un equivalente de $[Ag_2O]$ en ausencia de luz, a temperatura ambiente con agitación durante 24 h, observándose la formación de los respectivos carbenos de plata del tipo $[Ag(R-MesImPy)][X]$ con rendimientos entre 53 y 91%.



Esquema 20. Síntesis de los carbenos de plata tipo $[Ag(R-MesImPy)][X]$.

1.8.4. Caracterización de los carbenos de plata $[Ag(R-MesImPy)][X]$.

La caracterización de los complejos de plata **5a-AgCl**, **11b-AgBr** y **11c-AgBr** $[Ag(R-MesImPy)][X]$ se llevó a cabo mediante espectroscopía de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, los resultados obtenidos se reportan en las Tablas 6 y 7.

En el espectro de RMN de 1H del complejo de plata **5a-AgCl** (Tabla 6) no se observa la señal correspondiente al protón *1H* de imidazol como consecuencia de la coordinación de Ag a la estructura carbénica. Por otro lado, el desplazamiento de la señal de ^{13}C de C-2 de imidazol de 141.0 a 121.8 ppm de la sal de imidazolio y su correspondiente complejo de Ag (Tablas 5 y 7) confirma la sustitución de H por Ag en la estructura carbénica del complejo **4a-Cl**.

Tabla 6. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de ^1H de los complejos **5a-AgCl**, **11b-Ag-Cl** y **11c-AgBr**.

Compuesto	CH_{imid}	CH_2	H-3_{Py}	H-4_{Py}	H-5_{Py}	Otros
5a-AgCl ^a	7.35	5.49	7.27	7.74	7.32	7.01 (2CH_{mes})
	7.01					2.35 (CH_{3mes})
						2.00 (2CH_{3mes})
11b-AgBr ^b	7.49	5.44	7.89	7.15	8.00	6.90 (2CH_{mes})
	6.96					2.31 (CH_{3mes})
						1.83 (2CH_{3mes})
11c-AgBr ^c	7.28	5.46	7.47	7.74	6.99	7.00 (2CH_{mes})
	7.16					2.36 (CH_{3mes})
						1.95 (2CH_{3mes})

a) Obtenido en CDCl_3 , 300 MHz, b) y c) Obtenidos en CD_2Cl_2 , 400 MHz.

Tabla 7. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **5a-AgCl**, **11b-Ag-Cl** y **11c-AgBr**.

Compuesto	C-2_{imid}	CH_{imid}	CH_2	C-3_{Py}	C-4_{Py}	C-5_{Py}	Otros
5a-AgCl ^a	121.8	123.0	57.3	129.5	150.0	123.5	137.5 (C-3, C-5_{mes})
		122.3					21.00 (CH_{3mes})
							17.7 (2CH_{3mes})
11b-AgBr ^b	121.7	122.71	54.6	120.3	138.1	122.8	134.9 (C-3, C-5_{mes})
		19.5					21.0 (CH_{3mes})
							17.6 (2CH_{3mes})
11c-AgBr ^c	118.6	136.9	57.2	125.9	135.6	122.8	129.2 (C-3, C-5_{mes})
		120.0					20.9 (CH_{3mes})
							17.4 (2CH_{3mes})

a) Obtenido en CDCl_3 , 100 MHz, b) y c) Obtenido en CD_2Cl_2 , 100 MHz.

Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los carbenos de plata **11b-AgBr** y **11c-AgBr** (Figuras 10 y 11) presentan desplazamientos similares a los observados en el complejo **5a-AgCl**, confirmando de esta manera la obtención de los carbenos de plata esperados.

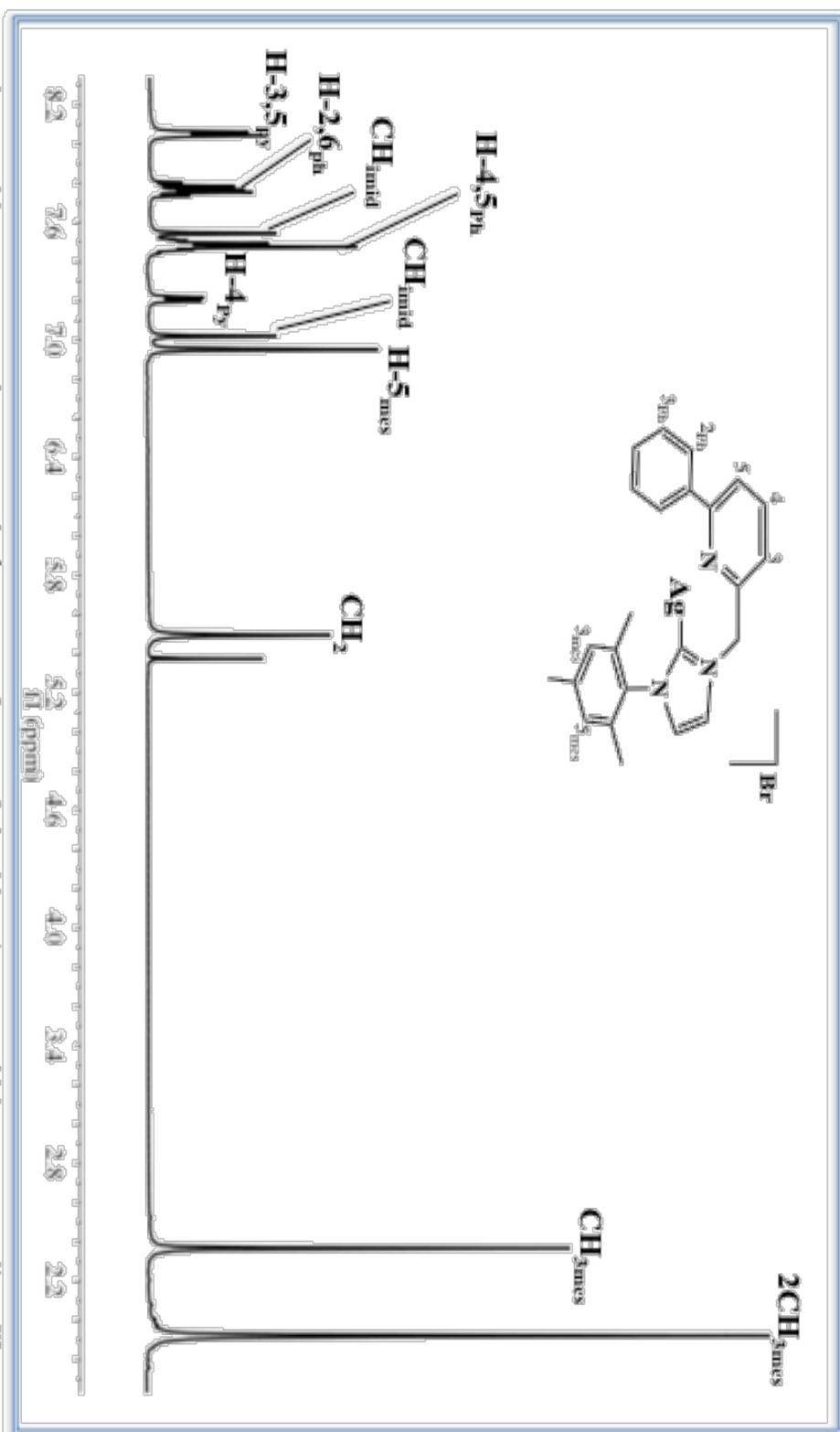


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H para el complejo 11b-AgBr a 400 MHz en CD_2Cl_2 .

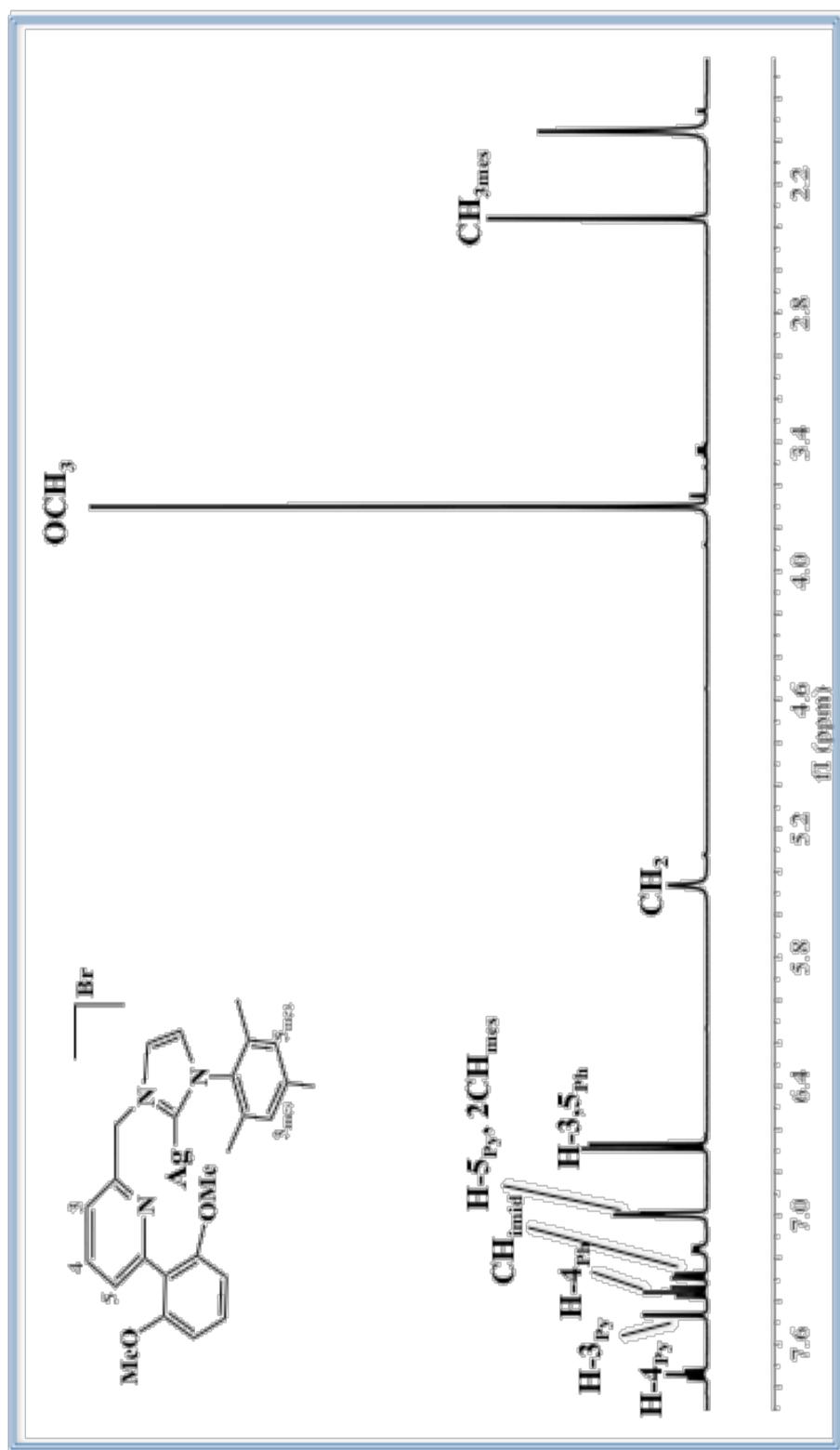
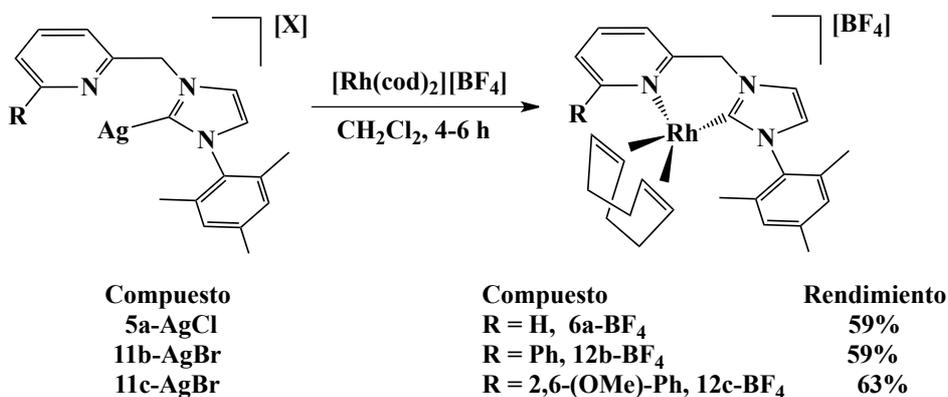


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **11c-AgBr** a 400 MHz en CD_2Cl_2 .

1.8.5. Síntesis de los complejos de rodio $[Rh(R\text{-MesImPy})(cod)][BF_4]$.

Después de realizar pruebas de reactividad de los ligantes $[Ag(R\text{-MesImPy})][X]$ frente a diferentes precursores de Rh, se observó que estos complejos carbénicos de plata con un halógeno como anión no coordinante son adecuados para la coordinación del ligante NHC (NHC = $[R\text{-MesImPy}]$) con los complejos de rodio de partida $[Rh(cod)_2][BF_4]$ y $[Rh(nbd)_2][BF_4]$ (cod = ciclooctadieno, ndb = norbornadieno). Con base a lo anterior, se hizo reaccionar el complejo de plata $[Ag(R\text{-MesImPy})][X]$ con un equivalente del complejo $[Rh(cod)_2][BF_4]$ en CH_2Cl_2 durante 4 h. La mezcla de reacción se filtra, es llevada a sequedad y es lavada con Et_2O ; se obtienen sólidos de color ocre o marrón según sea el caso, con rendimientos entre 59 y 63%.



Esquema 21. Síntesis de los complejos de rodio tipo $[Rh(R\text{-MesImPy})(cod)][BF_4]$ cod = ciclooctadieno.

1.8.6. Caracterización de los complejos de rodio $[Rh(R\text{-MesImPy})(cod)][BF_4]$.

En el espectro de RMN de 1H del complejo **6a-BF₄** (Tabla 8, Figura 12) se pueden observar dos señales anchas correspondientes a los CH de imidazol a 7.08 y 7.00 ppm; mientras que para el grupo CH_2 puente se observa un conjunto de señales dobles en 6.02 y 5.72 ppm con constantes de acoplamiento $^2J_{H-H} = 13.5$ y 15.7 Hz, respectivamente. La señal correspondiente al CH del fragmento piridínico H-4 se presenta como una señal doble a 7.96 ppm, con una constante de acoplamiento $^3J_{H-H} = 1.4$ Hz; la señal correspondiente al H-3 de piridina se observa como una señal simple a 7.94 ppm; mientras que la señal de H-5 se presenta como una señal múltiple a 7.42 ppm con una constante de acoplamiento $^3J_{H-H} = 3.0$ Hz. Es importante mencionar la presencia de señales dobles para el grupo CH_2 puente en RMN de 1H del complejo de rodio **6a-BF₄**,

en contraste con la señal simple que se presenta en el precursor de plata **5a-AgCl** (Tabla 6), se asocia a un posible movimiento dinámico en el complejo de rodio en solución. Por otro lado, las señales *CH* de imidazol y *CH* de piridina no muestran cambios significativos en sus señales, asociados a la conservación de la estructura carbénica del precursor de plata correspondiente.

Tabla 8. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de ^1H de los complejos **6a-BF₄**, **12b-BF₄** y **12c-BF₄** en CD_2Cl_2 a 400 MHz.

Compuesto	<i>CH</i> _{imid}	<i>CH</i> _{2Py}	<i>H-3</i> _{Py}	<i>H-4</i> _{Py}	<i>H-5</i> _{Py}	Otros
6a-BF₄	7.08	6.02	7.94	7.96	7.42	7.58 (<i>CH</i> _{mes})
	7.00	5.72				6.81 (<i>CH</i> _{mes})
						2.37 (<i>CH</i> _{3mes})
						2.01 (2 <i>CH</i> _{3mes})
12b-BF₄	7.14	6.44	8.29	7.76	8.29	7.59 (2 <i>CH</i> _{mes})
	7.04	5.95				2.01 (2 <i>CH</i> _{3mes})
						1.84 (<i>CH</i> _{3mes})
12c-BF₄	7.64	6.42	6.59	7.44	7.25	5.55 (2 <i>CH</i> _{mes})
	6.76	5.77				2.35 (2 <i>CH</i> _{3mes})
						2.05 (<i>CH</i> _{3mes})

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **6a-BF₄** (Tabla 9) muestra las señales correspondientes a los *CH* de imidazol en 123.1 y 122.3 ppm. El grupo metilénico puente presenta una señal simple en 55.9 ppm mientras que el *C* carbénico muestra una señal a 98.5 ppm; el fragmento piridínico muestra señales de ^{13}C entre 125 y 177 ppm. Los desplazamientos químicos para estos derivados fueron comparados con desplazamientos químicos reportados en bibliografía para la obtención de complejos que incorporan fragmentos NHC^[61]. En relación con el precursor de plata **5a-AgCl** (Tabla 7) se puede observar un desplazamiento para la señal correspondiente a *C-2* de piridina de 121.8 a 98.5 ppm correspondiente a la transmetalación de Ag por Rh en la estructura del ligante. Por otro lado, las señales correspondientes a *CH* de imidazol y *CH*₂ puente no presentan ningún cambio con respecto al precursor de plata correspondiente.

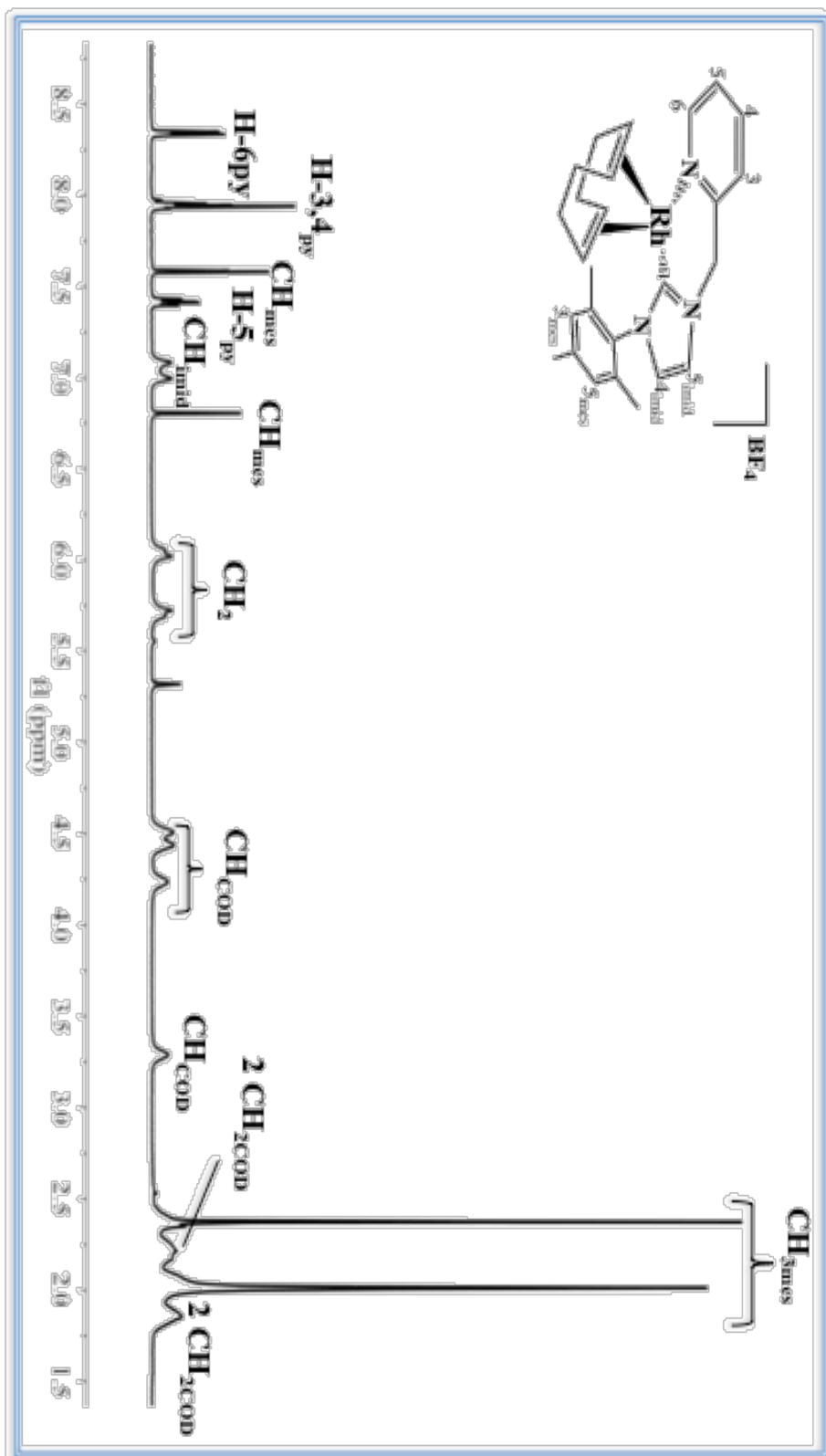


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **6a**- BF_4 a 400 MHz en CD_2Cl_2 .

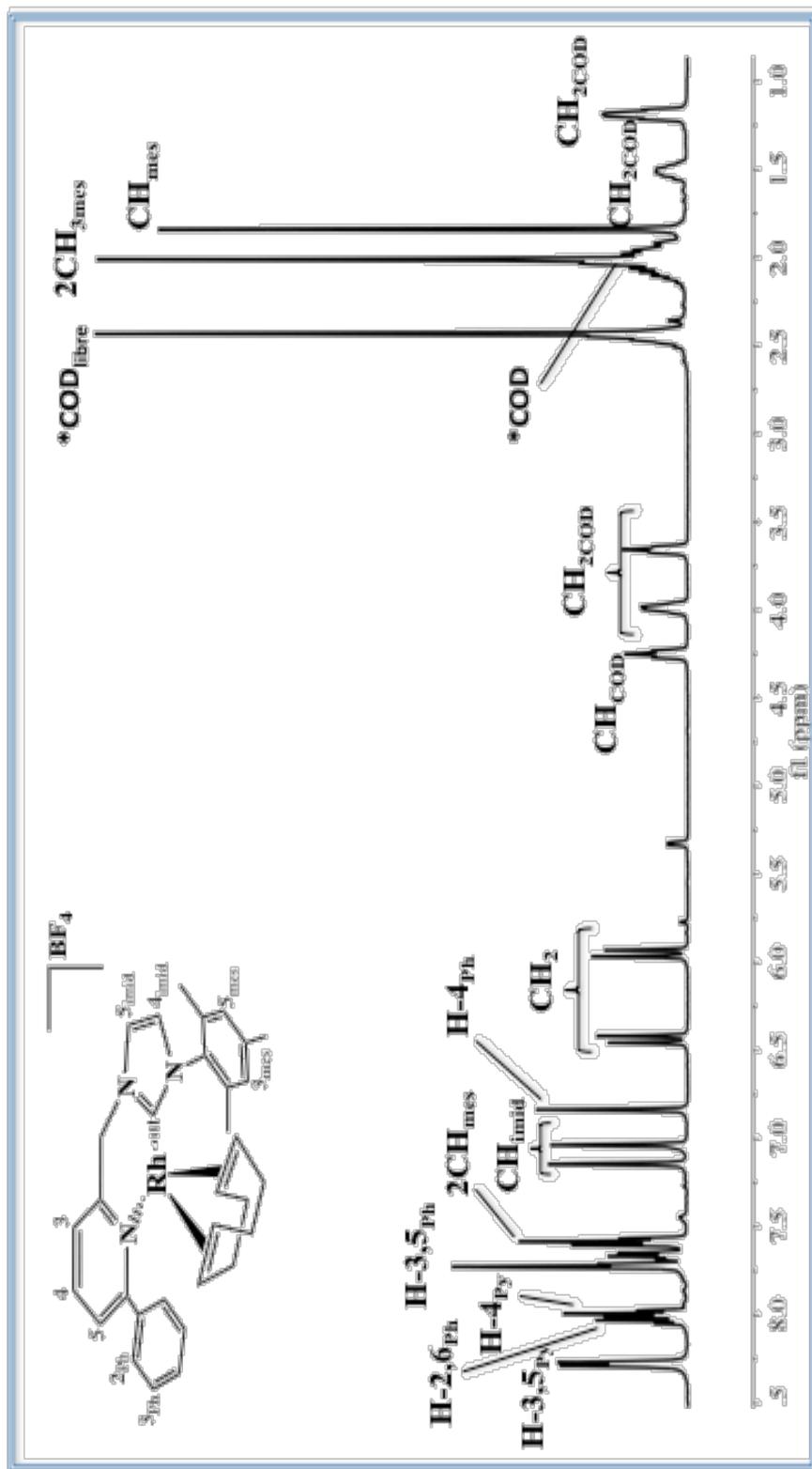


Figura 13. Espectro de RMN de ¹H para el complejo **12b-BF₄** a 400 MHz en CD₂Cl₂.

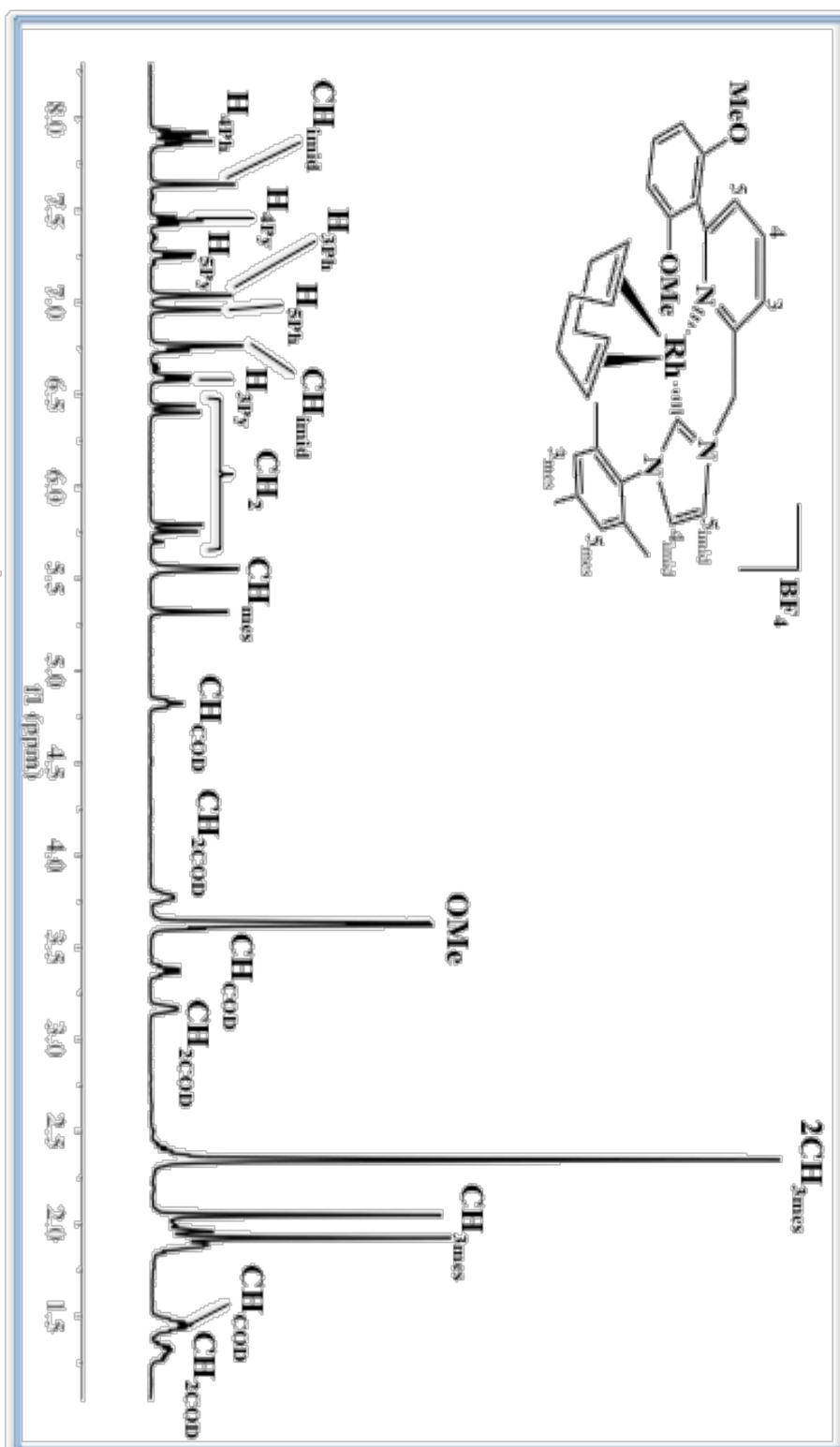


Figura 14. Espectro de RMN de ¹H para el complejo 12c-BF₄ 400 MHz en CD₂Cl₂.

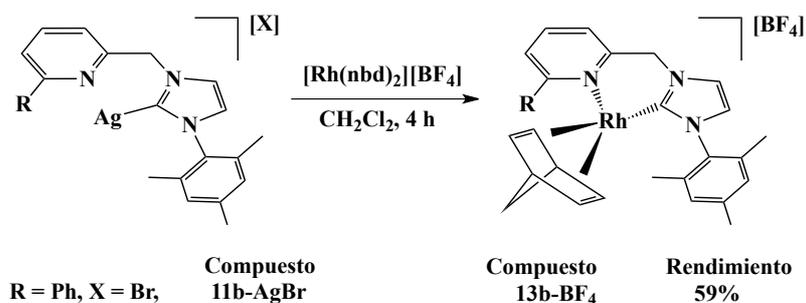
Tabla 9. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **6a-BF₄**, **12b-BF₄** y **12c-BF₄** en CD_2Cl_2 a 100 MHz.

Compuesto	C-2 _{imid}	CH _{imid}	CH _{2-Py}	C-3 _{Py}	C-4 _{Py}	C-5 _{Py}	Otros
6a-BF₄	98.5	123.1 122.3	55.9	135.1	177.0	125.7	139.7 (C-3 _{mes}) 139.6 (C-5 _{mes}) 27.9 (CH _{3mes}) 20.8 (2CH _{3mes})
12b-BF₄	73.5	92.4 75.4	56.5	123.0	154.7	120.3	126.6 (C-3, C-5 _{mes}) 20.9 (CH _{3mes}) 17.6 (2CH _{3mes})
12c-BF₄	56.8	103.5 98.8	55.4	123.8	138.8	121.8	131.6 (C-3 _{mes}) 129.2 (C-5 _{mes}) 18.5 (CH _{3mes}) 17.6 (2CH _{3mes})

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **12b-BF₄** y **12c-BF₄** (Tabla 8, Figuras 13 y 14) muestran señales dobles entre 5.8 y 6.5 ppm correspondientes a los protones metilénicos CH_2 puente; mientras que en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 9), los desplazamientos de la señales de carbono carbénico con respecto al precursor de plata correspondiente (Tabla 7) son asociados a la transmetalación de Ag por Rh en los compuestos tipo $[\text{Ag}(\text{R-MesImPy})][\text{X}]$. En todos los casos, las señales de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están en concordancia con la obtención de los complejos de Rh esperados. Adicionalmente, las observaciones realizadas sugieren la existencia de un efecto dinámico en solución de los complejos de rodio tipo $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})][\text{BF}_4]$.

1.8.7. Síntesis del complejo $[\text{Rh}(\text{Ph-MesImPy})(\text{nbd})][\text{BF}_4]$.

Por otra parte, se ha considerado la posible influencia de la olefina en la actividad de los complejos de rodio en el proceso de hidrosilación catalítica. Cuando se hace reaccionar el complejo de plata **11b-AgBr** y el precursor de rodio $[\text{Rh}(\text{nbd})_2][\text{BF}_4]$ en CH_2Cl_2 durante 4 h, se obtiene el complejo **13b-BF₄** con un rendimiento del 59% (Esquema 22).



Esquema 22. Síntesis del complejo de rodio tipo $[\text{Rh}(\text{Ph-MesImPy})(\text{nbd})][\text{BF}_4]$ nbd = norbornadieno.

1.8.8. Caracterización del complejo de rodio $[Rh(Ph-MesImPy)(nbd)][BF_4]$.

La caracterización del complejo de rodio **13b-BF₄** se realizó por espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C{¹H}; los datos comparativos de la caracterización de este complejo y de su homólogo **12b-BF₄** se muestran en las Tablas 10 y 11.

En el espectro de RMN de ¹H del complejo **13b-BF₄** se pueden observar dos señales anchas correspondientes a los CH de imidazol a 7.21 y 7.00 ppm; mientras que para el grupo CH₂ puente, se muestra un conjunto de señales dobles en 6.19 y 5.83 ppm; la señal correspondiente al CH del fragmento piridínico H-4 se muestra como una señal doble a 7.74 ppm; la señal correspondiente al H-3 de piridina se muestra como una señal simple a 7.93 ppm; mientras que la señal de H-5 se presenta como una señal simple a 8.01 ppm. Estas observaciones están en concordancia con los datos espectroscópicos del complejo homólogo **12b-BF₄**.

Tabla 10. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de ¹H de los complejos **12b-BF₄** y **13b-BF₄** en CD₂Cl₂ a 400 MHz.

Compuesto	CH _{imid}	CH _{2-py}	H-3 _{py}	H-4 _{py}	H-5 _{py}	Otros
12b-BF₄	7.14	6.44	8.29	7.76	8.29	7.59 (2CH _{mes})
	7.04	5.95				2.01 (2CH _{3mes})
						1.84 (CH _{3mes})
13b-BF₄	7.21	6.19	7.93	7.74	8.01	7.63 (CH _{mes})
	7.00	5.83				6.82 (CH _{mes})
						2.44 (CH _{3mes})
						2.05 (CH _{3mes})
						1.85 (CH _{3mes})

Tabla 11. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de ¹³C{¹H} de los complejos **12b-BF₄** y **13b-BF₄** en CD₂Cl₂ a 100 MHz.

Compuesto	C-2 _{imid}	CH _{imid}	CH _{2-py}	C-3 _{py}	C-4 _{py}	C-5 _{py}	Otros
12b-BF₄	73.5	92.4	56.5	123.0	154.7	120.3	126.6 (C-3, C-5 _{mes})
		75.4					20.9 (CH _{3mes})
							17.6 (2CH _{3mes})
13b-BF₄	64.9	123.2	56.0	129.5	123.4	78.8	135.6 (C-3 _{mes})
		82.3					135.4 (C-5 _{mes})
							21.3 (2 CH _{3mes})
							17.4 (CH _{3mes})

Por otro lado, los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de rodio **12b-BF₄** y **13b-BF₄** no presentan diferencias significativas en las señales correspondientes al fragmento piridínico, mientras que la señales correspondientes a ^{13}C del fragmento imidazolio presentan diferencias espectroscópicas debido a la presencia de diferentes olefinas coordinadas al centro metálico.

1.8.9. Interacciones en solución de los complejos de rodio del tipo [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF₄] y [Rh(R-MesImPy)(nbd)][BF₄].

Los complejos de rodio **6a-BF₄**, **12b-BF₄**, **12c-BF₄** y **13b-BF₄** muestran un patrón de señales dobles entre 6.5 y 8.0 ppm a temperatura ambiente en RMN de ^1H correspondientes a los protones CH_2 puente a la piridina del ligante NHC, indicando la posible existencia de un proceso dinámico de estos complejos en solución. Con base en estas observaciones se obtuvieron los espectros de RMN de ^1H de los complejos de rodio tipo $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{cod})][\text{BF}_4]$ y $[\text{Rh}(\text{R-MesImPy})(\text{nbd})][\text{BF}_4]$ en CD_2Cl_2 y CD_3CN a diferentes temperaturas.

A manera de ejemplo, en la Figura 15 se muestran los cambios dependientes de la temperatura de las señales de los protones puente $\text{CH}_2\text{-Py}$ del complejo **6a-BF₄** en solución.

Como puede observarse en el espectro de RMN de ^1H de la Figura 15, a -10°C el complejo **6a-BF₄** en CD_2Cl_2 muestra un par de señales dobles a 6.07 y 5.73 ppm con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{H-H}} = 14.2$ y 14.9 Hz correspondientes a las señales CH_2 puente. El incremento de la temperatura origina el ensanchamiento de las señales; a la temperatura de coalescencia (40°C), las señales $\text{CH}_2\text{-Py}$ se muestran como singuletes anchos a 6.07 y 5.80 ppm. Por otro lado, a 0°C las señales correspondientes a los CH de imidazol se presentan como dos singuletes a 7.12 y 7.02 ppm, mientras que a la temperatura de coalescencia (40°C), estas señales se muestran como un singulete ancho a 7.10 ppm. Adicionalmente, a -10°C las señales correspondientes a dos grupos CH_3 de mesitilo se muestran como una señal doble a 2.04 ppm con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 14.0$ Hz; estas señales coalescen por efecto de la temperatura a una señal simple a 2.06 ppm a 30°C .

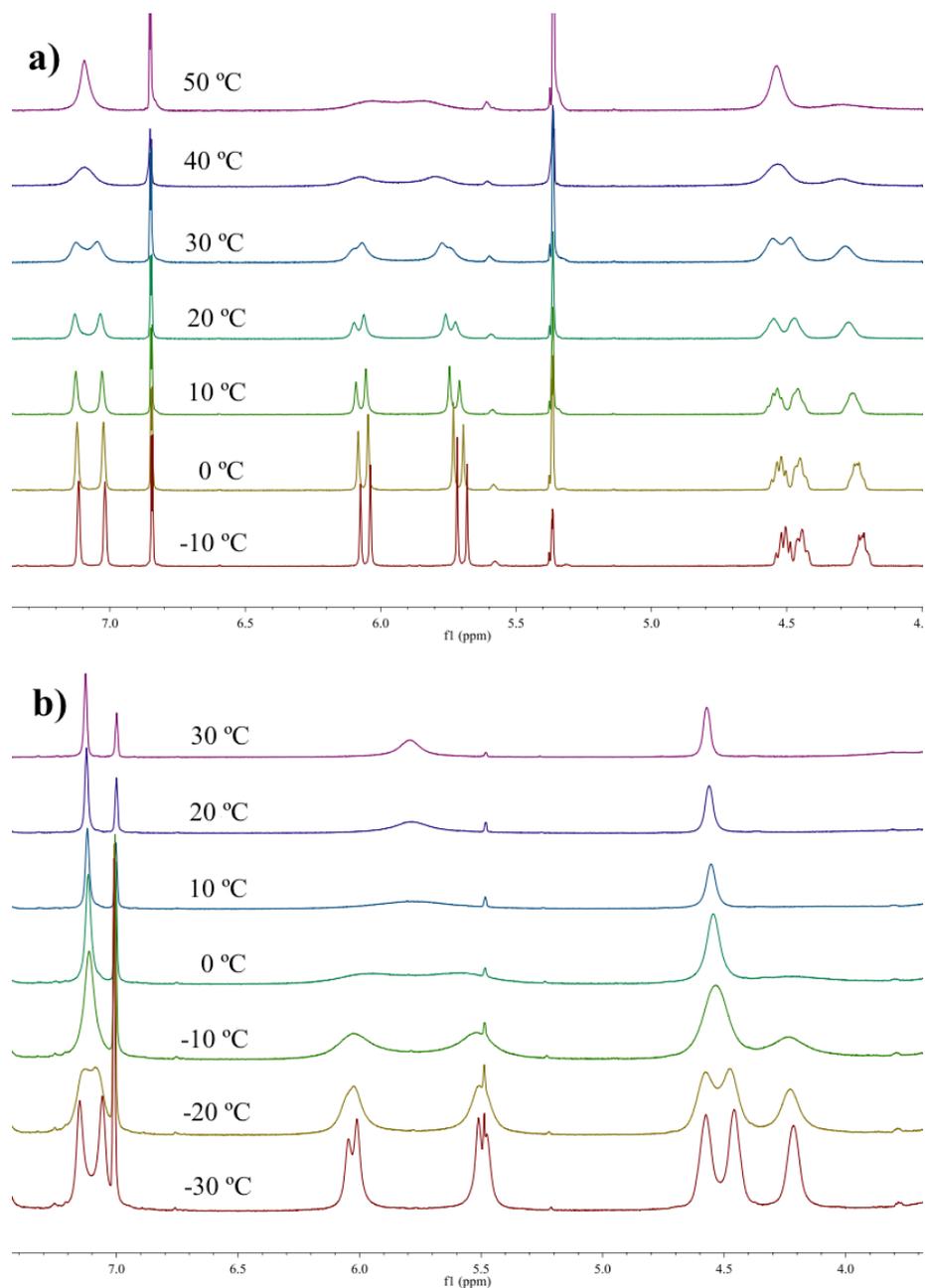


Figura 15. Perfil de cambios dependientes de la temperatura en las señales de los protones CH_2 -Py del complejo **6a-BF₄**. a) en CD_2Cl_2 y b) en CD_3CN .

Por otro lado, en el espectro de RMN de ^1H a -30°C del complejo **6a-BF₄** en CD_3CN se observa un par de señales dobles a 6.03 y 5.49 ppm con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{H-H}} = 13.2$ y 13.6 Hz correspondientes a las señales CH_2 puente a la piridina. El incremento de la temperatura origina el ensanchamiento de las señales; a la temperatura de coalescencia (-10°C), las señales CH_2 -Py se muestran como singuletes anchos a 6.03 y 5.49 ppm. Por otro lado, a -30°C las señales correspondientes a los CH de imidazol se

presentan como dos singuletes a 7.15 y 7.06 ppm, mientras que a la temperatura de coalescencia estas señales se muestran como un singulete ancho a 7.10 ppm.

Las observaciones anteriores sugieren que existe un equilibrio dinámico en solución del complejo **6a-BF₄** dependiente de la temperatura. La dependencia lineal de las señales en RMN de ¹H con la temperatura permitió calcular los valores de ΔG para este proceso a partir de la ecuación de Eyring a la temperatura de coalescencia estimada; los resultados obtenidos para los complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF₄] y [Rh(R-MesImPy)(nbd)][BF₄] se concentran en la Tabla 12.

Tabla 12. Barreras de energía libre calculadas a la temperatura de coalescencia de las señales CH₂ de los complejos **6a-BF₄**, **12b-BF₄**, **12c-BF₄** y **13b-BF₄**.

Complejo	Solvente	T _c (°C)	ΔG (kcal/mol)
6a-BF₄	CD ₂ Cl ₂	30	14.37
6a-BF₄	CD ₃ CN	-20	11.63
12b-BF₄	CD ₃ CN	-20	11.89
12c-BF₄	CD ₃ CN	20	15.10
13b-BF₄	CD ₂ Cl ₂	30	14.39

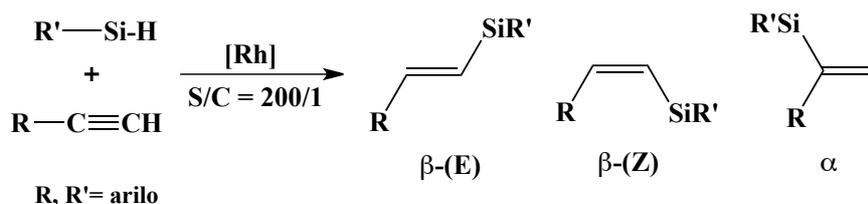
Se ha observado que algunos complejos de Pd que incorporan ligantes CNC del tipo [Pd(CNC)][X] (X = halógeno o anión no coordinante) presentan comportamientos dinámicos atribuidos a la inter-conversión de los conformeros derivados de la torsión del ligante NHC^[72, 73]. Con base en lo anterior, es posible asociar la presencia de diversos procesos dinámicos en solución de los complejos [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF₄]; en particular, los patrones de las señales dobles de RMN de ¹H del grupo CH₂ puente de los complejos **6a-BF₄**, **12b-BF₄**, **12c-BF₄** y **13b-BF₄** se atribuyen a una lenta inter-conversión del ligante coordinado al centro metálico y la confirmación del carácter hemilábil del ligante NHC.

1.8.10. Reactividad de los complejos de rodio tipo [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF₄] y [Rh(R-MesImPy)(nbd)][BF₄] en la hidrosilación catalítica de alquinos.

Existen evidencias de la actividad de catalizadores de Rh y Pt que incorporan fragmentos del tipo CNC (X= halógeno o anión no coordinante) o especies análogas neutras, como complejos activos en la hidrosilación catalítica de alquenos y alquinos^[60, 74]. Con base en lo anterior se realizó un estudio de la posible actividad de los complejos

6a-BF₄, **12b-BF₄**, **12c-BF₄** y **13b-BF₄** en la hidrosilación catalítica de alquinos que incorporan un fragmento NHC y diversos grupos sustituyentes en la otra mitad de la molécula, como una alternativa que favorece un ambiente de coordinación más versátil.

Como primer paso, se realizó un estudio para determinar las condiciones experimentales adecuadas para la evaluación de los complejos de rodio en la hidrosilación catalítica de alquinos. Se probaron diferentes disolventes orgánicos como MeCN, ¹PrOH, CH₂Cl₂, THF y 2-Me-THF y diferentes relaciones sustrato–catalizador en la hidrosilación de fenilacetileno en presencia de tri-*n*-propilsilano y el complejo **12c-BF₄**. Los resultados indicaron que en CH₂Cl₂ a 60 °C y con una relación S/C = 200/1 existe una adecuada conversión de los materiales de partida, obteniéndose una mezcla de reacción de los isómeros β(*E*) y α del producto esperado. A continuación se muestra el esquema general de reacción para el proceso de hidrosilación catalítica de alquinos terminales.



Esquema 23. Esquema general de reacción para la hidrosilación catalítica de alquinos.

Con base en este esquema general, se realizó la evaluación de las propiedades catalíticas de los complejos tipo [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF₄] y [Rh(R-MesImPy)(nbd)][BF₄] en la hidrosilación de fenilacetileno en presencia de tri-*n*-propilsilano; los resultados obtenidos se concentran en la Tabla 13.

Tabla 13. Evaluación de los complejos **6a-BF₄**, **12b-BF₄**, **12c-BF₄** y **13b-BF₄** en la hidrosilación catalítica de fenilacetileno.

Complejo	Conversión (%)	Productos (%) β(<i>E</i>) / β(<i>Z</i>) / α
6a-BF₄	100	86 / 0 / 14
12b-BF₄	100	89 / 0 / 11
12c-BF₄	100	99 / 0 / 1
13b-BF₄	91	97 / 0 / 3

Condiciones: 60 °C, 4h, CD₂Cl₂, S/C = 200/1, fenilacetileno / tri-*n*-propilsilano = 1 eq./1.1 eq. Conversión determinada por RMN de ¹H.

Como puede observarse en la Tabla 13, las reacciones de hidrosilación en presencia de los complejos **6a-BF₄**, **12b-BF₄** y **12c-BF₄** muestran una conversión de 100% de fenilacetileno hacia el producto esperado después de 4 h a 60°C en presencia de tri-*n*-propilsilano; por otro lado, es importante considerar que el catalizador **12c-BF₄** presenta una mayor selectividad hacia el isómero β -(*E*)-vinilsilano, lo que se asocia a una mayor capacidad de intercambio entre el centro metálico y el protón *H* del fenilacetileno en el complejo con un grupo arilo más voluminoso sustituido en posición orto- a la piridina. Por otro lado, cuando se emplea del complejo **13b-BF₄** que incorpora una molécula de norbornadieno se observa una disminución en la conversión en hidrosilación catalítica de alquinos terminales por efecto de la olefina coordinada en contraste con el compuesto homólogo con un grupo ciclooctadieno coordinado **12b-BF₄**.

Tomando como base estas observaciones se eligió el catalizador **12c-BF₄** como el mejor candidato para realizar un estudio de la competencia de los complejos de rodio que incorporan ligantes NHC en la actividad en hidrosilación catalítica de alquinos. Como siguiente paso, se seleccionaron diferentes silanos para determinar los alcances de este complejo en el proceso de hidrosilación de fenilacetileno; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 14.

De acuerdo con estos resultados, se observaron altas conversiones de los productos esperados en presencia de tri-*n*-propilsilano (Entrada 1) con una elevada selectividad hacia el producto β -(*E*)-vinilsilano; mientras que al emplear tri-etoxisilano la selectividad es relativamente menor. Los altos valores de conversión (Entrada 2) permiten concluir que no existe un efecto significativo de los sustituyentes O-Et en la actividad del complejo **12c-BF₄** en hidrosilación catalítica. Un efecto opuesto se observa en el caso de sustituyentes que presentan impedimento estérico, como en el caso del tri-isopropilsilano (Entrada 3) o difenilsilano (Entrada 5). Sin embargo, cuando se emplean silanos que incorporan sólo un grupo fenilo, se observan elevados valores de conversión en la hidrosilación de fenilacetileno (Entradas 4 y 6), lo que se asocia a la versatilidad del complejo **12c-BF₄** para catalizar reacciones con diferentes silanos sustituidos. Adicionalmente, cuando se emplean silanos que incorporan grupos siloxi (Entrada 7) o sililo (Entrada 8) se obtienen elevadas conversiones en hidrosilación con relaciones S/C = 500/1; es importante señalar que la reacción de hidrosilación de

fenilacetileno con *tris*(trimetilsilil)silano es más selectiva hacia el producto α -vinilsilano.

Tabla 14. Actividad catalítica del complejo **12c-BF₄** en presencia de diferentes silanos.

Entrada	Silano	Conversión (%)	Productos (%) $\beta(E) / \beta(Z) / \alpha$
1		100	99 / 0 / 1
2		96	95 / 0 / 5
3		43	94 / 0 / 6
4		95	97 / 0 / 3
5		33	91 / 0 / 9
6		98	97 / 0 / 3
7		99	98 / 0 / 2
8		85	27 / 0 / 73

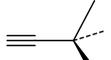
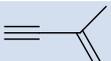
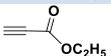
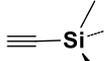
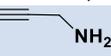
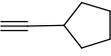
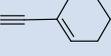
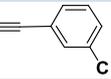
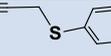
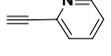
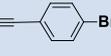
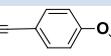
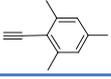
Condiciones: 60°C, 4h, CH₂Cl₂, S/C = 500/1, fenilacetileno/silano = 1eq/1.1eq. Entrada 6: fenilacetileno/silano = 2 eq./1 eq. Conversión determinada por GC-MS y RMN de ¹H.

A partir de estas observaciones, se probó la competencia del complejo **12c-BF₄** frente a diferentes alquinos en presencia de tri-*n*-propilsilano en hidrosilación catalítica; en la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos.

Como puede observarse, en las reacciones de hidrosilación, cuando se emplean alquinos simples (Entrada 1 y 2) estas proceden con una baja conversión hacia los productos esperados, sin embargo es importante señalar que cuando se emplea 3,3-dimetil-1-butino se observa una mayor selectividad hacia el producto α (28%). La capacidad del complejo **12c-BF₄** para catalizar reacciones de hidrosilación de alquinos en presencia de un grupo alqueno se evidenció en la reacción de 2-metil-1buten-3-ino en presencia de tri-*n*-propilsilano (Entrada 3) con valores de conversión de 92% y una elevada

selectividad hacia el producto β -(E), además de que no se observaron los posibles productos de hidrosilación del grupo alqueno por RMN de ^1H .

Tabla 15. Actividad catalítica del complejo **12c-BF₄** en presencia de diferentes alquinos y *tri-n*-propilsilano.

Entrada	Alquino	Conversión (%)	Productos (%) β (E)/ β (Z)/ α
1		30	98 / 0 / 2
2		5	72 / 0 / 28
3		92	100 / 0 / 0
4		14	74 / 8 / 18
5		100	100 / 0 / 0
6		0	0
7		0	0
8		0	0
9		92	99 / 0 / 1
10		50	98 / 0 / 2
11		95	100 / 0 / 0
12		0	0
13		92	98 / 0 / 2
14		100	100 / 0 / 0
15		98	100 / 0 / 0
16		0	0

Condiciones: 60 °C, 4h, CD₂Cl₂. S/C = 500/1, alquino/*tri-n*-propilsilano = 1 eq./1.1 eq. Conversión determinada por RMN de ^1H .

Por otra parte, se estudió la reactividad del complejo **12c-BF₄** frente a diferentes alquinos funcionalizados; en presencia de etil propiolato (Entrada 4) la conversión es de 14%; sin embargo, fue posible observar por RMN de ^1H los tres isómeros esperados en

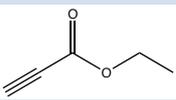
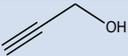
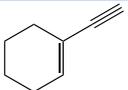
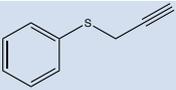
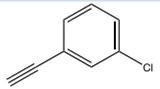
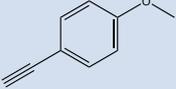
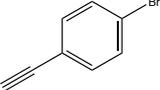
la mezcla de reacción. La reacción de hidrosilación de alcohol propargílico (Entrada 5) presenta conversión del 100% y selectividad del 100% hacia el isómero β -(E); sin embargo, las reacciones de hidrosilación de alquinos que incorporan grupos silil (Entrada 6) o amina (Entrada 7) no procedieron. En presencia de grupos cíclicos saturados (Entrada 8) la reacción de hidrosilación no procede, sin embargo, al hacer reaccionar un alquino que incorpora un grupo cíclico con una insaturación, la reacción procede con elevados valores de conversión y selectividad (Entrada 9). Las reacciones de hidrosilación de alquinos que incorporan grupos fenil-sustituídos (Entradas 10-12) presentan diferencias en los valores de conversión obtenidos, asociados a las diferencias electro-atractoras del grupo fenilo sustituido.

Por otra parte, se estudió la reactividad del complejo **12c-BF₄** en la hidrosilación de alquinos fenilacetilen *p*-sustituídos obteniéndose altos valores de conversión y selectividad hacia el producto esperado β -(E)- (Entradas 13-15). Sin embargo, cuando se emplea 2-etinil-1,3,5-trimetilbenceno (Entrada 16), la reacción de hidrosilación en presencia de tri-*n*-propilsilano no procede; de esta manera fue posible conocer los alcances de esta metodología para la generación de nuevos compuestos empleando complejos catiónicos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)]BF₄ como catalizadores en hidrosilación de alquinos. Los productos de hidrosilación catalítica de las entradas 3-5, 9-11, y 13-15 se aislaron y caracterizaron, los resultados de la caracterización de estos nuevos compuestos se presentan en el **Apéndice A**.

Adicionalmente, se probó la competencia del complejo **12c-BF₄** frente a diferentes alquinos en presencia de tri-etoxisilano en hidrosilación catalítica bajo las condiciones previamente establecidas; en la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos.

Los resultados de conversión y selectividad obtenidos para la hidrosilación catalítica de alquinos en presencia de tri-etoxisilano de las entradas 3-8 de la Tabla 16, son similares a los obtenidos previamente (Tabla 15), por lo que se confirma la versatilidad del complejo **12c-BF₄** para participar como catalizadores en reacciones de hidrosilación en presencia de diversos sustratos. Los productos de hidrosilación catalítica de las entradas 3-8 (Tabla 16) se aislaron y caracterizaron, los resultados de la caracterización de estos nuevos compuestos se presentan en el **Apéndice A**.

Tabla 16. Actividad catalítica del complejo en **12c-BF₄** en presencia de diferentes alquinos y trietoxisilano.

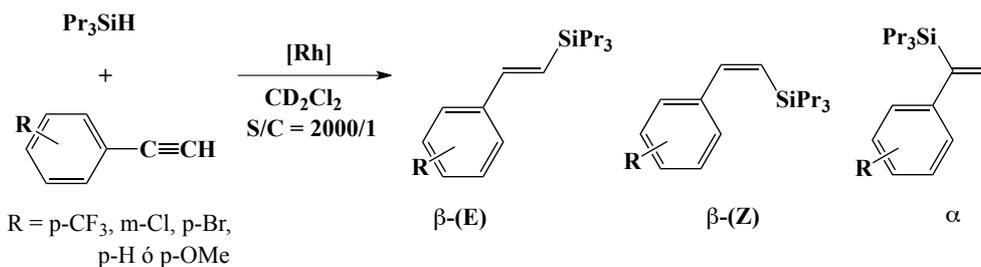
Entrada	Alquino	Conversión (%)	Productos (%) β(E) / β(Z) / α
1		0	0
2		0	0
3		100	100 / 0 / 0
4		100	96 / 0 / 4
5		26	94 / 0 / 6
6		100	97 / 0 / 3
7		100	96 / 0 / 4
8		98	99 / 0 / 1

Condiciones: 60 °C, 4h, CD₂Cl₂, S/C = 500/1, alquino/tri-etoxisilano = 1 eq./1.1 eq. Conversión determinada por RMN de ¹H.

Con base en estos resultados se puede concluir que los complejos de rodio **6a-BF₄**, **12b-BF₄**, **12c-BF₄** y **13b-BF₄** representan una alternativa importante como catalizadores de hidrosilación de diversos alquinos sustituidos para la obtención de nuevos vinilsilanos.

1.8.11. Cinética de reacción de la hidrosilación catalítica de alquinos en presencia de complejos de Rh que incorporan ligantes hemilábiles NHC.

El desarrollo de catalizadores más eficientes en el proceso de hidrosilación requiere de la comprensión del mecanismo de reacción que rige el proceso, por lo tanto, se llevaron a cabo diversos experimentos para determinar la influencia de los diversos sustituyentes del sustrato (fenilacetileno) en la actividad de hidrosilación de acuerdo al Esquema 24.



Esquema 24. Esquema general de reacciones de hidrosilación para diversos alquinos sustituidos.

Los experimentos se llevaron a cabo en presencia de diversos alquinos sustituidos, tri-*n*-propilsilano y el complejo **12c-BF₄** en CD₂Cl₂, el desarrollo de la reacción fue monitoreado por RMN de ¹H a 60 °C cada 5 minutos. A partir de los datos obtenidos, se construyó una gráfica del perfil de reacción para la hidrosilación de alquinos que se presenta en la Figura 16.

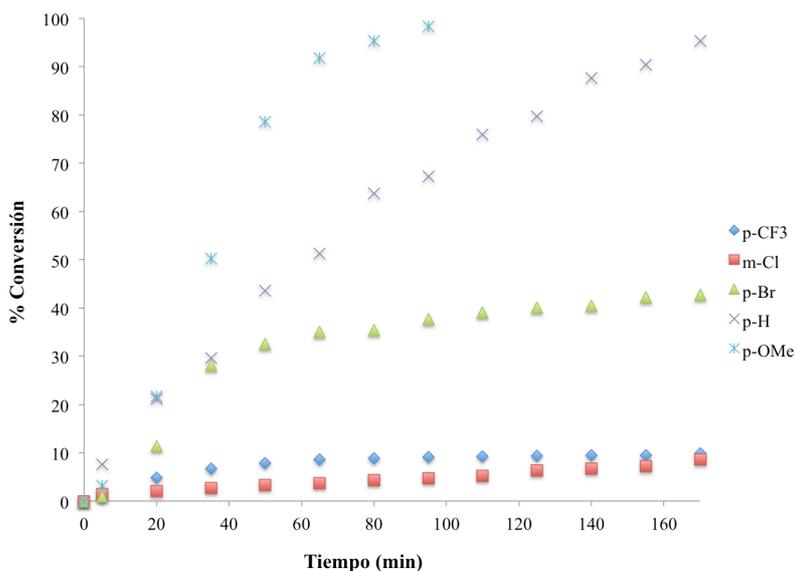


Figura 16. Perfil de reacción de conversión vs tiempo para la hidrosilación de alquinos sustituidos en presencia del complejo **12c-BF₄**.

Como puede observarse existe una relación de la conversión en hidrosilación en relación a los sustituyentes del sustrato. El complejo catiónico **12c-BF₄** es más activo en hidrosilación en presencia de 4-etinilanisol (*p*-OMe), logrando una conversión del 100% en 100 minutos con una relación sustrato-catalizador = 2000/1. En presencia de grupos electro-atractores como en el caso de 1-bromo-4-etinilbenceno (*p*-Br), 3-cloro-etinilbenceno (*m*-Cl) ó 4-etinil- α - α - α -trifluorotolueno (*p*-CF₃); la reacción de hidrosilación es lenta mostrando conversiones de hasta 40% en 160 min.

Estas observaciones sugieren una influencia de la electronegatividad de los sustituyentes del sustrato en la capacidad del complejo **12c-BF₄** para catalizar reacciones de hidrosilación de alquinos.

Un método práctico y reproducible para la estimación de la cinética de un sistema de reacción homogéneo, es la determinación de la constante de reacción de Hammett; este estudio permite determinar la influencia de los grupos electro-donadores y electro-atractores del sustrato en el estado de transición mediante el cálculo del valor de ρ en base a la siguiente ecuación:

$$\log(k_X / k_H) = \rho \sigma_X$$

Donde k_H es la constante de velocidad de la reacción de un sustrato de referencia, k_X es la constante de velocidad de los sustratos sustituidos y σ los valores de la constante de Hammett.

Considerando los resultados de la Figura 16, se estimaron los valores de k_H y k_X a partir de la conversión de producto para cada reacción; los valores de las constantes de Hammett σ fueron obtenidas de la bibliografía^[75] para construir el gráfico que se presenta a continuación (Figura 17).

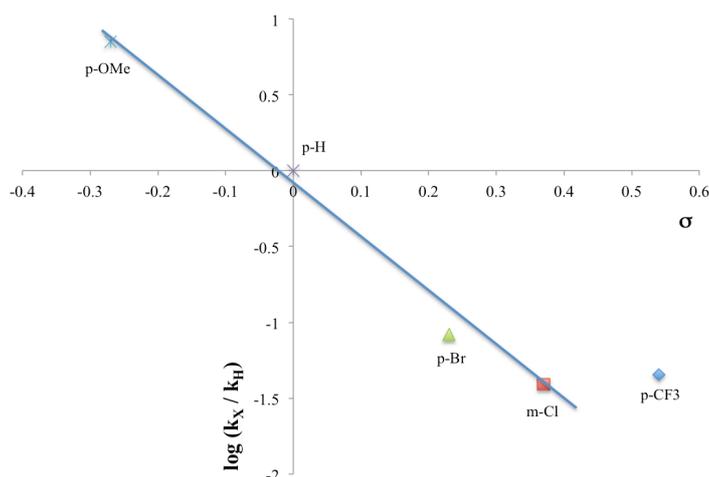


Figura 17. Gráfica Hammett para la reacción de tri-n-propilsilano en presencia de diversos alquinos sustituidos; $\log(k_X/k_H) = -2.992\sigma - 0.076$ ($r^2 = 0.93$).

La obtención del valor ρ es de particular importancia en la elucidación del mecanismo de reacción y la predicción de ciertas características de la reacción. A partir de la reacción lineal $\log(k_X/k_H) = -2.99\sigma - 0.076$ de la Figura 17, se obtiene el valor de $\rho = -2.99$. En este caso particular, un valor negativo de ρ indica que la densidad electrónica fluye fuera del anillo aromático en el paso determinante de la reacción y en consecuencia, la deficiencia electrónica es producida en el complejo activado^[76].

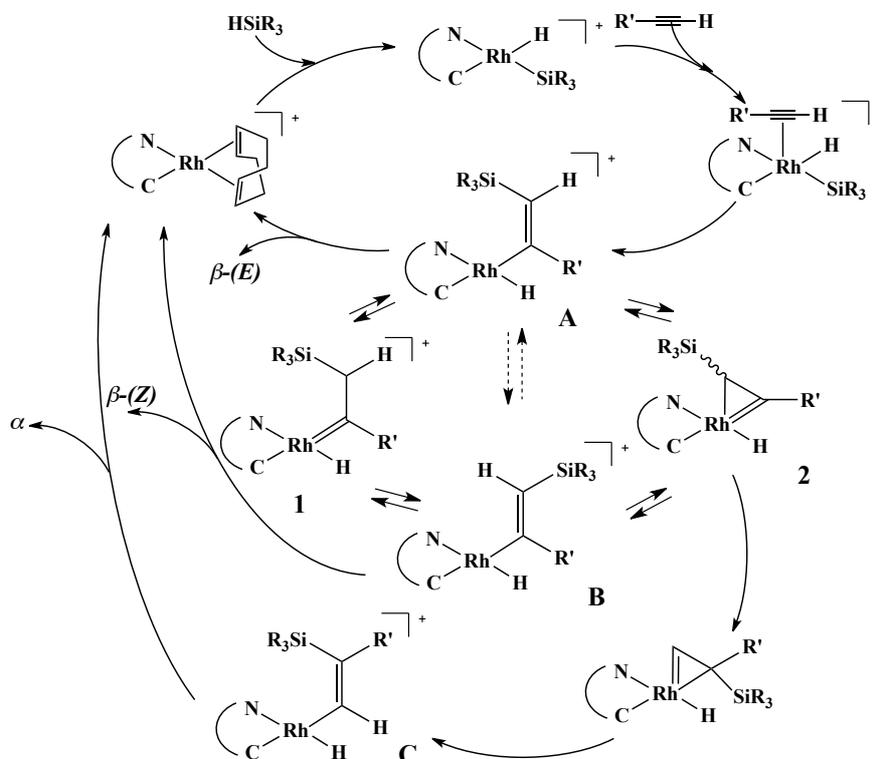
Adicionalmente, la relación lineal de la Figura 17 indica que el mecanismo de reacción y la coordinación en el estado de transición no cambian en relación con la presencia de diversos sustituyentes en el sustrato. Estas observaciones permiten proponer una aproximación del posible mecanismo de reacción de la hidrosilación de alquinos en presencia de complejos catiónicos de Rh que incorporan ligantes híbridos NHC.

1.8.12. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrosilación de alquinos catalizada por complejos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF₄].

La influencia de los complejos de rodio que incorporan ligantes NHC en la selectividad en hidrosilación de alquinos, puede ser racionalizada en el marco del mecanismo de hidrosilación de Chalk-Harrod modificado^[47], que considera la obtención de los isómeros β -(Z)- y α -vinilsilanos, además del isómero β -(E)-vinilsilano. El mecanismo comienza con la adición oxidativa de Si-H al metal, lo que genera la inserción de un alquino coordinado en el enlace Rh-Si para formar el intermedio alquenil-Rh (**A**). La eliminación reductiva a partir de **A** genera el isómero β -(E)-vinilsilano que es el isómero mayoritario producto de las evaluaciones catalíticas realizadas en presencia de complejos de rodio que incorporan ligantes NHC.

Alternativamente, este intermediario puede sufrir una isomerización metal-asistida generando el intermediario alquenil-Rh (**B**), mediante un intermedio zwitteriónico tipo carbeno **1** o un complejo η^2 -vinilo **2**^[59]. La fuerza impulsora de esta isomerización que permite la obtención del β -(Z)-vinilsilano menos estable termodinámicamente es la relajación de la tensión estérica entre el metal y el silano adyacente cuando se emplean sustratos como etilpropiolato favoreciendo el equilibrio hacia **B**. Por otro lado, los sustratos más voluminosos pueden producir una repulsión estérica con el centro

metálico generando el intermediario alquénil-Rh (C) que es menos demandante estéricamente resultando en la formación del isómero α -vinilsilano.



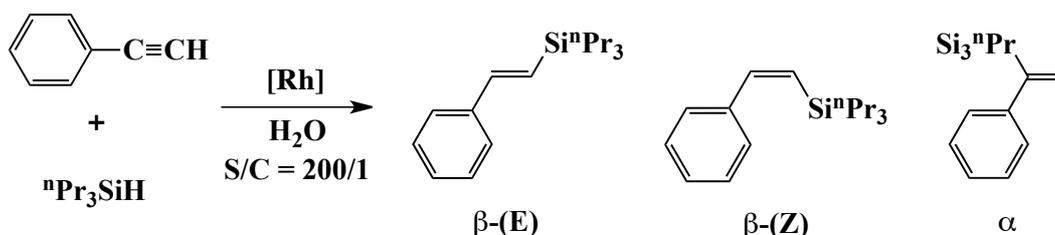
Esquema 25. Mecanismo propuesto para la hidrosilación catalítica de alquinos de presencia de complejos Rh-NHC.

La combinación entre los efectos electrónicos y estéricos basados en la estabilización de los intermediarios catalíticos de A y la desestabilización de los probables intermediarios 1 y 2 puede explicar las observaciones experimentales presentadas previamente.

1.8.13. Reactividad del complejo de rodio 12c-BF₄ en la hidrosilación catalítica de alquinos en medio acuoso.

Los recientes avances en el campo de la catálisis homogénea, generan una mayor demanda de catalizadores diseñados con propiedades específicas; particularmente, los complejos organometálicos activos y selectivos que sean solubles en agua se están investigando en años recientes ya que, su uso representa diversas ventajas como la separación simple y completa de los productos obtenidos así como el reciclaje de los catalizadores empleados, favoreciendo el uso de sistemas simples y económicos.

Con base en los resultados obtenidos referentes a la actividad de los complejos catiónicos de Rh que incorporan fragmentos NHC en la hidrosilación catalítica de alquinos terminales, se decidió probar los alcances del complejo **12c-BF₄** en la hidrosilación de fenilacetileno en medio acuoso de acuerdo al siguiente esquema de reacción.



Esquema 26. Esquema general de reacción para la hidrosilación catalítica de fenilacetileno en medio acuoso.

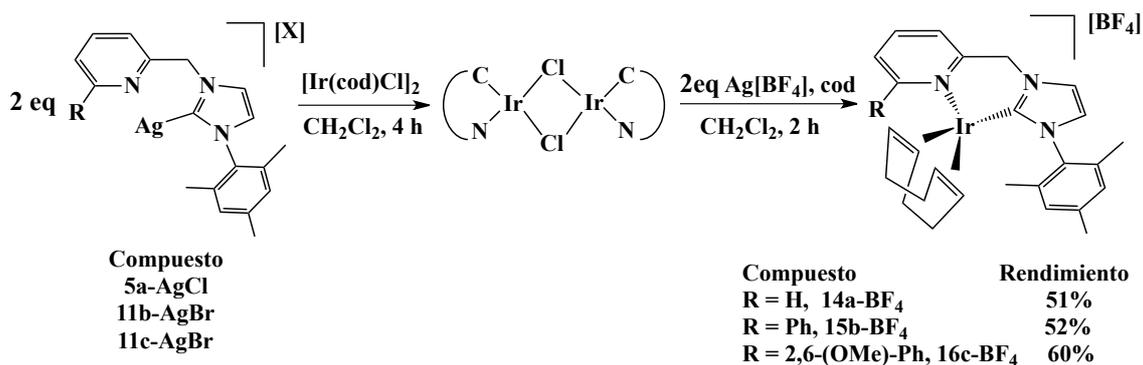
Después de 4 h de reacción a 60 °C, el producto se extrajo de CH₂Cl₂ y se llevó a sequedad, el material resultante se filtró por sílica en THF y el análisis de los productos se realizó por GC-MS. La reacción de hidrosilación de fenilacetileno en medio acuoso presentó un 33% de conversión y una selectividad del 90% hacia el isómero $\beta\text{-(E)}$ -vinilsilano y 10% hacia el isómero α -vinilsilano.

Estos resultados representan una oportunidad para la investigación y aplicación de complejos organometálicos en sistemas catalíticos más sencillos y económicos en catálisis homogénea.

1.9. Resultados y discusión de los complejos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF₄].

1.9.1. Síntesis de los complejos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF₄].

Para la síntesis de complejos de Ir que incorporan ligantes tipo NHC se hicieron reaccionar 2 equivalentes del complejo carbénico de plata correspondiente [Ag(R-MesImPy)][X] (R = H, **a**; Ph, **b**; 2,6(OMe)-Ph, **c**; X = Cl ó Br) **5a-AgCl**, **11b-AgBr** y **11c-AgBr**; y un equivalente del complejo de iridio [Ir(cod)Cl]₂ en CH₂Cl₂ en agitación durante 4 h. Posteriormente, se agregan 2.1 equivalentes de Ag[BF₄] y unas gotas de 1,5-ciclooctadieno y se mantiene en agitación por 2 h adicionales en ausencia de luz. Después de filtrado y lavado con porciones en Et₂O, los complejos de Ir esperados se obtienen como sólidos de color naranja o rojo, según sea el caso, con rendimientos entre 51 y 60%.



Esquema 27. Síntesis de los complejos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF₄].

En el espectro de RMN de ¹H del complejo **14a-BF₄** (Tabla 17), se pueden observar dos señales simples correspondientes a los CH de imidazol a 7.63 y 6.87 ppm; mientras que la señal múltiple correspondiente a los H-3 y H-4 del fragmento piridínico se observa a 8.02 ppm; adicionalmente que el protón H-5 se presenta como una señal simple a 7.49 ppm. Las señales para el grupo CH₂ puente se observan como una señal doble en 5.70 ppm con una constante de acoplamiento ²J_{H-H} = 9.5 Hz, en contraste con su homólogo de rodio **6a-BF₄**, que presenta un par de señales dobles para este mismo fragmento; por lo que no es posible suponer la existencia de un movimiento dinámico en solución de este complejo.

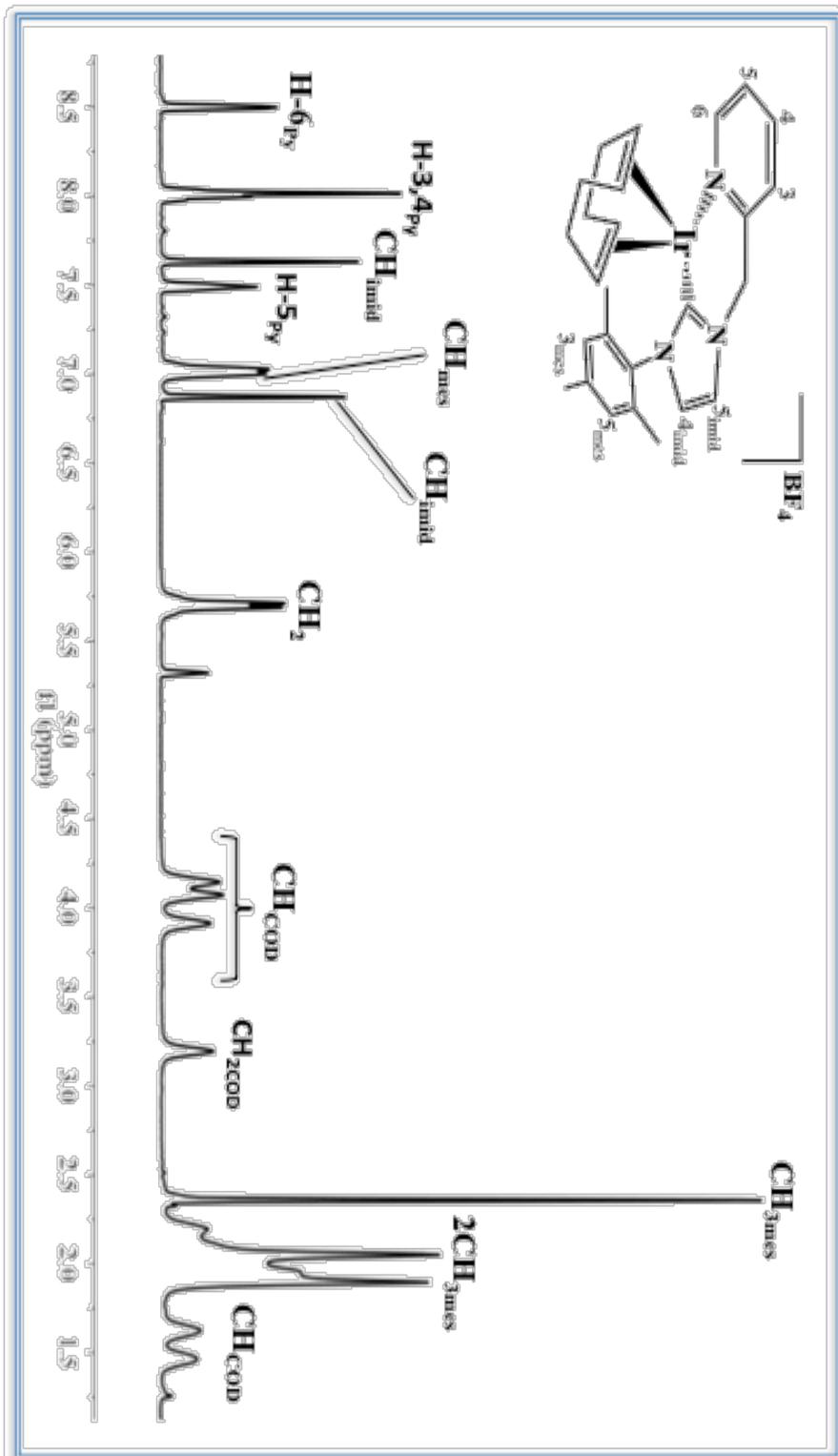


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H para el complejo **14a-BF₄** a 400 MHz en CD_2Cl_2 .

Tabla 17. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de ^1H de los complejos **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** en CD_2Cl_2 a 400 MHz.

Compuesto	CH_{imid}	CH_{2Py}	H-3_{Py}	H-4_{Py}	H-5_{Py}	Otros
14a-BF₄	7.63	5.70	8.02	8.02	7.49	7.01 (2 CH_{mes})
	6.87					2.36 (CH_{3mes})
						2.05 (CH_{3mes})
						1.90 (CH_{3mes})
15b-BF₄	7.13	6.01	6.92	7.79	7.72	7.59 (2 CH_{mes})
	7.05	5.87				2.42 (CH_{3mes})
						2.08 (CH_{3mes})
						1.86 (CH_{3mes})
16c-BF₄	6.70	6.03	6.80	7.44	7.67	6.97 (2 CH_{mes})
	6.60	5.72				2.33 (CH_{3mes})
						1.98 (2 CH_{3mes})

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **14a-BF₄** (Tabla 18) muestra las señales correspondientes a los CH de imidazol en 82.4 y 65.6 ppm; el grupo metileno puente presenta una señal simple en 54.9 ppm, mientras que el C carbénico muestra una señal a 63.9 ppm; por otra parte, el fragmento piridínico muestra señales de ^{13}C entre 139 y 174 ppm.

Tabla 18. Desplazamientos químicos (δ en ppm) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** en CD_2Cl_2 a 100 MHz.

Compuesto	C-2_{imid}	CH_{imid}	CH_{2Py}	C-3_{Py}	C-4_{Py}	C-5_{Py}	Otros
14a-BF₄	63.9	82.4	55.9	139.7	152.9	85.6	126.4 (C-3 , C-5_{mes})
		65.6					20.8 (2 CH_{3mes})
							17.5 (CH_{3mes})
15b-BF₄	60.6	76.7	56.0	122.9	154.2	88.1	127.4 (C-3 , C-5_{mes})
		62.3					21.3 (CH_{3mes})
							18.1 (2 CH_{3mes})
16c-BF₄	80.8	121.4	55.5	124.4	139.4	123.5	128.9 (C-3 , C-5_{mes})
		103.5					20.8 (CH_{3mes})
							18.5 (CH_{3mes})
							17.7 (CH_{3mes})

Los desplazamientos químicos para estos derivados fueron comparados con los desplazamientos químicos de los complejos de rodio análogos (Tablas 8 y 9). En relación con el precursor de plata **5a-AgCl** (Tabla 7) se puede observar un desplazamiento para la señal correspondiente a C-2 de piridina de 121.8 a 63.9 ppm debido a la transmetalación de Ag por Ir en la estructura del ligante; así como los desplazamientos de las señales correspondientes a CH de imidazol se desplazan de

valores 123-122 ppm a 82-66 ppm asociados a los cambios en el ambiente químico por la formación del complejo de iridio.

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **15b-BF₄** y **16c-BF₄** (Tabla 17), muestran señales dobles entre 5.7 y 6.0 ppm correspondientes a los protones metilénicos CH_2 puente; en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Tabla 18), los desplazamientos de la señales de carbono carbénico con respecto al precursor de plata correspondiente (Tabla 7) son asociados a la transmetalación de Ag por Ir en los ligantes tipo $[\text{Ag}(\text{R-MesImPy})[\text{X}]$. En todos los casos, las señales de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están en concordancia con la obtención de los complejos de Ir esperados y presentan los mismos patrones que los complejos homólogos de Rh correspondientes. Adicionalmente, las observaciones realizadas sugieren la existencia de un efecto dinámico en solución de los complejos de iridio **15b-BF₄** y **16c-BF₄**.

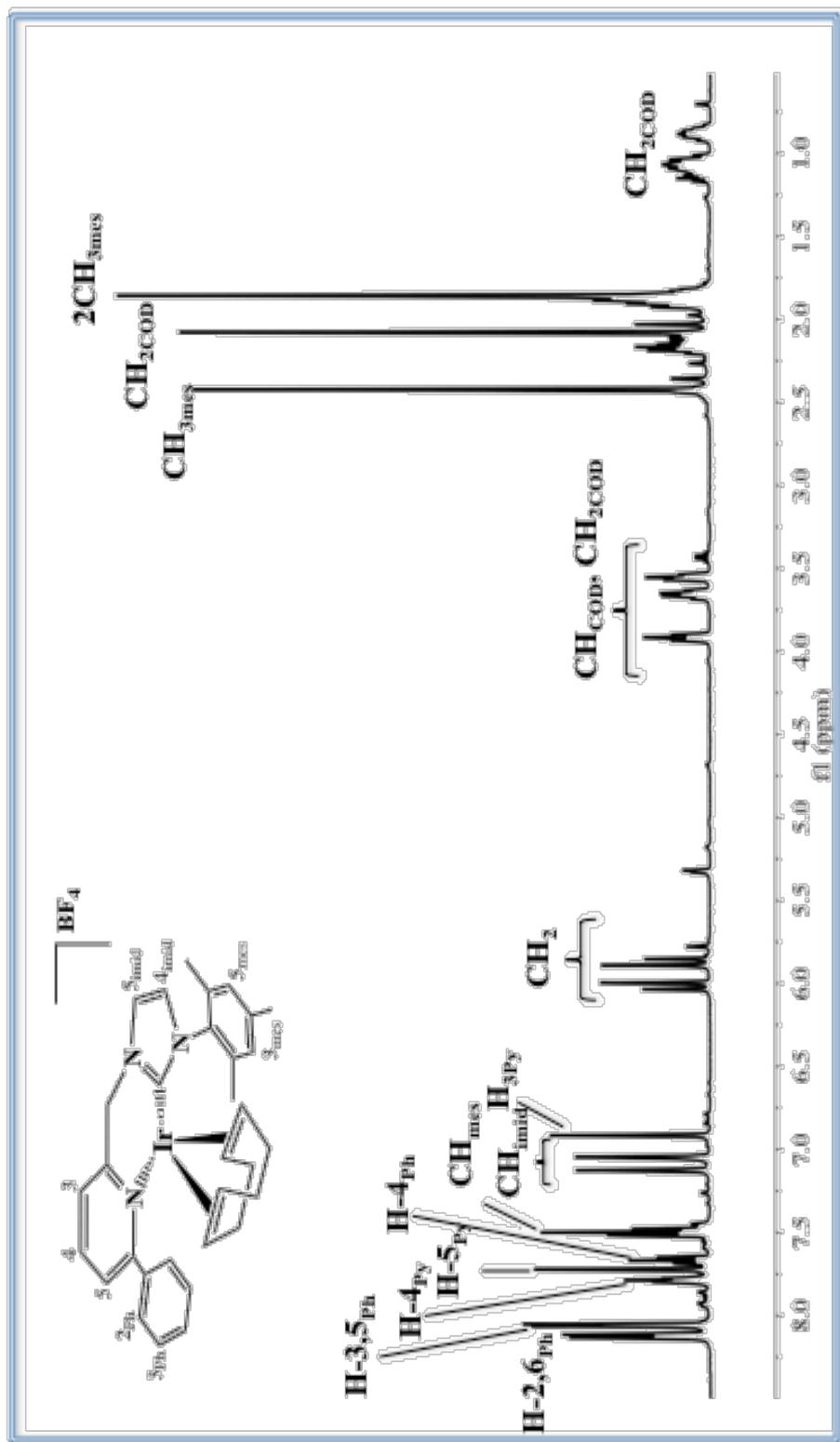
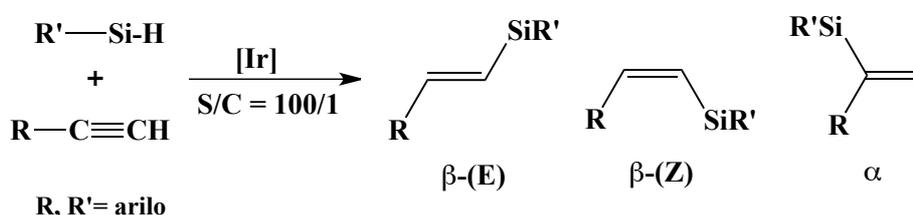


Figura 19. Espectro de RMN de ¹H para el complejo 15b-BF₄ a 400 MHz en CD₂Cl₂.

I.9.2. Reactividad de los complejos de iridio $[\text{Ir}(\text{R-MesImPy})(\text{cod})][\text{BF}_4]$ en la hidrosilación catalítica de alquinos.

Con base en los resultados obtenidos referentes a la actividad de los complejos catiónicos de Rh que incorporan fragmentos del tipo NHC en la hidrosilación catalítica de alquinos terminales, se decidió probar los alcances de los complejos homólogos de iridio **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** en la hidrosilación de fenilacetileno, de acuerdo al siguiente esquema de reacción; los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 19.



Esquema 28. Esquema general de reacción para la hidrosilación catalítica de alquinos en presencia de catalizadores catiónicos de Ir.

Tabla 19. Evaluación de los complejos **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** en la hidrosilación catalítica de alquinos.

Complejo	Conversión (%)	Productos de hidrosilación (%)	Alqueno (%)
		$\beta\text{(E)} / \beta\text{(Z)} / \alpha$	
14a-BF₄	53	47 / 45 / 5	3
15b-BF₄	68	42 / 46 / 6	6
16c-BF₄	70	42 / 50 / 4	4

Condiciones: 60 °C, 24h, CD₂Cl₂, S/C = 100/1, fenilacetileno / tri-*n*-propilsilano = 1 eq./1.1 eq. Conversión determinada por RMN de ¹H.

Como se observa en la Tabla 19, las reacciones en presencia de los complejos de iridio **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** muestran una actividad moderada en la hidrosilación de fenilacetileno después de 24 h a 60 °C. En todos los casos, se obtiene una mezcla de los tres isómeros posibles como productos de hidrosilación $\beta\text{(E)}$ -, $\beta\text{(Z)}$ - y α -vinilsilanos; así como el alqueno correspondiente (estireno) como producto de la sililación deshidrogenativa de fenilacetileno.

Las reacciones de hidrosilación catalizadas por complejos de Ir que incorporan ligantes NHC son menos selectivas en contraste con las reacciones catalizadas por los homólogos de Rh correspondientes; por lo que se requieren de estudios más profundos para la comprensión del mecanismo de reacción que explique la obtención de productos de sililación deshidrogenativa en presencia de complejos de iridio. Por otro lado, estas diferencias en selectividad representan una oportunidad para la obtención de compuestos derivados de los isómeros β -(Z)-vinilsilano y α -vinilsilano, de amplia importancia en síntesis orgánica y en la industria del silicio.

I.10. Conclusiones.

- Las reacciones del 1-mesitil-1*H*-imidazol con las correspondientes 2-(aril)-6-(halometil)piridinas permitieron la obtención de sales de imidazolio con propiedades tipo carbeno [R-MesImPy][X] (R= H, **a**; Ph, **b**; ó 2,6(OMe)-Ph, **c**; X = Cl ó Br) **4a-Cl**, **10b-Br** y **10c-Br**, corroboradas por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.
- Las reacciones de las sales de imidazol correspondientes en presencia de Ag_2O permitieron la obtención de los carbenos de plata del tipo [Ag(R-MesImPy)][X] (R= H, **a**; Ph, **b**; ó 2,6-(OMe)-Ph, **c**; X= Br ó Cl) **5a-AgCl**, **11b-AgBr** y **11c-AgBr** como precursores para la obtención de diversos complejos organometálicos, cuya estructura fue corroborada por RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y análisis elemental.
- Las reacciones de transmetalación de los carbenos de plata **5a-AgCl**, **11b-AgBr** y **11c-AgBr** en presencia de los precursores [Rh(cod) $_2$][BF $_4$] y [Rh(nbd) $_2$][BF $_4$] (cod = ciclooctadieno, nbd = norbornadieno) permitieron la obtención de complejos catiónicos de rodio [Rh(R-MesImPy)(cod)][BF $_4$] (R= H, **a**; Ph, **b**; ó 2,6(OMe)-Ph, **c**) **6a-BF $_4$** , **12b-BF $_4$** y **12c-BF $_4$** y [Rh(Ph-MesImPy)(nbd)][BF $_4$] **13b-BF $_4$** .
- La caracterización por espectroscopía de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, análisis elemental y espectrometría de masas de los complejos **6a-BF $_4$** , **12b-BF $_4$** , **12c-BF $_4$** y **13b-BF $_4$** permitieron corroborar la obtención de complejos de Rh que incorporan ligantes hemilábiles NHC y diversas olefinas que proveen de un modo de coordinación más versátil.
- Los perfiles de cambios en las señales de los protones $\text{CH}_2\text{-Py}$ en los complejos de rodio **6a-BF $_4$** , **12b-BF $_4$** , **12c-BF $_4$** y **13b-BF $_4$** en CD_2Cl_2 y CDCl_3 dependientes de la temperatura, están asociados al efecto dinámico en solución favorecido por la presencia de ligantes hemilábiles NHC en la estructura de estos complejos.
- Los estudios de reactividad de los complejos catiónicos de rodio **6a-BF $_4$** , **12b-BF $_4$** , **12c-BF $_4$** y **13b-BF $_4$** permitió corroborar los alcances de estos complejos para catalizar reacciones de la hidrosilación catalítica de diversos alquinos

terminales con elevadas conversiones en relaciones sustrato-catalizador de hasta 2000-1.

- El estudio de la reactividad del complejo catiónico de rodio **12c-BF₄** en la hidrosilación de alquinos terminales permitió determinar las condiciones adecuadas para la síntesis de nuevos β -(*E*)-vinilsilanos de alta pureza y en elevadas conversiones. Dicha reactividad se asocia a las características de los complejos de Rh que incorporan ligantes hemilábiles tipo NHC.
- Los cálculos de ΔG_r y las gráficas de Hammett obtenidas permitieron proponer un mecanismo de reacción para la hidrosilación de alquinos terminales catalizada por complejos de Rh que incorporan ligantes hemilábiles NHC que explica la obtención de los isómeros β -(*E*)-, β -(*Z*)-, y α -vinilsilanos.
- Las reacciones de transmetalación de los carbenos de plata **5a-AgCl**, **11b-AgBr** y **11c-AgBr** en presencia del precursor [Ir(cod)Cl]₂ (cod = ciclooctadieno) y posterior tratamiento con Ag[BF₄] y 1,5-ciclooctadieno permitió la obtención de complejos catiónicos de iridio [Ir(R-MesImPy)(cod)][BF₄] (R= H, **a**; Ph, **b**; ó 2,6(OMe)-Ph, **c**) **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** con propiedades deseables, corroboradas por RMN de ¹H y ¹³C{¹H}.
- Los estudios de reactividad de los complejos catiónicos de iridio **14a-BF₄**, **15b-BF₄** y **16c-BF₄** en la hidrosilación catalítica de alquinos terminales permitió corroborar los alcances de estos compuestos para la obtención de β -(*Z*)- y α -vinilsilanos poco convencionales.
- La síntesis de complejos organometálicos de Rh e Ir que incorporan ligantes hemilábiles NHC representan una oportunidad importante para la síntesis de vinilsilanos de alta pureza y de amplia importancia en la industria del silicio.

I.11. Parte experimental.

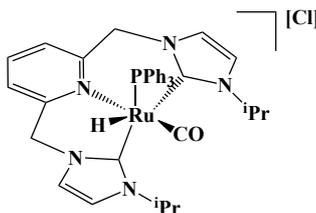
Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno ó argón, utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con gas inerte) ó bien mediante el uso de una caja de guantes modelo Braun Labmaster 100. Los procedimientos de evaporación del disolvente, filtrado y secado se realizaron bajo vacío. Los disolventes se secaron por métodos estándar (diclorometano y acetonitrilo con CaH_2 , éter dietílico y THF con Na/benzofenona, hexano y tolueno con Na y MeOH con NaOMe) y destilados bajo nitrógeno antes de su uso. Los espectros de IR se registraron utilizando un equipo Bruker Tensor 27.

Los espectros de RMN de ^1H (300 MHz y 400 MHz), ^{13}C (100MHz) y ^{31}P (202 MHz) se registraron en los siguientes espectrómetros: Bruker DPX-300 y Bruker AVANCEIII/ASCEND DRX-400 y Bruker DPX-500 a temperatura ambiente, a menos de que otra cosa se indique. Los disolventes deuterados utilizados fueron desoxigenados previamente, los desplazamientos químicos en los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{31}P 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 , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{13}C dept135, COSY, NOESY, HSQC, HMBC ^1H - ^{13}C corto y largo alcance, etc).

Los análisis de GC-MS fueron realizados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas Shimadzu GCMS-QP2010-Plus equipado con una columna capilar ZB-5MS (10 m, 0.18 mm, diámetro interno 0.18 mm, espesor de la película 0.18 μm). Los análisis HRMS fueron realizados en un espectrómetro de masas JEOL JMS-SX 102A de Servicios Instrumentales de la Universidad de Sevilla (CITIUS). El análisis ESI-MS fue llevado a cabo en un aparato Ion Trap Bruker Esquire 6000 con fuente ESI del Servicio de Espectrometría de Masas del Instituto de Investigaciones Químicas (Sevilla). Los estudios de análisis elemental fueron realizados en un analizador elemental Leco TruSpec CHN en atmósfera de oxígeno puro entre 950 – 1300 °C.

Los cálculos computacionales fueron llevados a cabo a nivel DFT usando el programa Gaussian 09^[77] con el funcional PBE0^[78]. Se utilizó una base orbital 6-31g (d,p)^[79], para todos los átomos, excepto Ru, para el cual se usó un Pseudo Potencial de core Efectivo Stuttgart/Dresden denotado como SDD^[80]. Todas las optimizaciones de la geometría fueron realizadas en fase gaseosa sin restricciones de geometría. El análisis de frecuencia fue utilizado para caracterizar los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial, obteniendo las correcciones del punto cero ZPE, entalpía y energía de Gibbs a 22 °C y 1 atm. La caracterización de los intermediarios y el estado de transición fue proporcionada por los cálculos de coordenada de reacción intrínseca IRC o por la perturbación de la geometría de TS a través de la ruta de reacción eigenvectorial. Los efectos del disolvente fueron determinados con el modelo de solvatación continuo SMD^[81].

Síntesis del complejo $[\text{Ru}(\text{}^i\text{Pr-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$ (1a-Cl)



Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocan 0.150 g (0.25 mmol) del complejo $[\text{}^i\text{PrIm}_2\text{Py-Ag}_2][\text{Cl}]_2$ ^[61] y 0.234 g (0.25 mmol) del complejo de $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ en THF (8 mL), la mezcla se calienta a 55 °C durante 24 h. La solución resultante se filtra y se lleva a sequedad. A continuación se extrae con MeOH en porciones de (2 × 15 mL). El disolvente se evapora, obteniendo un sólido amarillo después de su recristalización de MeOH/tolueno con un rendimiento del 65%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo.

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): δ = 8.05 (s, 1H, H_{imid}), 7.89 (s, 1H; H_{imid}), 7.49 (s, 1H, H_{imid}), 7.15 (m, 18H, 15 $H_{\text{arom PPh}_3}$ + 2 $H_{-3\text{py}}$ + $H_{-4\text{py}}$), 7.01 (s, 1H H_{imid}), 5.91 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$, CHH_{py}), 5.82 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 15.5$, CHH_{py}), 5.71 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$, CHH_{py}), 5.44 (h, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.04 (h, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.29 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 15.5$, CHH_{py}), 1.61 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, CH_3), 1.59 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, CH_3), 1.30 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, CH_3), 1.22 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$, CH_3), -7.30 (d, 1H, $^2J_{\text{H-}^{31}\text{P}} = 30.5$, RuH).

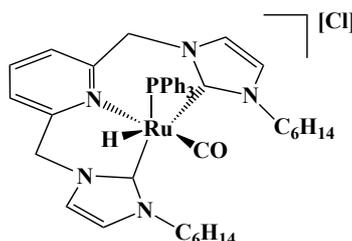
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, CD_2Cl_2): δ = 42.4.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 209.2 (d, $^2J_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 15.2$, CO), 189.0 (d, $^2J_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 7.0$, $\text{C-}2_{\text{imid}}$), 181.5 (d, $^2J_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 8.1$, $\text{C-}2_{\text{imid}}$), 157.0 ($\text{C-}2_{\text{py}}$), 156.9 ($\text{C-}2_{\text{py}}$), 138.7 ($\text{C-}4_{\text{py}}$), 136.7 (br d, $^1J_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 38.9$, 3 C_{arom} , PPh_3), 133.2 (d, $^2J_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 11.2$, 6 CH_{arom} , PPh_3), 129.9 (3 CH_{arom} , PPh_3), 128.5 (d, $^4J_{^{13}\text{C-}^{31}\text{P}} = 9.0$, 6 CH_{arom} , PPh_3), 125.1 ($\text{C-}3_{\text{py}}$), 125.0 ($\text{C-}5_{\text{py}}$), 124.6 (CH_{imid}), 123.5 (CH_{imid}), 117.8 (CH_{imid}), 116.7 (CH_{imid}), 58.5 ($\text{CH}_{2\text{py}}$), 55.6 ($\text{CH}_{2\text{py}}$), 52.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 51.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.9 (CH_3), 25.0 (CH_3), 24.2 (2 CH_3), 23.0 (CH_3).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{ClN}_5\text{OPRu}$: C, 60.75; H, 5.50; N, 9.32; **Exp**: C, 60.66; H, 5.68; N, 9.35.

MS (ESI, DMSO/MeCN): m/z 716 ($[\text{M-Cl}]^+$, 100). Fragmentación del ion: m/z 716:454 ($[\text{M-Cl-PPh}_3]^+$, 100).

Síntesis del complejo [Ru(Hex-Im₂Py)HCO(PPh₃)] [Cl] (1b-Cl).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocan 0.145 g (0.25 mmol) del complejo [HexilIm₂Py-Ag₂][Cl]₂^[61] y 0.234 g (0.25 mmol) del complejo de [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] en THF (8 mL), la mezcla se calienta a 55 °C durante 24 h. La solución resultante se filtra, y se lleva a sequedad. A continuación el compuesto se extrae con MeOH en porciones de (2 × 15 mL). El disolvente se evapora obteniendo un sólido de color amarillo después de la recristalización de MeOH/tolueno con rendimiento del 50%.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido amarillo.

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, *J*(Hz)): δ = 7.96 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, *H*_{imid}), 7.85 (br s, 1H, *H*_{imid}), 7.53 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 4.4, *H*-4_{py}), 7.19–7.29 (m, 17H, 15 *H*_{arom} PPh₃ + 2 *H*-4_{py}), 7.08 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 1.6, *H*_{imid}), 6.95 (br s, 1H, *H*_{imid}), 5.95 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 14.0, *CHH*_{py}), 5.76 (m, 2H, 2 *CHH*_{py}), 4.75 (m, 1H, *CHH*), 4.41 (m, 1H, *CHH*), 4.26 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 15.2, *CHH*_{py}), 4.06 (m, 2H, 2 *CHH*), 1.74 (m, 4H, 2 *CH*₂), 1.36 (m, 12H, 6 *CH*₂), 0.87 (m, 6H, 2 *CH*₃), -7.14 ppm (d, 1H, ²*J*_{H-³¹P} = 28.8, *RuH*).

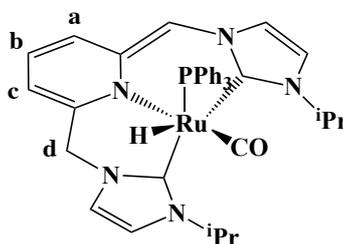
RMN de ³¹P{¹H} (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 43.3.

RMN de ¹³C{¹H} (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 209.4 (d, ²*J*_{C-P} = 15.1, *CO*), 189.9 (d, ²*J*_{C-³¹P} = 8, *C*-2_{imid}), 182.3 (d, ²*J*_{C-³¹P} = 80.8, *C*-2_{imid}), 157.1 (2 *C*-2_{py}), 138.6 (*C*-4_{py}), 136.6 (d, ¹*J*_{C-³¹P} = 39.3, 3 *C*_{qarom}, PPh₃), 133.1 (d, ³*J*_{C-³¹P} = 9.8, 6 *CH*_{arom}, PPh₃), 129.8 (3 *CH*_{arom}, PPh₃), 128.4 (d, ⁴*J*_{C-³¹P} = 8.1, 6 *CH*_{arom}, PPh₃), 125.0 (*C*-3_{py}), 124.5 (*CH*_{imid} + *C*-3_{py}), 122.8 (*CH*_{imid}), 121.2 (*CH*_{imid}), 120.2 (*CH*_{imid}), 58.6 (*CH*_{2py}), 55.6 (*CH*_{2py}), 51.7 (*CH*₂), 50.7 (*CH*₂), 31.9 (*CH*₂), 31.7 (2 *CH*₂), 31.2 (*CH*₂), 26.9 (*CH*₂), 26.7 (*CH*₂), 22.8 (2 *CH*₂), 14.0 ppm (2 *CH*₃).

Análisis elemental calculado para C₄₄H₅₃ClN₅OPRu: C, 63.26; H, 6.39; N, 8.38; **Exp**: C, 63.25; H, 6.39; N, 8.34.

MS (ESI, DMSO/MeOH): *m/z* 800 ([M-Cl]⁺, 100). Fragmentación del ion: *m/z* 800:538 ([M-Cl-PPh₃]⁺, 100).

Síntesis del complejo 2a. Desaromatización del complejo de $[\text{Ru}(\text{iPr-Im}_2\text{Py})\text{HCO}(\text{PPh}_3)][\text{Cl}]$.



Síntesis:

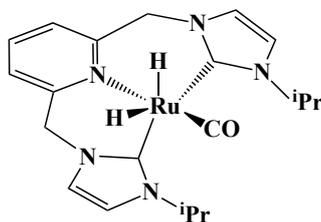
En un tubo de RMN, se suspende 0.018 g (0.024 mmol) del complejo **2a-Cl** en THF- d_8 (0.7 mL) y 0.003 g (0.027 mmol) de $t\text{BuOK}$, formando una solución rojo intenso. La baja solubilidad de este producto no permite la caracterización completa.

Datos espectroscópicos.

RMN de ^1H (500 MHz, THF- d_8 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 7.41$ (dd, 6H, $^3J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 8.0$, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.0$, 6H_{arom}, PPh₃), 7.21 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.6$, H_{imid}), 7.10 (m, 10H, $H_{\text{imid}} + 9 H_{\text{aromPPh}_3}$), 6.88 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.6$, H_{imid}), 6.72 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.6$, H_{imid}), 5.46 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.5$, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.5$, $H-b$), 5.42 (d, 1H, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 14.0$, CHH_{py}), 5.18 (h, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.5$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.13 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.5$, $H-a$), 5.04 (h, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.77 (s, 1H, $H-d$), 4.60 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 9.0$, $H-c$), 4.43 (d, 1H, $^2J_{\text{H}-\text{H}} = 13.5$, CHH_{py}), 1.55 (d, 3H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.5$, CH_3), 1.39 (d, 3H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.5$, CH_3), 1.23 (d, 3H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.0$, CH_3), 0.43 (d, 3H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.5$, CH_3), -7.32 ppm (d, 1H, $^2J_{\text{H}-^{31}\text{P}} = 23.0$, RuH).

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (202 MHz, THF- d_8): $\delta = 47.9$.

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz, THF- d_8): $\delta = 210.6$ (d, $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 14$, CO), 187.4 (d, $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 9.6$, C-2_{imid}), 181.2 (d, $^2J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 9$, C-2_{imid}), 152.9 (C-2_{py}), 148.1 (C-2_{py}), 139.5 (d, $^1J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 36$, 3 C_{qarom}, PPh₃), 134.8 (d, $^3J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 11$, 6 CH_{arom}, PPh₃), 128.1 (3 CH_{arom}, PPh₃), 128.0 (d, $^4J_{^{13}\text{C}-^{31}\text{P}} = 9$, 6 CH_{arom}, PPh₃), 127.5 (C-a), 121.8 (CH_{imid}), 119.0 (CH_{imid}), 116.4 (CH_{imid}), 115.1 (CH_{imid}), 114.3 (C-c), 98.4 (C-b), 93.8 (C-d), 60.6 (CH_{2py}), 51.4 (CH(CH₃)₂), 50.9 (CH(CH₃)₂), 24.4 (CH₃), 24.1 (CH₃), 23.7 (CH₃), 22.6 (CH₃).

Síntesis del complejo [RuH(CNC)(CO)] (3a).**Síntesis:**

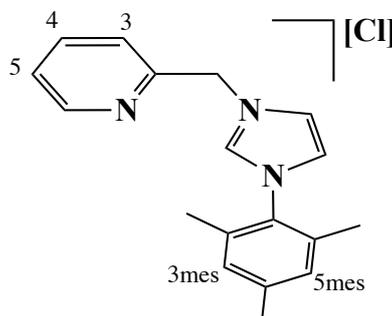
En un tubo de RMN, una solución de **2a** (0.013 g, 0.018 mmol) en THF-*d*₈ se trata con 0.002 g (0.018 mmol) de ^tBuOK formando una solución de color rojo intenso. La solución se presuriza con 3 bar de H₂ y se calienta a 55 °C por 1.5 h generando el complejo RuH(CNC)(CO) (**3a**).

Datos espectroscópicos.

RMN de ¹H (500 MHz, THF-*d*₈, J(Hz)): δ = 7.64 (t, 1 H, ³J_{H-H} = 7.5, H-4_{py}), 7.13-7.40 (m, 19H, 2 H-3_{py} + 2 H_{imid} + PPh₃ libre), 7.01 (d, 2H, ³J_{H-H} = 1.5 H, 2H_{imid}), 5.61 (d, 2H, ²J_{H-H} = 13.0, 2 CHH_{py}), 5.54 (h, 2H, ³J_{H-H} = 6.5, 2 CH(CH₃)₂), 5.29 (d, 2H, ²J_{H-H} = 13.0, 2 CHH_{py}), 1.49 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.5, 2CH₃), 1.33 (d, 6H, ³J_{H-H} = 6.5, 2CH₃), -5.70 ppm (s, 2H, 2 RuH).

RMN de ¹³C {¹H} (101 MHz, THF-*d*₈): δ = 214.3 (CO), 201.3 (2 C-2_{imid}), 159.1 (2 C-2_{py}), 135.8 (C-4_{py}), 121.7 (2 C-3_{py}), 119.4 (2 CH_{imid}), 114.8 (2 CH_{imid}), 57.4 (2 CH_{2py}), 51.7 (2 CH(CH₃)₂), 24.0 (2 CH₃), 22.1 ppm (2 CH₃).

Síntesis del cloruro de 2-[(2, 4, 6 trimetilfenilimidazol 1-il) metil] piridina (4a-Cl).



Síntesis:

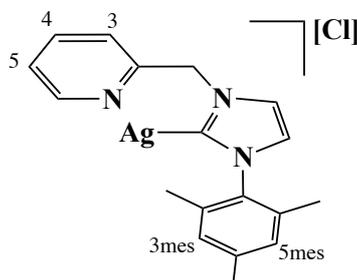
En un matraz Schlenk se colocan 0.400 g (3.14 mmol) de la 2-(clorometil) piridina y 0.584 g (3.14 mmol) de 1-mesitil-*1H*-imidazol^[69], en THF (30 mL). La mezcla de reacción se refluja por 6 días. Terminado el tiempo de reacción, la solución se coloca en un baño de hielo a 0 °C, observando la formación de un precipitado. A continuación éste se filtra y el sólido obtenido se lava con porciones de Et₂O (2 × 20 mL) y tolueno (2 × 20 mL), el disolvente se remueve a vacío. Se obtiene un sólido de color beige con rendimiento del 43% (0.420 g). **Observaciones:** La 2-(clorometil)piridina se obtuvo a partir de clorohidrato de 2-(clorometil)piridina tratado con NaOH en CH₂Cl₂.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido beige.

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, *J*(Hz)): δ = 10.81 (s, 1H, *H*-2_{imid}), 8.82 (s, 1H, *H*-6_{py}), 8.64 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 5.3, *H*-5_{py}), 8.53 (s, 1H, *CH*_{imid}), 8.11 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.9, *H*-4_{py}), 7.61 (d, 1H, ²*J*_{H-H} = 5.5, *H*-3_{py}), 7.08 (s, 1H, *CH*_{imid}), 7.01 (s, 2H, *H*-3_{mes}, *H*-5_{mes}), 6.42 (s, 2H, *CH*₂-Py), 2.35 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 2.04 (s, 6H, 2*CH*_{3mes}).

RMN de ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃): δ = 152.7 (C-2_{py}), 149.5 (C-6_{py}), 141.0 (C-2_{imid}), 138.3 (C-4_{mes}), 137.5 (C-4_{py}), 134.1 (C-1_{mes}), 130.6 (C-3_{mes}, C-5_{mes}), 129.6 (C-2_{mes}, C-6_{mes}), 123.9 (C-5_{imid}), 123.7 (C-3_{py}, C-5_{py}), 123.6 (C-4_{imid}), 53.7 (CH₂-Py), 20.9 (CH_{3mes}), 17.3 (2 CH_{3mes}). Valores tomados de la referencia^[69].

Síntesis del complejo [Ag(MesImPy)][Cl] (5a-AgCl).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.420 g (1.340 mmol) del cloruro de 2-[(2, 4, 6 trimetilfenil imidazol 1-il) metil] piridina y 0.340 g (1.472 mmol) de Ag_2O en CH_2Cl_2 (20 mL). La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a 25 °C en ausencia de luz. Pasado el tiempo de reacción la solución se filtra, el disolvente se remueve a vacío, y el sólido resultante se lava con Et_2O (3 × 15 mL). El producto esperado se obtiene un sólido marrón con rendimiento del 53% (0.300 g).

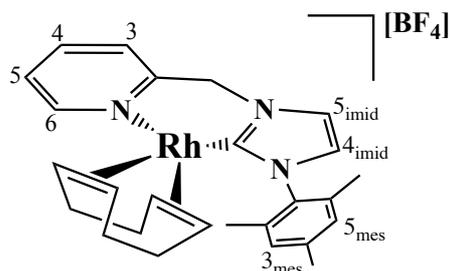
Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido marrón.

RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 8.59$ (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.7$, $H-6_{\text{py}}$), 7.74 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, $H-4_{\text{py}}$), 7.35 (s, 1H, CH_{imid}), 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.1$, $H-5_{\text{py}}$), 7.27 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$, $H-3_{\text{py}}$), 7.01 (s, 3H, 2CH_{mes} y CH_{imid}), 5.49 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Py}$), 2.35 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{mes}}$), 2.00 (s, 6H, $2\text{CH}_{3\text{mes}}$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.4$ ($\text{C}-2_{\text{py}}$), 156.8 ($\text{C}-6_{\text{py}}$), 155.1 ($\text{C}-1_{\text{mes}}$), 150.0 ($\text{C}-4_{\text{py}}$), 139.6 ($\text{C}-4_{\text{mes}}$), 137.5 ($\text{C}-3_{\text{mes}}$, $\text{C}-5_{\text{mes}}$), 134.6 ($\text{C}-2_{\text{mes}}$, $\text{C}-6_{\text{mes}}$), 129.5 ($\text{C}-3_{\text{py}}$), 123.5 ($\text{C}-5_{\text{py}}$), 123.0 ($\text{C}-4_{\text{imid}}$), 122.3 ($\text{C}-5_{\text{imid}}$), 121.8 ($\text{C}-2_{\text{imid}}$), 57.3 ($\text{CH}_2\text{-Py}$), 21.0 ($\text{CH}_{3\text{mes}}$), 17.7 ($2\text{CH}_{3\text{mes}}$).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{AgClN}_3$: C, 51.27; H, 4.78; N, 9.96; **Exp.**: C, 51.17; H, 4.55; N, 9.89.

Síntesis del complejo [Rh(MesImPy)(cod)][BF₄] (6a-BF₄).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.100 g (0.237 mmol) del complejo [Ag(MesImPy)][Cl] (**5a-Cl**) y 0.096 g (0.237 mmol) del precursor [Rh(cod)₂][BF₄] en CH₂Cl₂ (15 mL). La mezcla de reacción se agita durante 6 h. Terminado el tiempo de reacción la solución se filtra sobre celita, el disolvente se remueve a vacío y el sólido resultante se lava con Et₂O en porciones de (3 × 10 mL). El producto se obtiene un sólido color marrón claro (0.080 g) con rendimiento del 59%.

Datos espectroscópicos y analíticos

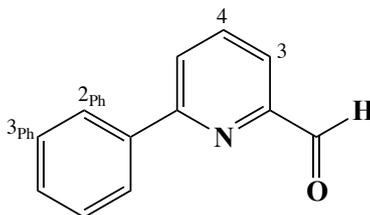
Sólido marrón claro.

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.34 (d, 1H, ²J_{H-H} = 5.4, H-6_{py}), 7.96 (d, 1H, ³J_{H-H} = 1.4, H-4_{py}), 7.94 (s, 1H, H-3_{py}), 7.58 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.8, CH_{mes}), 7.42 (m, 1H, ³J_{H-H} = 3.0, H-5_{py}), 7.08 (sa, 1H, CH_{imid}), 7.00 (sa, 1H, CH_{imid}), 6.81 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.8, CH_{mes}), 6.02 (d, 1H, ²J_{H-H} = 13.5, CHH_{py}), 5.72 (d, 1H, ²J_{H-H} = 15.7, CHH_{py}), 4.50 (s, 1H, CH_{cod}), 4.44 (s, 1H, CH_{cod}), 4.23 (s, 1H, CH_{cod}), 3.30 (s, 1H, CH_{cod}), 2.37 (s, 3H, CH_{3mes}), 2.21 (sa, 4H, 2 CH_{2cod}), 2.01 (s, 6H, 2 CH_{3mes}), 1.85 (sa, 4H, 2CH_{2cod}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 177.5 (C-2_{py}), 177.0 (C-4_{py}), 154.1 (C-6_{py}), 150.9 (C-1_{mes}), 139.7 (C-3_{mes}), 139.61 (C-5_{mes}), 135.1 (C-3_{py}), 129.19 (C-2_{mes}), 128.6 (C-6_{mes}), 125.75 (C-5_{py}), 125.4 (C-4_{mes}), 123.1 (C-5_{imid}), 122.3 (C-4_{imid}), 98.5 (C-2_{imid}), 96.6 (C_{cod}), 78.8 (C_{cod}), 76.7 (C_{cod}), 55.9 (CH_{2py}), 32.9 (C_{cod}), 31.1 (C_{cod}), 29.9 (C_{cod}), 27.9 (CH_{3mes}), 20.8 (2CH_{3mes}), 18.7 (C_{cod}), 17.5 (C_{cod}).

Análisis elemental calculado para C₂₆H₃₀BF₄N₃Rh: C, 54.38; H, 5.27; N, 7.32; **Exp:** C, 54.29; H, 5.49; N, 7.09.

MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* 488 ([M-BF₄]⁺, 100). Fragmentación del ion: *m/z* 488:263 ([M-BF₄-Mes-COD]⁺, 100).

Síntesis del 6-fenil-2-piridilcarboxaldehído (7b).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan (1.0 g, 5.38 mmol) de 6-bromopiridin-2-carboxaldehído, ácido fenil borónico (0.996 g, 8.17 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.250 g, 0.22 mmol) en tolueno (35 mL) y metanol (8.5 mL) bajo atmósfera inerte de N_2 . A continuación se agrega una solución acuosa de carbonato de sodio (17.5 mL, 2 M). La mezcla de reacción se refluja durante 24 h. Pasado el tiempo de reacción, la solución se enfría. El compuesto orgánico se extrae de una mezcla de acetato de etilo/agua (15 mL \times 5). La fase orgánica se seca con MgSO_4 . El disolvente se evapora y el residuo se purifica por cromatografía en columna sobre sílica gel con una mezcla de acetato de etilo/hexano (20:80). El producto final se obtiene como un aceite con 93% de rendimiento (0.960 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

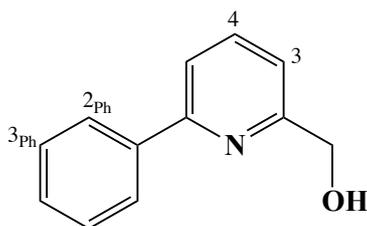
Aceite amarillo.

IR: ν (CHO) 1712 y 760 cm^{-1} .

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 10.17 (s, 1H, CHO), 8.10 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 8.2$, $H_{2\text{Ph}}$, $H_{6\text{Ph}}$), 7.84 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 1.3$, $H_{5\text{Py}}$), 7.81 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$, $H_{3\text{Ph}}$, $H_{5\text{Ph}}$), 7.76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, $H_{4\text{Py}}$), 7.51 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 2.2$, $H_{3\text{Py}}$), 7.43 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.7$, $H_{4\text{Ph}}$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 193.7 (CHO), 157.4 ($C_{6\text{Py}}$), 152.8 ($C_{2\text{Py}}$), 138.1 ($C_{4\text{Py}}$), 137.9 ($C_{1\text{Ph}}$), 129.8 ($C_{5\text{Py}}$), 129.2 ($C_{3\text{Ph}}$, $C_{5\text{Ph}}$), 127.1 ($C_{2\text{Ph}}$, $C_{6\text{Ph}}$), 124.2 ($C_{4\text{Ph}}$), 119.8 ($C_{3\text{Py}}$).

HRMS (ESI): m/z = 206.0575, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{ONNa}$: 206.0576).

Síntesis del 6-fenil-2-piridilmetanol (8b).**Síntesis:**

Se disuelven 0.751 g (4.1 mmol) de 6-fenil-2-piridilcarboxialdehído en metanol (35 mL) a 0 °C y se agrega cuidadosamente NaBH₄ (0.208 g, 5.5 mmol); una vez disuelto, se retira el baño y la solución resultante se mantiene en agitación a 25 °C durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción, el disolvente se remueve a vacío. El sólido resultante se disuelve en agua, y se extrae de CH₂Cl₂ (20 mL × 5). El producto se obtiene como un aceite de color amarillo con un rendimiento de 72% (0.543 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

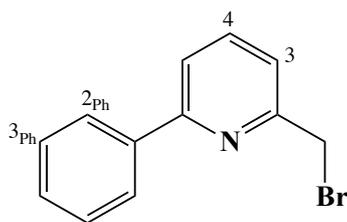
Aceite amarillo.

IR: ν (-OH) 3397 cm⁻¹, ν (CO) 1050 cm⁻¹.

RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.12 (d, 2H, ²J_{H-H} = 7.9, H-2_{Ph}, H-6_{Ph}), 7.70 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.5, H-4_{Py}), 7.61 (d, 1H, ²J_{H-H} = 7.5, H-5_{Py}), 7.55 (m, 3H, ³J_{H-H} = 7.0, 10.7, H-3_{Ph}, H-4_{Ph}, H-5_{Ph}), 7.31 (d, 1H, ²J_{H-H} = 7.4, H-3_{Py}), 5.11 (sa, 1H, OH), 4.93 (s, 2H, CH₂Py).

RMN ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 160.1 (C-2_{Py}), 156.2 (C-6_{Py}), 139.2 (C-4_{Py}), 137.7 (C-1_{Ph}), 129.2 (C-4_{Ph}), 128.9 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 127.1 (C-2_{Ph}, C-6_{Ph}), 119.1 (C-3_{Py}, C-5_{Py}), 64.7 (CH₂Py).

HRMS (ESI): m/z 186.0912, [M+H]⁺ (calculado para C₁₂H₁₁ON: 186.0913).

Síntesis de la 2-bromometil 6-fenil-piridina (9b).**Síntesis:**

Se disuelven 0.5 g (2.69 mmol) de 6-fenil-2-piridilmetanol en CH_2Cl_2 (20 mL) en un matraz Schlenk. La disolución se agita en un baño frío a 0 °C mientras se agrega gota a gota PBr_3 (0.65 mL, 7.00 mmol). El baño frío se retira y la solución se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 h hasta la formación de un precipitado. Posteriormente, se agrega gota a gota una solución saturada de carbonato de sodio hasta pH básico. La fase acuosa se separa y se extrae de CH_2Cl_2 (15 mL \times 5). La fase orgánica se seca con MgSO_4 . Después de la remoción del disolvente el producto se obtiene como un sólido blanco (0.470 g, 70% de rendimiento).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido blanco.

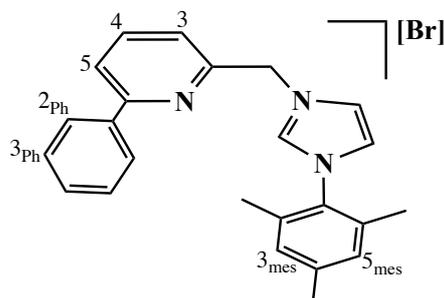
IR: w ($\text{CH}_2\text{-Br}$) 1207 cm^{-1} , ν (C-Br) 692 cm^{-1} .

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.14 (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 5.8$, $H\text{-}2_{\text{Ph}}$ y $H\text{-}6_{\text{Ph}}$), 7.70 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, $H\text{-}4_{\text{py}}$), 7.65 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.8$, $H\text{-}5_{\text{py}}$), 7.56 (t, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 9.6$, $H\text{-}3_{\text{Ph}}$, $H\text{-}4_{\text{Ph}}$, $H\text{-}5_{\text{Ph}}$), 7.37 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.2$, $H\text{-}3_{\text{py}}$), 4.70 (s, 2H, CH_2_{py}).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 156.9 ($\text{C-}6_{\text{py}}$), 156.8 ($\text{C-}2_{\text{py}}$), 138.9 ($\text{C-}4_{\text{py}}$), 137.9 ($\text{C-}1_{\text{Ph}}$), 129.4 ($\text{C-}4_{\text{Ph}}$), 128.9 ($\text{C-}3_{\text{Ph}}$, $\text{C-}5_{\text{Ph}}$), 127.1 ($\text{C-}2_{\text{Ph}}$, $\text{C-}6_{\text{Ph}}$), 121.9 ($\text{C-}3_{\text{py}}$), 119.66 ($\text{C-}5_{\text{py}}$), 34.9 (CH_2_{py}).

HRMS (ESI): m/z = 248.0067, $[\text{M}+\text{H}]^+$ (calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NBr}$: 248.0069).

Síntesis del bromuro de 6-fenil-2-[(2, 4, 6 trimetilfenilimidazol 1-il) metil] piridina (10b-Br).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocan 0.400 g (1.61 mmol) de bromuro de 6-fenil-2-piridilmetano y 0.263 g de 1-(2, 4, 6-trimetilfenil)-*1H*-imidazol (1.61 mmol) en THF (20 mL). La mezcla de reacción se agita durante 4 días a 67 °C. Al cabo de este período la solución se coloca en un baño de hielo a 0 °C, observando la formación de un precipitado, el cual se filtra y se lava con Et₂O (3 × 10 mL) para obtener un sólido blanco como producto final con un rendimiento de 71% (0.520 g).

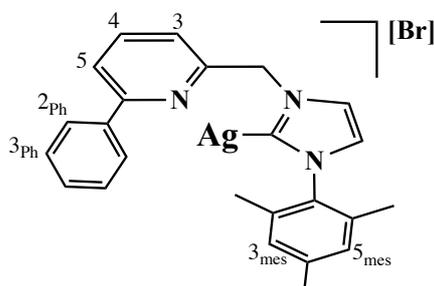
Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido blanco

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.17 (s, 1H, *H*-2_{imid}), 8.09 (s, 1H, *H*-4_{Ph}), 7.91 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 6.3, *H*-3_{Ph}, *H*-5_{Ph}), 7.77 (t, 1H, ³*J*_{H-H} = 7.8, *H*-4_{Py}), 7.68 (dd, 2H, ²*J*_{H-H} = 7.4, *H*-3_{Py}, *H*-5_{Py}), 7.42 (s, 1H, *CH*_{imid}), 7.40 (s, 2H, *H*-2_{Ph}, *H*-6_{Ph}), 7.29 (s, 1H, *CH*_{imid}), 6.99 (s, 2H, 2 *CH*_{mes}), 6.10 (s, 2H, *CH*₂-Py), 2.31 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 2.02 (s, 6H, 2*CH*_{3mes}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.0 (*C*-2_{Py}), 152.7 (*C*-6_{Py}), 141.2 (*C*-4_{mes}), 138.5 (*C*-4_{Ph}), 138.3 (*C*-2_{imid}), 138.0 (*C*-4_{Py}), 134.5 (*C*-2_{mes}, *C*-6_{mes}), 130.9 (*C*-1_{mes}), 129.6 (*C*-3_{mes}, *C*-5_{mes}), 129.3 (*C*-4_{Ph}), 128.7 (*C*-3_{Ph}, *C*-5_{Ph}), 126.8 (*C*-2_{Ph}, *C*-6_{Ph}), 124.2 (*C*-5_{imid}), 123.0 (*C*-3_{Py}), 121.7 (*C*-5_{Py}), 120.2 (*C*-4_{imid}), 53.9 (*CH*₂-Py), 20.88 (*CH*_{3mes}), 17.44 (2 *CH*_{3mes}).

HRMS (ESI): *m/z* 354.1961, [*M*-Br]⁺ (calculado para C₂₄H₂₄N₃: 354.1965).

Síntesis del complejo [Ag(Ph-MesImPy)][Br] (11b-AgBr).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.400 g (0.892 mmol) de bromuro de la 6-fenil-2-[(2, 4, 6 trimetilfenilimidazol 1-il) metil]piridina y 0.227 g de Ag₂O (0.981 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). La mezcla de reacción se agita durante 24 h a 25 °C en ausencia de luz. Terminado el tiempo de reacción la solución se filtra, el disolvente se remueve a vacío, y el sólido resultante se lava con Et₂O (4 × 10 mL). El producto esperado se obtiene como un sólido amarillo con rendimiento del 91% (0.440 g).

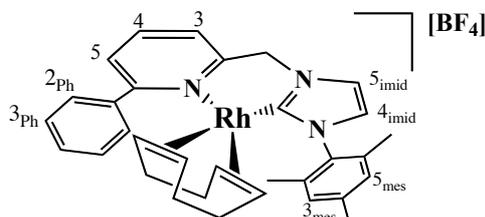
Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.00 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.9, H-5_{Py}), 7.89 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.3, H-3_{Py}), 7.71 (dd, 2H, ²J_{H-H} = 7.8, 15.6, H-2_{Ph}, H-6_{Ph}), 7.49 (d, 2H, ²J_{H-H} = 1.6, CH_{imid}), 7.44 (d, 2H, ³J_{H-H} = 5.6, H-3_{Ph}, H-5_{Ph}), 7.42 (s, 1H, H-4_{Ph}), 7.15 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7.6, H-4_{Py}), 6.96 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.7, CH_{imid}), 6.90 (s, 2H, H-3_{mes}, H-5_{mes}), 5.44 (s, 2H, CH_{2Py}), 2.31 (s, 3H, CH_{3mes}), 1.83 (s, 6H, 2 CH_{3mes}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 156.8 (C-2_{Py}), 155.2 (C-6_{Py}), 139.2 (C-1_{mes}), 138.6 (C-1_{Ph}), 138.1 (C-4_{Py}), 135.6 (C-4_{mes}), 134.9 (C-3_{mes}, C-5_{mes}), 129.3 (C-4_{Ph}), 129.2 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 128.7 (C-2_{Ph}, C-6_{Ph}), 126.9 (C-2_{mes}, C-6_{mes}), 122.8 (C-5_{Py}), 122.7 (C5_{imid}), 121.7 (C-2_{imid}), 120.3 (C-3_{Py}), 119.5 (C-4_{imid}), 54.6 (CH_{2Py}), 21.0 (CH_{3mes}), 17.56 (2CH_{3mes}).

Análisis elemental calculado para C₂₄H₂₄AgBrN₃: C, 56.16; H, 4.46; N, 7.75; **Exp**: C, 56.26; H, 4.58; N, 8.09.

Síntesis del complejo [Rh(PhMesImPy)(cod)][BF₄] (12b-BF₄).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.070 g del complejo [Ag(PhMesImPy)][Br] (0.129 mmol) y 0.052 g de [Rh(cod)₂][BF₄] (0.129 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL). La mezcla de reacción se agita durante 4 h. Terminado el tiempo de reacción la solución se filtra sobre celita, el filtrado es removido a vacío hasta sequedad. El sólido resultante se lava con Et₂O en porciones (3 × 10 mL), obteniendo un sólido amarillo con rendimiento del 59% (0.050 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

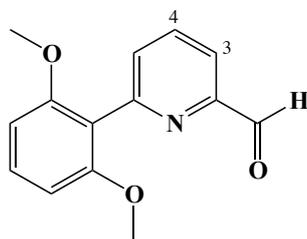
Sólido amarillo

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.29 (d, 2H, ²J_{H-H} = 7.8, H-3_{Pv}, H-5_{Pv}), 8.01 (m, 2H, ²J_{H-H} = 6.7, 14.6, H-2_{Ph}, H-6_{Ph}), 7.73 (s, 2H, H-3_{Ph}, H-5_{Ph}), 7.76 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.3, H-4_{Pv}), 7.59 (t, 2H, ²J_{H-H} = 7.3, 2CH_{mes}), 7.14 (s, 1H, CH-4_{imid}), 7.04 (s, 1H, CH-5_{imid}), 6.84 (s, 1H, H-4_{Ph}), 6.44 (d, 1H, ²J_{H-H} = 15.1, CHH_{Pv}), 5.95 (d, 1H, ²J_{H-H} = 15.3, CHH_{Pv}), 4.25 (t, 1H, ²J_{H-H} = 7.3, 7.4, CH_{COD}), 4.00 (d, 1H, ³J_{H-H} = 7.0, CH_{2COD}), 3.66 (t, 1H, ²J_{H-H} = 6.9, CH_{COD}), 2.43 (s, 1H, CH_{2COD}), 2.01 (s, 6H, 2CH_{3mes}), 1.84 (s, 3H, CH_{3mes}), 1.51 (h, 1H, ³J_{H-H} = 5.7, 13.5, CH_{2COD}), 1.19 (t, 1H, ³J_{H-H} = 10.0, 11.5, CH_{2COD}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 176.8 (C-2_{Pv}), 160.7 (C-6_{Pv}), 154.7 (C-4_{Pv}), 139.9 (C-1_{mes}), 139.6 (C-2_{Ph}), 139.1 (C-6_{Ph}), 135.4 (C-3_{Ph}), 135.1 (C-5_{Ph}), 134.9 (C-4_{mes}), 131.3 (C-4_{Ph}), 129.1 (4 C_{COD}), 126.6 (C-3_{mes}C-5_{mes}), 124.6 (C-1_{Ph}), 123.9 (C-2_{mes}), 123.4 (C-6_{mes}), 123.0 (C-3_{Pv}), 100.3 (C-5_{Pv}), 92.4 (C-5_{imid}), 75.4 (C-4_{imid}), 73.5 (C-2_{imid}), 56.5 (CH_{2Pv}), 34.6 (C-7_{COD}), 31.4 (C-3_{COD}), 29.3 (C-6_{COD}), 25.6 (C-2_{COD}), 20.9 (CH_{3mes}), 17.6 (2CH_{3mes}).

Análisis elemental calculado para C₂₄H₂₄AgBrN₃: C, 59.10; H, 5.27; N, 6.46; **Exp**: C, 59.19; H, 5.57; N, 6.41.

MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* 564 ([M-BF₄]⁺, 100). Fragmentación del ion: *m/z* 564:452 ([M-BF₄-Mes]⁺, 100).

Síntesis del 6-(2', 5'-dimetoxifenil)-2-piridilcarboxialdehído (7c).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocaron (2.0 g, 10.76 mmol) de la 6-bromopiridin-2-carboxialdehído, (2.972 g, 16.34 mmol) 2,5-dimetoxifenil borónico y (0.5 g, 0.44 mmol) del Pd(PPh₃)₄ en tolueno (50 mL) y metanol (17 mL) bajo atmosfera inerte de N₂. A continuación se agrega una solución acuosa de carbonato de sodio (2 M, 35 mL). La mezcla de reacción se refluja durante 20 h. Pasado el tiempo de reacción, la solución se enfría. El compuesto orgánico se extrae con acetato de etilo en porciones (25 mL × 5). La fase orgánica se seca de MgSO₄ y se elimina el disolvente a vacío. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre sílica gel de una mezcla de acetato de etilo/hexano (20:80). Se obtiene como producto final un polvo amarillo de rendimiento de 75% (1.95 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

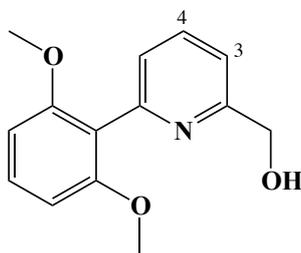
Sólido amarillo

IR: ν (CHO) 1710 y 763 cm⁻¹.

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.09 (s, 1H, CHO), 7.91 (d, 2H, ²J_{H-H} = 3.9, H-3_{Ph}, H-5_{Ph}), 7.54 (t, 1H, ³J_{H-H} = 4.6, H-4_{Ph}), 7.40 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8.6, H-4_{Py}), 6.72 (d, 2H, ²J_{H-H} = 7.9, H-3_{Py}, H-5_{Py}), 3.73 (s, 6H, 2 OCH₃).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 194.1 (CHO), 158.4 (C-6_{Py}), 155.9 (C-2_{Py}), 153.1 (C-4_{Py}), 137.0 (C-4_{Ph}), 131.0 (C-5_{Py}), 130.6 (C-3_{Py}), 119.9 (C-2_{Ph}, C-6_{Ph}), 118.5 (C-1_{Ph}), 104.6 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 56.2 (2 OCH₃).

HRMS (ESI): m/z 266.0786, [M+Na]⁺ (calculado para C₁₄H₁₃O₃NNa: 266.0788).

Síntesis de 6-(2', 5'-dimetoxifenil)-2-piridilmetanol (8c).**Síntesis:**

Se disuelven 0.800 g de 6-(2',5'-dimetoxifenil)-2-piridilcarboxaldehído (3.28 mmol) en metanol (50 mL) a 0 °C. A continuación se agrega cuidadosamente NaBH₄ (0.167 g, 4.40 mmol). Una vez disuelto, se retira el baño frío y la solución resultante se mantiene en agitación a 25 °C durante 24 h. Terminado el tiempo de reacción, el disolvente se remueve a vacío. El producto resultante se disuelve en agua y el compuesto orgánico se extrae con CH₂Cl₂ (20 mL × 6). El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre sílica gel con una mezcla de acetato de etilo/hexano (70:30). El producto final se obtiene como un sólido amarillo con 61% de rendimiento (0.660 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

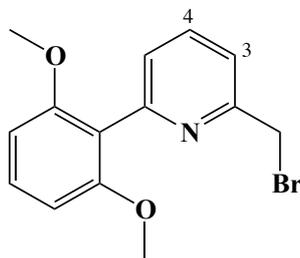
Sólido blanco

IR: ν (-OH) 3356 cm⁻¹, ν (CO) 1075 cm⁻¹.

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.73 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.4, H-4_{Py}), 7.36 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8.6, H-4_{Ph}), 7.21 (d, 2H, ²J_{H-H} = 7.5, H-3_{Py}, H-5_{Py}), 6.69 (d, 2H, ²J_{H-H} = 8.5, H-3_{Ph}, H-5_{Ph}), 4.72 (s, 2H, CH₂Py), 4.12 (sa, 1H, OH), 3.72 (s, 6H, 2 OCH₃).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 159.4 (C-2_{Ph}, C-6_{Ph}), 158.4 (C-2_{Py}), 153.9 (C-6_{Py}), 136.7 (C4_{Py}), 130.2 (C4_P), 125.0 (C-3_{Py}), 119.2 (C-5_{Py}), 118.8 (C-1_{Ph}), 104.6 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 64.4 (CH₂Py), 56.2 (2 OCH₃).

HRMS (ESI): m/z 246.1123, [M+H]⁺ (calculado para C₁₄H₁₆O₃N: 246.1125).

Síntesis del 6-(2', 5' dimetoxifenil)-2-piridilmetilbromuro (9c).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk, se disuelven 0.500 g de 6-(2', 5'-dimetoxifenil)-2-piridilmetanol (2.04 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). La disolución se agita en un baño frío a 0 °C y se agrega gota a gota PBr_3 (0.5 mL, 5.30 mmol). El baño se retira y la solución se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 h hasta la formación de un precipitado. Posteriormente, se agrega gota a gota una solución saturada de carbonato de sodio hasta pH básico. La fase acuosa se separa y se extrae con CH_2Cl_2 (20 mL \times 5). La fase orgánica se seca con MgSO_4 . Después de la remoción del solvente el producto se obtiene como un sólido color rosa pálido con 65 % de rendimiento (0.410 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido rosa pálido

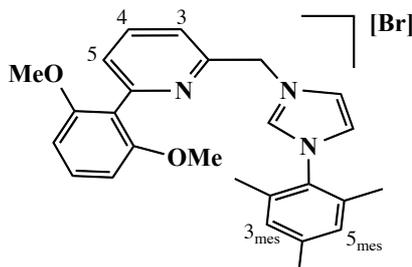
IR: w ($\text{CH}_2\text{-Br}$) 1152 cm^{-1} , ν (C-Br) 662 cm^{-1} .

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.75 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$, $H\text{-}4_{\text{Py}}$), 7.41 (t, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.5$, $H\text{-}5_{\text{Py}}$), 7.39 (s, 1H, $H\text{-}4_{\text{Ph}}$), 7.26 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.4$, $H\text{-}3_{\text{Py}}$), 6.71 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$, $H\text{-}3_{\text{Ph}}$, $H\text{-}5_{\text{Ph}}$), 4.64 (s, 2H, CH_2_{Py}), 3.75 (s, 6H, 2 OCH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 158.3 ($\text{C-}2_{\text{Ph}}$, $\text{C-}6_{\text{Ph}}$), 156.5 ($\text{C-}6_{\text{Py}}$), 154.8 ($\text{C-}2_{\text{Py}}$), 137.1 ($\text{C-}4_{\text{Py}}$), 130.2 ($\text{C-}4_{\text{Ph}}$), 125.9 ($\text{C-}3_{\text{Py}}$), 121.80 ($\text{C-}5_{\text{Py}}$), 118.9 ($\text{C-}1_{\text{Ph}}$), 104.6 ($\text{C-}3_{\text{Ph}}$, $\text{C-}5_{\text{Ph}}$), 56.2 (2 OCH_3), 34.7 (CH_2_{Py}).

HRMS (ESI): $m/z = 308.0279$, $[\text{M}]^+$ (calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NBr}$: 308.0281).

Síntesis del bromuro de 6-(2', 5' dimetoxifenil)-2-[(2', 4', 6' trimetilfenilimidazol 1-il) metil] piridina (10c-Br).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocan 0.350 g de 6-(2', 5' dimetoxifenil)-2-piridilmetilbromuro (1.13 mmol) y 0.212 g, 1-(2, 4, 6-trimetilfenil)-*IH*-imidazol (1.13 mmol) en THF (30 mL). La mezcla de reacción se refluja por 6 días. Pasado el tiempo de reacción, la solución se coloca en un baño de hielo a 0 °C, observando la formación de un precipitado blanquecino que se filtra y se lava con porciones de Et₂O (3 × 10 mL). El disolvente es removido a vacío para la obtención del producto esperado como un sólido blanco con rendimiento del 61% (0.390 g).

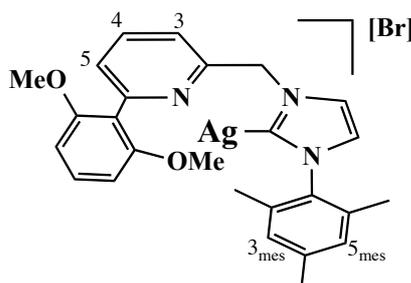
Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido blanco

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 10.07 (s, 1H, *H*-2_{imid}), 8.20 (s, 1H, *H*-3_{Pv}), 7.80 (s, 1H, *H*-5_{Pv}), 7.78 (s, 1H, *H*-4_{Ph}), 7.37 (s, 1H, *CH*_{imid}), 7.32 (d, 1H, ³*J*_{H-H} = 8.30, *H*-4_{Pv}), 7.20 (s, 1H, *CH*_{imid}), 7.02 (s, 2H, *H*-3_{mes}, *H*-5_{mes}), 6.64 (d, 2H, ³*J*_{H-H} = 7.9, *H*-3_{Ph}, *H*-5_{Ph}), 6.06 (s, 2H, *CH*₂-Py), 3.63 (s, 6H, 2 *OCH*₃), 2.33 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 2.00 (s, 6H, 2 *CH*_{3mes}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.9 (*C*-2_{Ph}, *C*-6_{Ph}), 154.7 (*C*-2_{Pv}), 151.7 (*C*-6_{Pv}), 141.3 (*C*-4_{mes}), 138.1 (*C*-2_{imid}), 137.2 (*C*-4_{Pv}), 134.5 (*C*-1_{mes}), 130.8 (*C*-2_{mes}, *C*-6_{mes}), 130.0 (*C*_{4Ph}), 129.7 (*C*-3_{mes}, *C*-5_{mes}), 126.6 (*C*-5_{imid}), 123.8 (*C*-3_{Pv}), 122.4 (*C*-5_{Pv}), 121.9 (*C*-4_{imid}), 104.1 (*C*-3_{Ph}, *C*-5_{Ph}), 67.7 (*C*-1_{Ph}), 55.7 (*CH*₂Py), 25.5 (2 *OCH*₃), 20.8 (*CH*_{3mes}), 17.2 (2 *CH*_{3mes}).

HRMS (ESI): *m/z* 414.2172, [M-Br]⁺ (calculado para C₂₆H₂₈O₂N₃: 414.2176).

Síntesis del complejo [Ag(OMePh-MesImPy)][Br] (11c-AgBr).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.350 g del bromuro de 6-(2', 5' dimetoxifenil)-2-[(2', 4', 6' trimetilfenil imidazol-1-il) metil] piridina (0.708 mmol) y 0.180 g de Ag₂O (0.778 mmol) en 20 mL de Cl₂CH₂. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a 25 °C en ausencia de luz. Pasado el tiempo de reacción, la solución se filtra y el solvente es removido a vacío, el sólido resultante se lava con Et₂O (4 × 10 mL) y tolueno (2 × 10 mL). El producto se obtiene como un sólido color amarillo con rendimiento de 62% (0.263 g).

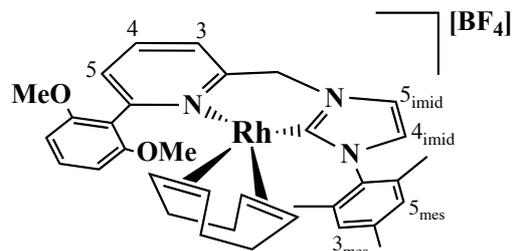
Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido amarillo

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.74 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.7, H-4_{Pv}), 7.47 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.3, H-3_{Pv}), 7.36 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8.3, H-4_{Ph}), 7.28 (d, 1H, ²J_{H-H} = 7.3, CH_{imid}), 7.16 (d, 1H, ²J_{H-H} = 8.1, CH_{imid}), 7.00 (d, 2H, ²J_{H-H} = 1.8, 2CH_{mes}), 6.99 (s, 1H, H-5_{Pv}), 6.67 (d, 2H, ²J_{H-H} = 8.5, H-3_{Ph}, H-5_{Ph}), 5.46 (s, 2H, CH_{2Pv}), 3.70 (s, 6H, 2 OCH₃), 2.36 (s, 3H, CH_{3mes}), 1.95 (s, 6H, 2 CH_{3mes}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 157.9 (C-2_{Ph}, C-6_{Ph}), 154.9 (C-2_{Pv}), 154.6 (C-6_{Pv}), 139.5 (C-1_{mes}), 136.9 (C-4_{imid}), 135.6 (C-4_{Pv}), 134.9 (C-2_{mes}, C-6_{mes}), 129.9 (C-4_{Ph}), 129.2 (C-3_{mes}, C-4_{mes}, C-5_{mes}), 125.9 (C-3_{Pv}), 122.8 (C-5_{Pv}), 121.9 (C-1_{Ph}), 120.0 (C-5_{imid}), 118.6 (C-2_{imid}), 104.2 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 57.2 (CH_{2Pv}), 55.8 (2 OCH₃), 20.9 (CH_{3mes}), 17.4 (2CH_{3mes}).

Análisis elemental calculado para C₂₆H₂₉AgBrN₃O₂: C, 51.76; H, 4.85; N, 6.97; **Exp**: C, 51.65; H, 4.84; N, 6.73.

Síntesis del complejo [Rh(OMePh-MesImPy)(cod)][BF₄] (12c-BF₄).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.070 g del complejo [Ag(OMePh-MesImPy)][Br] (0.117 mmol) y 0.047 g del precursor [Rh(cod)₂][BF₄] (0.117 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂. La mezcla de reacción se agita durante 4 h. Terminado el tiempo de reacción la solución se filtra sobre celita, y el filtrado fue removido a vacío hasta sequedad; el sólido resultante se lava con Et₂O en porciones de (3 × 10 mL). El producto se obtiene como un sólido color marrón claro con rendimiento del 63% (0.052 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

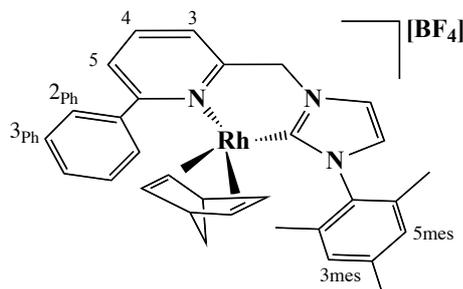
Sólido marrón claro

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.89 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 7.9, 7.5, H-4_{Ph}), 7.64 (s, 1H, CH_{imid}), 7.44 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8.3, H-4_{Pv}), 7.25 (d, 1H, ²J_{H-H} = 7.9, H-5_{Pv}), 7.03 (s, 1H, H-3_{Ph}), 6.96 (s, 1H, H-5_{Ph}), 6.76 (s, 1H, CH_{imid}), 6.59 (d, 1H, ²J_{H-H} = 8.6, H-3_{Pv}), 6.42 (d, 1H, ²J_{H-H} = 14.0, CHH_{Pv}), 5.77 (d, 1H, ²J_{H-H} = 13.5, CHH_{Pv}), 5.55 (s, 2H, CH_{mes}), 4.82 (t, 1H, ²J_{H-H} = 7.3, CH_{COD}), 3.78 (s, 1H, CH_{2COD}), 3.63 (d, 6H, ²J_{H-H} = 5.3, 2 OCH₃), 3.37 (m, 1H, ²J_{H-H} = 7.4, 7.9, CH_{COD}), 3.17 (s, 1H, CH_{2COD}), 2.35 (s, 6H, 2 CH_{3mes}), 2.05 (s, 3H, CH_{3mes}), 1.46 (m, 2H, ²J_{H-H} = 6.9, 13.4, CH_{2COD}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 159.0 (C-2_{Ph}), 158.3 (C-6_{Ph}), 154.4 (C-2_{Pv}), 139.3 (C-6_{Pv}), 138.8 (C-4_{Pv}), 135.4 (C-1_{mes}), 135.2 (C-4_{Ph}), 134.6 (C-4_{mes}), 131.6 (C-3_{mes}), 129.2 (C-5_{mes}), 129.2 (C-2_{mes}), 129.0 (C-6_{mes}), 128.5 (4 C_{COD}), 123.8 (C-3_{Pv}), 121.8 (C-5_{Pv}), 117.2 (C-3_{Ph}), 104.6 (C-5_{Ph}), 103.5 (C-5_{imid}), 98.8 (C-4_{imid}), 56.8 (C-1_{Ph}), 34.3 (C-2_{imid}), 30.7 (CH_{2Pv}), 29.7 (O-CH₃), 27.9 (4C_{COD}), 26.5 (OCH₃), 18.5 (CH_{3mes}), 17.6 (2 CH_{3mes}).

Análisis elemental calculado para C₃₄H₃₈BF₄N₃O₂Rh: C, 57.48; H, 5.39; N, 5.92; **Exp**: C, 57.25; H, 5.53; N, 5.85.

MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): m/z 624 ([M-BF₄]⁺, 100). Fragmentación del ion: m/z 624:484 ([M-BF₄-Mes]⁺, 100).

Síntesis del complejo [Rh(Ph-MesImPy)(nbd)][BF₄] (13b-BF₄).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan el complejo [Ag(Ph-MesImPy)][Br] (0.070 g, 0.129 mmol) y el precursor [Rh(nbd)₂][BF₄] (0.048 g, 0.129 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂. La mezcla de reacción se agita durante 4 h. Terminado el tiempo de reacción la solución se filtra sobre celita y el filtrado se lleva hasta sequedad a vacío; el sólido resultante se lava con Et₂O en porciones de (3 × 10 mL). El producto se obtiene como un sólido de color amarillo con 76 % de rendimiento (0.062 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

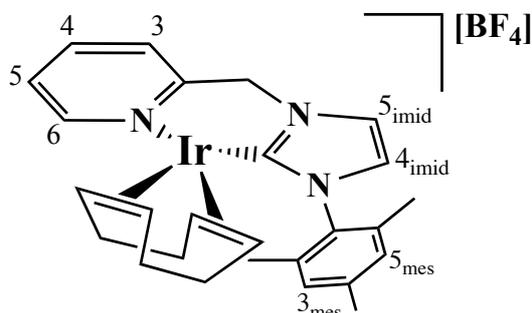
Sólido amarillo

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.06 (s, 1H, H-2_{Ph}), 8.04 (s, 1H, H-6_{Ph}), 8.01 (d, 1H, ²J_{H-H} = 7.5, H-5_{Pv}), 7.93 (d, 1H, ²J_{H-H} = 7.7, H-3_{Pv}), 7.74 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.3, H-4_{Pv}), 7.66 (t, 2H, ³J_{H-H} = 7.2, 4.9, H-3_{Ph}, H-5_{Ph}), 7.64 (s, 1H, H-4_{Ph}), 7.63 (s, 1H, CH_{mes}), 7.21 (s, 1H, CH_{imid}), 7.00 (s, 1H, CH_{imid}), 6.82 (s, 1H, CH_{mes}), 6.19 (d, 1H, ²J_{H-H} = 13.9, CHH_{Pv}), 5.83 (d, 1H, ²J_{H-H} = 14.8, CHH_{Pv}), 4.18 (d, 2H, ²J_{H-H} = 21.5, CH_{NBD}), 3.65 (s, 1H, CH_{NBD}), 3.03 (s, 1H, CH_{NBD}), 2.77 (s, 1H, CH_{NBD}), 2.44 (s, 3H, CH_{3mes}), 2.05 (s, 3H, CH_{3mes}), 1.85 (s, 3H, CH_{3mes}), 1.18 (d, 1H, ³J_{H-H} = 9.2, CHH_{NBD}), 0.97 (d, 1H, ³J_{H-H} = 8.1, CHH_{NBD}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 178.2 (C-6_{Pv}), 161.4 (C-1_{NBD}), 154.6 (C-2_{NBD}), 140.2 (C-4_{NBD}), 140.1 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 139.9 (C-5_{NBD}), 135.6 (C-3_{mes}), 135.4 (C-5_{mes}), 135.0 (C-1_{mes}), 131.6 (C-2_{Ph}, C6_{Ph}), 129.8 (C-1_{Ph}), 129.5 (C-3_{Pv}), 129.3 (C-4_{mes}), 125.1 (C-4_{Ph}), 124.4 (C-2_{mes}), 123.8 (C-6_{mes}), 123.4 (C-4_{Pv}), 123.2 (C-5_{imid}), 82.3 (C-4_{imid}), 78.8 (C-5_{Pv}), 64.9 (C-2_{imid}), 64.9 (C-7_{NBD}), 56.0 (CH_{2Py}), 52.0 (C-2_{Py}), 50.9 (C-3_{NBD}), 21.3 (2 CH_{3mes}), 18.0 (C-6_{NBD}), 17.4 (CH_{3mes}).

Análisis elemental calculado para C₃₁H₃₁BF₄N₃Rh: C, 58.61; H, 4.92; N, 6.61; **Exp:** C, 58.64; H, 4.72; N, 6.77.

MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* 548 ([M-BF₄]⁺, 100). Fragmentación del ion: *m/z* 542: 454: 360 ([M-BF₄-Mes-Ph]⁺, 100).

Síntesis del complejo [Ir(MesImPy)(cod)][BF₄] (14a-BF₄).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.040 g (0.095 mmol) del complejo [Ag(MesImPy)][Cl] (**5a-Cl**) y 0.032 g (0.048 mmol) del complejo [Ir(cod)Cl]₂ en CH₂Cl₂ (10 mL). La mezcla de reacción se agita durante 4 h. Transcurrido el tiempo de reacción, a la solución se agregan 0.020 g (0.105 mmol) de Ag[BF₄] y 6 gotas de 1,5-ciclooctadieno. La mezcla de reacción se agita durante 2 h más en ausencia de luz. La solución resultante se filtra por celita con CH₂Cl₂, el filtrado se lleva a sequedad y se lava con porciones de Et₂O (3 × 5 mL). Posteriormente, se evapora el disolvente y se obtiene un sólido color naranja con un rendimiento de 51% (0.032 g).

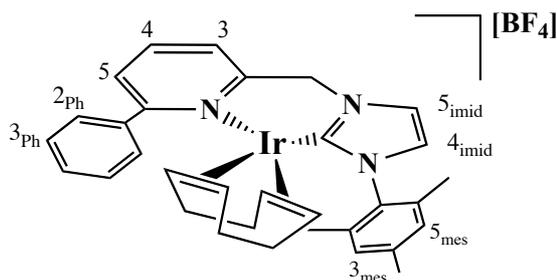
Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido naranja

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.50 (s, 1H, *H*-6_{Py}), 8.02 (m, 2H, ²*J*_{H-H} = 7.8, 15.4, *H*-3_{Py}, *H*4_{Py}), 7.63 (s, 1H, *CH*_{imid}), 7.49 (s, 1H, *H*-5_{Py}), 7.01 (d, 2H, ²*J*_{H-H} = 9.5, *CH*_{mes}), 6.87 (s, 1H, *CH*_{imid}), 5.70 (d, 2H, ²*J*_{H-H} = 9.5, *CHH*_{Py}), 4.15 (s, 1H, *CH*_{COD}), 4.07 (s, 1H, *CHH*_{COD}), 3.91 (s, 1H, *CHH*_{COD}), 3.20 (s, 1H, *CHH*_{COD}), 2.36 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 2.20 (sa, 4H, *CH*_{2COD}), 2.05 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 1.96 (sa, 4H, *CH*_{2COD}), 1.90 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 1.62 (s, 1H, *CHH*_{COD}), 1.42 (s, 1H, *CHH*_{COD}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 174.3 (*C*-2_{Py}), 152.9 (*C*-4_{Py}), 151.0 (*C*-6_{Py}), 140.1 (*C*-4_{mes}), 139.7 (*C*-3_{Py}), 134.9 (2 *C*_{COD}), 129.3 (2 *C*_{COD}), 126.4 (*C*-3_{mes}, *C*-5_{mes}), 123.1 (*C*-2_{mes}), 122.1 (*C*-6_{mes}), 85.6 (*C*-5_{Py}), 82.4 (*C*-5_{imid}), 65.6 (*C*-4_{imid}), 63.9 (*C*-2_{imid}), 54.9 (*CH*_{2Py}), 34.6 (*C*-1_{mes}), 31.5 (*C*_{COD}), 31.0 (*C*_{COD}), 27.7 (*C*_{COD}), 20.8 (2 *CH*_{3mes}), 18.7 (*C*_{COD}), 17.5 (*CH*_{3mes}).

MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* 576 ([M-BF₄]⁺, 100). Fragmentación del ion: *m/z* 576:468:388 ([M-BF₄-Mes-COD]⁺, 100).

Síntesis del complejo [Ir(Ph-MesImPy)(cod)][BF₄] (15b-BF₄).**Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocan 0.060 g (0.110 mmol) del complejo [Ag(Ph-MesImPy)][Br] y 0.037 g (0.055 mmol) del complejo de [Ir(cod)Cl]₂ en 15 mL de CH₂Cl₂ y se mantiene en agitación durante 4 h. Transcurrido el tiempo de reacción, a la solución se agregan 0.024 g (0.121 mmol) de Ag[BF₄] y posteriormente, 6 gotas de 1,5-ciclooctadieno. La mezcla de reacción se agita durante 2 h más en ausencia de luz. La solución resultante se extrae con CH₂Cl₂, el filtrado se lleva a sequedad y se lava con porciones de Et₂O (3 × 5 mL). El producto se purifica por recristalización de una mezcla de CH₂Cl₂:Et₂O (1:5). El producto esperado se obtiene como un sólido color naranja (0.042 g, 52% de rendimiento).

Datos espectroscópicos y analíticos

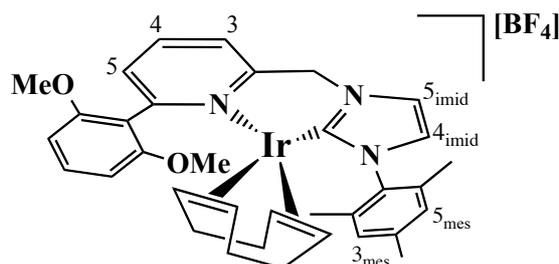
Sólido naranja

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.13 (d, 2H, ²J_{H-H} = 7.6, 15.4, *H*-2_{Ph}, *H*-6_{Ph}), 8.05 (d, 2H, ³J_{H-H} = 4.4, *H*-3_{Ph}, *H*-5_{Ph}), 7.79 (t, 1H, ³J_{H-H} = 4.1, 4.7, *H*-4_{Ph}), 7.72 (s, 1H, *H*-5_{Py}), 7.79 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.2, 7.6, *H*-4_{Ph}), 7.50 (t, 2H, ²J_{H-H} = 7.2, 7.4, *CH*_{mes}), 7.13 (s, 1H, *CH*_{imid}), 7.05 (s, 1H, *CH*_{imid}), 6.92 (s, 1H, *H*-3_{Py}), 6.01 (d, 1H, ²J_{H-H} = 14.3, *CHH*-Py), 5.87 (d, 1H, ²J_{H-H} = 14.6, *CHH*_{Py}), 3.92 (t, 1H, ³J_{H-H} = 6.8, 7.3, *CH*_{COD}), 3.66 (d, 1H, ³J_{H-H} = 6.8, *CH*_{2COD}), 3.55 (t, 1H, ³J_{H-H} = 6.0, 7.1, *CH*_{COD}), 2.42 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 2.17 (m, 4-H, ²J_{H-H} = 6.9, 8.2, *CH*_{2COD}), 2.08 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 1.86 (s, 3H, *CH*_{3mes}), 1.07 (t, 2H, ³J_{H-H} = 10.7, 10.1, *CH*_{2COD}), 0.88 (m, 1H, ³J_{H-H} = 6.2, 14.7, *CH*_{2COD}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 172.4 (*C*-2_{Py}), 161.6 (*C*-6_{Py}), 154.2 (*C*-4_{Py}), 140.4 (*C*-1_{mes}), 140.1 (*C*-6_{Ph}), 139.5 (*C*-2_{Ph}), 136.1 (*C*-4_{mes}), 135.4 (*C*_{COD}), 135.1 (*C*_{COD}), 131.8 (*C*-4_{Ph}), 129.5 (*C*-3_{Ph}, *C*-5_{Ph}), 129.3 (2*C*_{COD}), 127.4 (*C*-3_{mes}, *C*-5_{mes}), 126.4 (*C*-1_{Ph}), 124.8 (*C*-6_{mes}), 123.6 (*C*-2_{mes}), 122.9 (*C*-3_{Py}), 88.1 (*C*-5_{Py}), 76.7 (*C*-5_{imid}), 62.3 (*C*-4_{imid}), 60.6 (*C*-2_{imid}), 56.0 (*CH*_{2Py}), 36.2 (*C*_{COD}), 33.5 (*C*_{COD}), 29.5 (*C*_{COD}), 26.0 (*C*_{COD}), 21.3 (*CH*_{3mes}), 18.1 (2*CH*_{3mes}).

MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* 652 ([*M*-BF₄]⁺, 100). Fragmentación del ion: *m/z* 652:544 ([*M*-BF₄-COD]⁺, 100).

Síntesis del complejo [Ir(OMePh-MesImPy)(cod)][BF₄] (16c-BF₄).



Síntesis:

En un matraz Schlenk se colocan el complejo [Ag(OMePh-MesImPy)][Br] (0.050 g, 0.083 mmol) y el precursor [Ir(cod)Cl]₂ (0.028 g, 0.042 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂. La mezcla de reacción se agita durante 4 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se agrega a la solución Ag[BF₄] (0.018 g, 0.092 mmol) y unas gotas de 1,5-ciclooctadieno. La mezcla se agita durante 2 h más en ausencia de luz. La solución resultante se extrae de CH₂Cl₂, el filtrado se lleva a sequedad y se lava con porciones de Et₂O (3 × 5 mL). El producto se obtiene después de la purificación con una mezcla de CH₂Cl₂:Et₂O (1:5) como un sólido color rojo con un rendimiento de 60% (0.040 g).

Datos espectroscópicos y analíticos

Sólido rojo

RMN de ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.93 (d, 2H, ²J_{H-H} = 4.7, H-3_{Ph}, H-5_{Ph}), 7.67 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.8, H-5_{Pv}), 7.44 (t, 1H, ³J_{H-H} = 8.6, H-4_{Pv}), 7.31 (t, 1H, ³J_{H-H} = 4.6, H-4_{Ph}), 6.97 (d, 2H, ²J_{H-H} = 14.5, CH_{mes}), 6.80 (d, 1H, ²J_{H-H} = 1.8, H-3_{Pv}), 6.70 (d, 1H, ²J_{H-H} = 8.4, CH_{imid}), 6.60 (d, 1H, ²J_{H-H} = 8.2, CH_{imid}), 6.03 (d, 1H, ²J_{H-H} = 14.6, CHH_{Pv}), 5.72 (d, 1H, ²J_{H-H} = 14.1, CHH_{Pv}), 4.55 (t, 1H, ³J_{H-H} = 7.3, CH_{COD}), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 3.19 (dd, 1H, ³J_{H-H} = 7.8, 8.3, CH_{2COD}), 3.09 (t, 1H, ³J_{H-H} = 6.6, CH_{COD}), 2.33 (sa, 6H, CH_{3-mes} y CH_{COD}), 1.98 (d, 6H, ³J_{H-H} = 5.9, CH_{3mes}), 1.89 (m, 2H, ³J_{H-H} = 8.1, 15.8, CH_{2COD}), 1.70 (dd, 2H, ³J_{H-H} = 6.5, 10.9, CH_{2COD}), 0.98 (m, 2H, ³J_{H-H} = 4.3, 10.3, CH_{2COD}).

RMN de ¹³C{¹H} (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 174.2 (C-2_{Ph}), 159.4 (C-6_{Ph}), 158.4 (C-2_{Pv}), 153.5 (C-6_{Pv}), 139.4 (C-4_{Pv}), 139.11 (C-1_{mes}), 135.4 (C-4_{Ph}), 135.0 (C-1_{COD}), 134.8 (C-5_{COD}), 131.8 (C-4_{mes}), 130.3 (C-4_{COD}), 129.1 (C-8_{COD}), 128.9 (C-3_{mes}, C-5_{mes}), 128.1 (C-2_{mes}), 125.2 (C-6_{mes}), 124.4 (C-3_{Pv}), 123.5 (C-5_{Pv}), 121.4 (C-5_{imid}), 117.0 (C-3_{Ph}), 104.9 (C-5_{Ph}), 103.5 (C-4_{imid}), 86.2 (C-1_{Ph}), 80.8 (C-2_{imid}), 59.5 (OCH₃), 56.8 (OCH₃), 55.5 (CH_{2Pv}), 36.1 (C-6_{COD}), 32.5 (C-2_{COD}), 28.9 (C-7_{COD}), 26.4 (C-3_{COD}), 20.8 (CH_{3mes}), 18.5 (CH_{3mes}), 17.7 (CH_{3mes}).

MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): *m/z* 712 ([M-BF₄]⁺, 100). Fragmentación del ion: *m/z* 712:604 ([M-BF₄-COD]⁺, 100).

Metodología para la evaluación catalítica.

Sección I.5.

1.-Procedimiento general para la hidrogenación catalítica de iminas.

En un reactor Fisher-Porter se coloca el complejo **1b-Cl** (1.2 mg, 1.4 μmol), *t*BuOK (1.6 mg, 14.0 μmol) y la imina correspondiente (1.4 mmol) en 2-methyl tetrahidrofurano (1.0 mL). El reactor se purga 3 veces con H₂, y finalmente se presuriza a 5 bar y se calienta a 70 °C. Después de 6 h, el reactor se enfría lentamente a temperatura ambiente y se despresuriza. La solución se evapora y los productos de reacción se analizan por RMN de ¹H.

2.-Procedimiento general para la hidrogenación catalítica de N-heterociclos.

Un reactor tipo Parr (40 mL) se carga con una solución del complejo **1b-Cl** (4.2 mg, 5.6 mmol), ^tBuOK (6.3 mg, 56.1 mmol) y el sustrato correspondiente (1.4 mmol) en 2-methyltetrahidrofurano (1.5 mL). El reactor se purga 3 veces con H₂, y se presuriza a 10 bar y se calienta a 80 °C. Después de 24 h, el reactor se enfría lentamente a temperatura ambiente y se despresuriza. La solución de reacción se filtra por silica y la conversión se determina por GC-MS.

3.-Procedimiento para la hidrogenación catalítica de fenantridina.

Un reactor tipo Parr (40 mL) se carga con una solución del complejo **1b-Cl** (4.2 mg, 5.6 mmol), ^tBuOK (6.3 mg, 56.1 mmol) y fenantridina (0.251 g, 1.4 mmol) en 2-methyltetrahidrofurano (1.5 mL). El reactor se purga 3 veces con H₂, y se presuriza a 10 bar y se calienta a 80 °C. Después de 24 h, el reactor se enfría lentamente a temperatura ambiente y se despresuriza. La solución de reacción se evapora y la conversión es determinada por RMN de ¹H.

4.-Procedimiento para la deshidrogenación catalítica de 5,6-dihidrofenantridina.

En un matraz Schlenk se colocan 1.0 mg del complejo **1b-Cl** (1.3 mmol), 1.5 mg de ^tBuOK, (13.0 mmol) y 0.024 g de la 5,6-dihidrofenantridina (0.13 mmol) en dioxano (1.0 mL). La solución de reacción se mantiene a reflujo por 24 h. Transcurrido el tiempo, la solución de reacción se evapora y la conversión se determina por GC-MS.

Secciones I.8. y I.9.

1.- Procedimiento general para la hidrosilación catalítica de alquinos.

En atmósfera inerte de N₂, se coloca en un tubo de RMN de forma independiente la cantidad necesaria del complejo de rodio o iridio correspondiente disuelto en CD₂Cl₂. Posteriormente se agregaron 0.281 mmol del alquino (1 eq.) y 0.309 mmol (1.1 eq.) del silano correspondientes. La mezcla se mantuvo a 60 °C por inmersión en un baño de aceite. Las reacciones fueron monitoreadas por RMN de ¹H.

I.12. Bibliografía.

1. a) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8990-9004; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8832-8846; b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3, 363-375; c) S. Schneider, J. Meiners, B. Askevold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3, 412-429; d) S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201-2237; e) H. Grutzmacher, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1838-1842; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1814-1818; f) T. Ikariya, M. Shibasaki, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, Vol. 37.
2. C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 588-602.
3. a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, 37, 55-84; b) J. Zhang, G. Leitius, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1131-1133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1113-1115; c) E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16756-16758; d) E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11906-11909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11702-11705; e) E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nature Chem.* **2011**, 3, 609-614; f) E. M. Krall, T. W. Klein, R. J. Andersen, A. J. Nett, R. W. Glasgow, D. S. Reader, B. C. Dauphinais, S. P. Mc Ilrath, A. A. Fischer, M. J. Carney, D. J. Hudson, N. J. Robertson, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4884-4887; g) D. Srimani, M. Feller, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11853-11855; h) C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 18122-18125; i) C. A. Huff, M. S. Sanford, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2412-2416; j) G. A. Filonenko, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2522-2526; k) G. A. Filonenko, R. van Putten, E. N. Schulpen, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1526-1530.
4. a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Science* **2013**, 341, 249-260; b) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, 23, 4026-4033; c) J. Zhang, G. Leitius, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10840-10841; d) B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1510-1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1468-1471; e) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Dalton Trans.* **2007**, 67, 107-113; f) E. Balaraman, E. Khaskin, G. Leitius, D. Milstein, *Nature Chem.* **2013**, 5, 122-125; g) C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, 317, 790-792; h) M. Nielsen, A. Kammer, D. Cozzula, H. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9767-9771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9593-9597; i) B. Gnanaprakasam, E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12448-12452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 12240-12244; j) H. Zeng, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 1159-1161; k) D. Srimani, E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, Y. Ben-David, D. Milstein, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2403-2406; l) J. W. Rigoli, S. A. Moyer, S. D. Pearce, J. M. Schomaker, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 1746-1749; m) D. Srimani, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 14381-14384; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4012-4015.
5. a) Referencias 3i-j; b) M. Vogt, M. Gargir, M. A. Iron, Y. Diskin-Posner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 9194-9197; c) C. A. Huff, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Organometallics* **2012**, 31, 4643-4645; d) M. Montag, J. Zhang, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 10325-10328; e) C. A. Huff, J. W. Kampf, M. S. Sanford, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7147-7149; f) M. Vogt, A. Nerush, M. A. Iron, G. Leitius, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17004-70018.
6. a) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451-5457; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342-1363; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309; c) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746-1787; d) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 18, 2781-2800; e) H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7032-7060; f) M. -T. Lee, C. -H. Hu, *Organometallics* **2004**, 23, 976-983.

7. Y. Sun, C. Koehler, R. Tan, V. T. Annibale, D. Song, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8349–8351.
8. a) E. Fogler, E. Balaraman, Y. Ben-David, G. Leitus, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2011**, 30, 3826-3833; b) E. Balaraman, E. Fogler, D. Milstein, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1111-1113.
9. C. del Pozo, M. Iglesias, F. Sánchez, *Organometallics* **2011**, 30, 2180–2188.
10. G. A. Filonenko, E. Cosimi, L. Lefort, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2014**, 4, 2667-2671.
11. *Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Vols. 1-3* (Eds. J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
12. a) C. Wang, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9773-9785; b) N. Fleury-Brégeot, V. de la Fuente, S. Castellón, C. Claver, *ChemCatChem* **2011**, 2, 1346-1371; c) A. Fabrello, A. Bachelier, M. Urrutigoity, P. Kalck, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 273-287; d) P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6477-6481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6318-6323; e) N. Arai, N. Utsumi, Y. Matsumoto, K. Murata, K. Tsutsumi, T. Ohkuma, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2089-2095; f) M. Vaquero, A. Suárez, S. Vargas, G. Bottari, E. Álvarez, A. Pizzano, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15586-15591; g) A. Comes-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2008**, 27, 4854-4863; h) C. P. Casey, G. A. Bikzhanova, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2286-2293.
13. A. M. Sargeson, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, 56, 1603-1619.
14. R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, **1994**, John Wiley & Sons, Inc: New York.
15. G. Wulfsberg, *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, **1987**, Brookes/Cole Publishing: California.
16. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, **1999**, New York: John Wiley & Sons, Inc.
17. C.S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.*, **1999**, 48, 233-237.
18. E. Valls, J. Suades, *Organometallics*, **1999**, 18, 5475-5483.
19. C. W. Rogers, M. O. Wolf, *Chem. Commun.*, **1999**, 2297-2298.
20. E. Lindner, J. Wald, K. Eichele, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 601, 220-225.
21. C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313-324.
22. R. Linder, B. van den Bosch, M. Lutz, J. N. H. Reek, J. I. van del Vlugt, *Organometallics*, **2011**, 30, 499-510.
23. A. A. Danopoulos, S. Winston, B. W. Motherwell, *Chem. Commun.* **2002**, 1376-1377.
24. M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics*, **2003**, 22, 1110-1114.
25. P. Ling, H. M. Lee, *Organometallics* **2005**, 24, 1692-1702.
26. C. Del Pozo, M. Iglesias, F. Sánchez; *Organometallics* **2011**, 30, 2180-2188.
27. A.R. Katritzky, S. Rachwal, B. Rachwal; *Tetrahedron* **1996**, 52, 15031-15070.
28. S. Fukuzumi, T. Suenobu, *Dalton Trans*, **2013**, 42, 18-28. b) N. Armaroli, V. Balzani; *ChemSusChem* **2011**, 4, 21-36. c) D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann; *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2767-2773. d) P. Makowski, A. Thomas, P. Kuhn, P. Goettmann, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 480-490. e) U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6608-6630.
29. L.A. Watson, O. J. Eisenstein; *J. Chem. Educ.* **2002**, 79, 1269-1277.
30. F. Sotoodeh, B. J. M. Huber, K. Smith; *J. Appl. Catal. A*, **2012**, 420, 67-72. b) K. Mikami, K. Ebata, T. Mistudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda; *Heterocycles* **2011**, 82, 1371-1377. c) Z. Wang, I. Tonks, J. Belli, C. M. Jensen; *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 2854-2857.
31. a) G. P. Pez, A. R. Scott, A. C. Cooper, H. Cheng; U.S. Patent 7, 101, 530, **2006**. b) G. P. Pez, A. R. Scott, A. C. Cooper, H. Cheng; U.S. Pat. Appl. US 2004/0223907 A1, **2004**.

32. a) S. M. Lu, X. W. Han, Y. G. Zhou; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3065–3069; b) R. M. Laine; *New J. Chem.* **1987**, 11, 543–547. c) R. A. Sánchez-Delgado, E. González; *Polyhedron* **1989**, 8, 1431–1436. d) E. Baralt, S.J. Smith, J. Hurwitz, I. T. Horvath, R. H. Fish; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5187–5196. e) M. Rosales, Y. Alvarado, M. Boves, R. Rubio, H. Soscún, R. A. Sánchez-Delgado; *Transition Met. Chem. (London)* **1995**, 20, 246–251. f) F. Glorius, N. Spielkamp, S. Holle, R. Goddard, C. W. Lehmann; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 2850–2852. g) C. Y. Legault, A. B. Charette; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8966–8967. h) M. Rosales, R. Vallejo, J. Soto, G. Chacón, A. González, B. González; *Catal.Lett.* **2006**, 106, 101–105.
33. R. H. Fish, A. D. Thormodsen, G. A. Cremer; *J. Am. Chem.Soc.* **1982**, 104, 5234–5237.
34. R. A. Sanchez-Delgado, D. Rondon, A. Andriollo, V. Herrera, G. Martin, B. Chaudret; *Organometallics* **1993**, 12, 4291–4296.
35. a) R.Yamaguchi, C. Ikeda, Y. Takahashi, K. – J. Fujita; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8410-8412. b) S. M. Lu, X. W. Han, Y. G. Zhou; *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3065-3069. c) M. Rosales, R. Vallejo, J. Soto, G. Chacón, A. González, B. González; *Catal. Lett.* **2006**, 106, 101-105. d) C. Y. Legault, A. B. Charette; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8966-8967.
36. X. Sun, Y. Hu, S. – Z. Nie, Y. – Y. Yan, X. – J. Zhang, M. Yan; *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2179 – 2184; b) J. Wu, D. Talwar, S. Johnston, M. Yan, J. Xiao; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6983 –6987.
37. a) D. Dean, B. Davis, P. G. Jessop; *New J. Chem.* **2011**, 35, 417-422. b) R. H. Crabtree; *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 134-138.
38. a) S.P. Nolan, S. Díez-González; *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 874-883; b) R. H. Crabtree; *Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451-5457; c) N. M. Scott, S. P. Nolan; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 10, 1815-1828.
39. a) I. E. Markó, S. Stèrin, O. Buisine, G. Mignani, P. Branland, B. Tinant, J. P. Declercq; *Science*, **2002**, 298, 204-207. b) M.S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs; *Organometallics*, **2001**, 20, 5314-5318. c) W. A. Hermann, C. P. Reisinger, M. Spielgler; *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93-98.
40. a) G. Chen, W. H. Lam, W. S. Fork, H. W. Lee, F. Y. Kwong; *Chem. Asian, J.* **2007**, 2, 306-311. b) S. Chikkali, D. Gudat, M. Niemeyer; *Chem. Commun.* **2007**, 9, 981-983.
41. a) C. C. Lee, W. C. Ke, K. T. Chan, C. L. Lai, C. H. Hu, H. M. Lee; *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 582-591. b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2005**, 25, 5927-5936.
42. a) A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, S. A. Macgregor, C. Smith; *Organometallics* **2007**, 26, 253-263. b) E. Mas-Marzá, M. Sanaú, M. Peris, E. J. Peris; *Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5576-5581. c) W. A. Hermann; *Angew. Chem. In. Ed.* **2002**, 41, 1290-1309.
43. a) C. Y. Liao, K. T. Chan, J. Y. Zeng, C. H. Hu, C. Y. Tu, H. M. Lee, *Organometallics* **2007**, 26, 1692-1702.
44. D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1440-1459.
45. a) A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, 55, 1-59. b) B. Marciniec, K. H. Maciejewski, C. Pietraszuk, P. Pawluc, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances* (Ed. B. Marciniec), Springer, Heidelberg, **2008**.
46. A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1133-11-35.
47. a) J. F. Harrod, A. J. Chalk, *Organic Synthesis via Metl Carbonyls*, Vol. 2 (Eds. I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, **1977**, p. 673.
48. a) J. W. Faller, D. G. D'Alliesi; *Organometallics* **2002**, 21, 1743-1746. b) Crabtree R. H., *New J. Chem.*, **2003**, 27, 771-772. c) M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, V. Gierz, F.J. Lahoz, L. A. Oro; *Organometallics* **2008**, 27, 224-234.
49. R. S. Talk, R. H. Crabtree; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7984-7989.
50. I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Ingallina; *Organometallics* **1990**, 9, 3127-3133.
51. L. W. Chung, Y. D. Wu, B. M. Trost, Z. T. Ball; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11578-11582.

52. a) I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan, P. Igallina; *Organometallics* **1990**, 9, 3127-3133; b) R. S. Tanke, R. H. Crabtree; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7984-7989.
53. R. Takeuchi, S. Nitta, D. Watanabe; *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3045-3051.
54. M. R. Chaulagain, G. M. Mahandru, J. Montgomery; *Tetrahedron*, **2006**, 62, 7560-7566.
55. a) V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau; *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 765-794. b) S. V. Maifeld, M. N. Tran, D. Lee; *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 105-108.
56. G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó; *Organometallics* **2006**, 25, 1881-1890.
57. E. Mas-Marzá, M. Sanaú, A. Peris; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9961-9967.
58. C. Vincent, M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Sanaú, E. Peris; *Organometallics*, **2006**, 25, 3713-3720.
59. M. V. Jiménez, J.J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, V. Gierz, F. J. Lahoz, L. A. Oro; *Organometallics*, **2008**, 27, 224-234.
60. M. Iglesias, P. J. Sanz Miguel, V. Polo, F. J. Fernández – Álvarez, J. J. Pérez – Torrente, L. A. Oro; *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 17559-17567.
61. M. Hernández-Juárez, *Síntesis, caracterización y reactividad de complejos de iridio y rutenio con ligantes tridentados de tipo escorpionato y pincer*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, **2012**.
62. a) J. Dinda, S. Liatard, J. Chauvin, D. Jouvenot, F. Loiseau, *Dalton Trans.* **2001**, 40, 3683–3688; b) D. Pugh, A. A. Danopoulos, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 610-641; c) D. Serra, P. Cao, J. Cabrera, R. Padilla, F. Rominger, M. Limbach, *Organometallics* **2011**, 30, 1885–1895.
63. M. Martín, E. Sola, S. Tejero, J. L. Andrés, L. A. Oro, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4043-4056.
64. a) O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *New J. Chem.* **2013**, 37, 21-27; b) R. Noyori, C. A. Sandoval, K. Muñiz, T. Ohkuma, *Philos. Trans. R. Soc. A* **2005**, 363, 901-912; c) K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15104-15118; d) T. Leyssens, D. Peeters, J. N. Harvey, *Organometallics* **2008**, 27, 1514-1523.
65. F. Hasanayn, A. Baroudi, A. A. Bengali, A. S. Goldman, *Organometallics* **2013**, 32, 6969-6985.
66. P. A. Dub, N. J. Henson, R. L. Martin, J. C. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3505-3521.
67. a) G. A. Filonenko, M. P. Conley, C. Copéret, M. Lutz, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2522-2526; b) G. A. Filonenko, R. van Putten, E. N. Schulpen, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *ChemCatChem* **2014**, 6, 1526-1530.
68. a) R. H. Crabtree, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 134-138; b) R. Yamaguchi, C. Ikeda, Y. Takahashi, K. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8410-8412; c) D. Dean, B. Davis, P. G. Jessop, *New J. Chem.* **2011**, 35, 417-422; d) S. Muthaiah, S. H. Hong, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 3045-3053; e) J. Wu, D. Talwar, S. Johnston, M. Yan, J. Xiao, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 7121-7125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6983-6987; f) D. F. Brayton, C. M. Jensen, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5987-5989; g) K. Fujita, Y. Tanaka, M. Kobayashi, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4829-4832; h) S. Chakraborty, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8564-8567.
69. C. Cao, R. Sun, Q. Chen, L. Lv, Y. Shi, G. Pang, *Transition Met Chem.*, **2013**, 38, 351–358.
70. C. -Y. Wang, Y. - H. Liu, S. -M. Peng, S. -T. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4012-4020.
71. C. He, D.C. Craig, S. B. Colbran; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4224-4235.
72. S. Gründemann, M. Albrecht, J. A. Loch, J. W. Faller, R. H. Crabtree; *Organometallics* **2001**, 20, 5485-5488.
73. J. R. Miecznikowski, S. Gründemann, M. Albrecht, C. Mégret, E. Clot, J. W Faller, O. Eisenstein, R. H. Crabtree; *Dalton Trans.* **2003**, 831-838.

74. a) J. Huckaba, T. K. Hollis, T. O. Howell, H. U. Valle, Y. Wu, *Organometallics* **2013**, 32, 63–69; b) L. Busetto, M. C. Cassani, C. Femoni, M. Mancinelli, A. Mazzanti, R. Mazzoni, G. S. *Organometallics* **2011**, 30, 5258–5272. c) M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, V. Gierz, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **2008**, 27, 224–234. d) C. Vicent, M. Viciano, E. Mas-Marzá, M. Sanaú, Eduardo Peris, *Organometallics* **2006**, 25, 3713-3720.
75. C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 165–195.
76. M. North, M. Omedes-Pujol, C. Williamson; *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11367-11375.
77. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
78. a) C. Adamo, C.; V. Barone. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158-6169; b) D. A. Pantazis, J. E. McGrady, F. Maseras, M. Etienne, *J. Chem. Theor. Comput.* **2007**, 3, 1329-1336.
79. a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Phys. Chem.* **1972**, 56, 2257-2261; b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta.* **1973**, 28, 213-222; c) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654-3665.
80. D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acc.* **1990**, 77, 123-141.
81. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6378-6396.

**Parte II. Síntesis de complejos de Ir que
incorporan ligantes Tp^{Me2} y acac.**

II.1. Introducción.

Es bien conocido que a pesar de la falta de un carácter aromático significativo de los β -dicetonatos de metales de transición, estos son capaces de participar en reacciones de sustitución similares a aquellas que ocurren en presencia de sistemas aromáticos^[1]. Por ejemplo, el protón γ -ácido del carbono central de metilo en complejos de $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (acac = acetilacetato) puede ser desplazado por diversos grupos electrofílicos incluyendo isocianatos, dietilazodicarboxilatos y acetilendicarboxilatos^[2]. La cloración de $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ es uno de los primeros reportes de reacciones en este tema, permitiendo la preparación de bis-(3-cloro)-2,4-pentanodionato de cobre(II)^[3]. Los complejos de Cu que contienen bases de Schiff derivadas de la 2,4-pentanodiona, reaccionan fácilmente y cuantitativamente con isocianatos y diversos agentes halogenantes (*N*-bromosuccinimida, bromo, cloruro de acetilo y cloruro de azufre)^[4], resultando por lo general en la ruptura del anillo. En contraste, se ha reportado que la reacción entre $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ y bromo para producir el complejo acetilacetato tribromado $[\text{Cr}(\text{Br-acac})_3]$ ^[5], no involucra una ruptura del anillo. Adicionalmente, la γ -bromación de complejos de Cu(II), Ni(II), Co(II), y Zn(II) con fórmula general $\text{M}(\text{H-acpa})_2$ (donde M = metal y H-acpa es una base de Schiff derivada de 2,4-pentanodiona y *p*-anisidina), generando el electrófilo correspondiente $\text{M}(\text{Br-acpa})_2$ bajo condiciones básicas ha sido reportada^[6].

Los complejos de Ir (III) que contienen ligantes acetilacetato han sido ampliamente estudiados debido a su potencial uso como materiales luminiscentes en diodos emisores de luz (LED)^[7], en la activación de enlaces C-H^[8], en la deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD)^[9] y en reacciones de acoplamiento de cloruros de arilo^[10]. Por otro lado, las propiedades luminiscentes de complejos de Ir(I) con acetilacetato como $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ también han sido investigadas^[11]. Por otro lado, diversos acetilacetatos de Ir(III) γ -halogenados han sido sintetizados y caracterizados recientemente, usando HCl, HBr, HI y XeF₂ como agentes halogenantes^[12]. Adicionalmente, el uso de ligantes auxiliares derivados de 2,4-pentanodiona (acac) representa diferentes ventajas: la posibilidad de las formas resonantes de este anión provee de diferentes modos de coordinación hacia metales, se pueden caracterizar

fácilmente por técnicas espectroscópicas como RMN e IR, además de que pueden ser manipulados de forma fácil y segura.

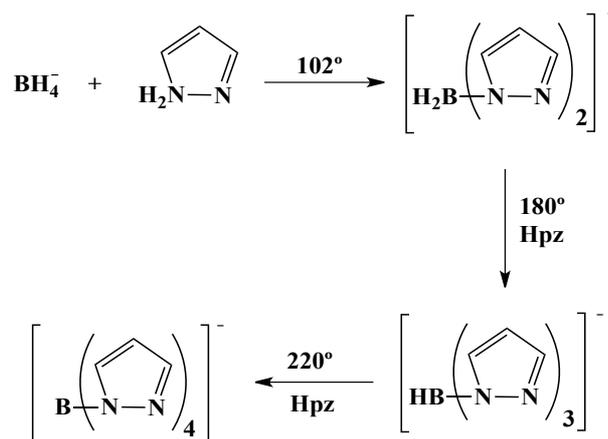
Por otro lado, los complejos que incorporan ligantes Tp^{R} han ganado un amplio interés ya que comparten características estructurales y electrónicas con los complejos metálicos que incorporan ligantes $\text{Cp}^{\text{R}[13]}$; sus propiedades electrónicas pueden ser optimizadas seleccionando cuidadosamente los grupos sustituyentes en las posiciones 2, 3 y 4. Por ejemplo, la existencia de grupos electro-donadores en los ligantes de la esfera de coordinación puede favorecer reacciones de inserción en ligantes coordinados al centro metálico debido al mejoramiento en la electrofilicidad del intermediario metal-ligante^[14].

La síntesis de nuevos ligantes es el principal objetivo de los muchos estudios de química de coordinación. A través de la elección apropiada de los ligantes, es posible diseñar y sintetizar compuestos de coordinación con propiedades específicas con diversas aplicaciones en síntesis orgánica.

II.2. Generalidades.

II.2.1. Ligantes tipo Tp^{Me2} y sus características.

Los ligantes pirazolilborato (Tp^R), combinan las características de un anión borato tetrasustituido y de los sustituyentes pirazol-1-il unidos al boro^[13]. De manera general, un ligante pirazolil borato se define como un anillo de seis miembros de fórmula general $B(M-P_z)_2M$ (M = metal, P_z = pirazol). Cuando los anillos de pirazol contienen sustituyentes de diferente naturaleza, aumenta el número de sitios donadores adicionales y por tanto genera un gran número de variaciones estructurales para los ligantes pirazolil borato; en el Esquema 29, R es un grupo diferente al grupo pirazol (H, alquilo, arilo, arilo sustituido o F) y n puede ser 0, 1 ó 2.



Esquema 29. Formación de los ligantes pirazolilborato.

De esta forma es posible el diseño de ligantes Tp^R con características estéricas y electrónicas que presenten una química de coordinación versátil hacia diferentes metales.

Cuando el sustituyente es otro grupo pirazol (P_z) idéntico a los otros grupos pirazol unidos al boro se forma el ligante Tp^{Me2} tridentado con simetría C_{3v} . Los ligantes tipo Tp^{Me2} son homólogos a ciclopentadienilo (Cp) ya que ambos son mononegativos, cada uno dona 6 electrones; sin embargo, presentan ciertas diferencias importantes a considerar: la simetría del ligante Tp^{Me2} es C_{3v} mientras que la del Cp es C_{5v} , el ligante Tp^{Me2} tiene 10 posibles posiciones de sustitución, uno en el boro y tres por cada anillo

de P_z . Esto le permite un amplio rango de modificaciones en el ligante, mientras que el Cp únicamente tiene 5 posibles sitios de sustitución; en términos de la capacidad de producir especies monoméricas LMX (X = halógeno, L = ligante), el Cp puede hacerlo únicamente cuando $M = Be$, mientras que diversas especies estables $[Tp^R MX]$ son fácilmente obtenidos empleando numerosos metales de transición del grupo principal. Adicionalmente, las sales alcalinas metálicas de los ligantes Tp son sólidos estables al aire; mientras que las sales de Cp generalmente son compuestos sensibles al aire y por tanto requieren condiciones especiales de almacenamiento.

Con base a lo anterior, la síntesis de complejos metálicos de Ir que incorporan ligantes hidrotris(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato (Tp^{Me_2}) representa una alternativa de amplio interés para la obtención de compuestos activos en diversos procesos.

II.2.2. Ligantes tipo acetilacetato y sus características.

Los acetilacetatos son ligantes bidentados, donde un metal se puede coordinar a través de dos átomos de oxígeno (Figura 21), por lo que también son llamados ligantes tipo quelato^[15].

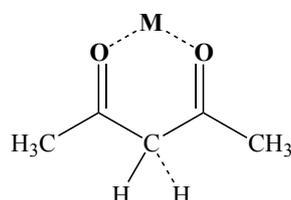
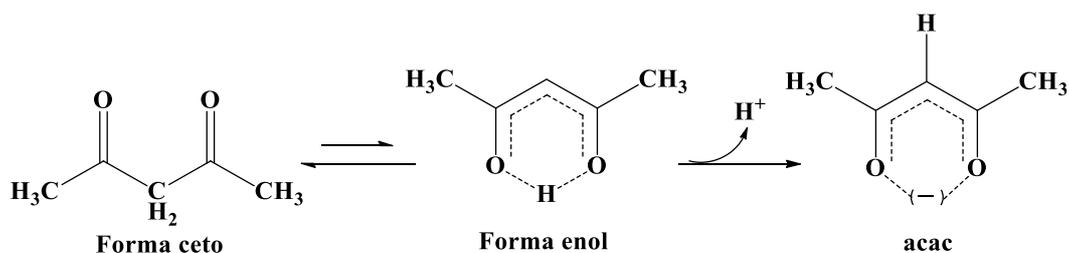


Figura 21. Estructura general de un acetilacetato metálico.

Existe una tautomería ceto-enólica en la 2,4-pentanodiona (Esquema 30); mientras que en medio básico la forma enólica (un ácido débil), puede desprotonarse y formar el anión acetilacetato *acac*.



Esquema 30. Tautomería ceto-enol de la 2,4-pentanodiona y formación del anión acetilacetato.

Los ligantes acetilacetonato son mononegativos ya que aportan una carga negativa al sistema, mientras que ocupan dos sitios de coordinación en el complejo. Los modos de coordinación pueden ser de diversa naturaleza dependiendo del ambiente electrónico que rodea al metal: como ligando bidentado (que es la forma más típica de coordinación), a partir de la forma ceto, mediante la coordinación monodentada al metal, o a través de la coordinación de un átomo de carbono.

El anión acetilacetonato puede actuar como ligando bidentado y formar complejos estables con metales de transición como Co, Ni, Cu, Cr, entre otros, los cuáles incluso pueden presentar estados de oxidación poco comunes debido a la estabilidad de los complejos que pueden formarse.

En base a las características versátiles de los ligantes acetilacetonato (*acac*), su uso es factible para la obtención de complejos organometálicos de metales de transición con propiedades deseables.

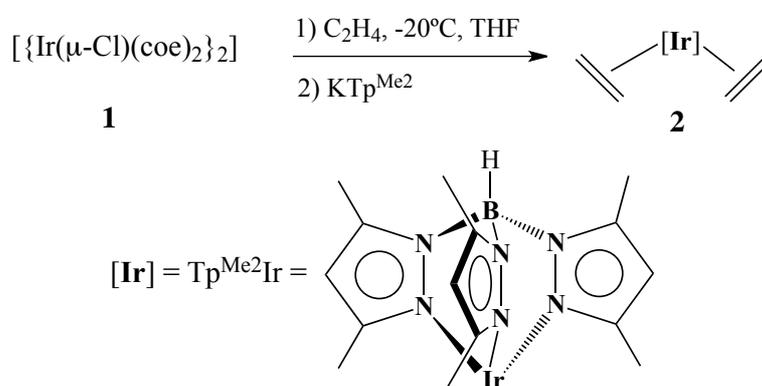
II.3. Antecedentes.

II.3.1. Reactividad de complejos de Ir que incorporan ligantes Tp^{Me_2} .

La química de complejos de metales de transición que incorporan ligantes polidentados derivados del tris(pirazolil)borato (Tp^{R}) es de particular interés por su potencial uso como catalizadores eficientes en diversas reacciones en síntesis orgánica.

Los ligantes Tp^{R} son isoelectrónicos con el ciclopentadienilo (Cp), sin embargo, al ser estéricamente más voluminosos, estabilizan la esfera de coordinación. Adicionalmente, la geometría del ligante favorece la coordinación octaédrica del centro metálico por lo que es posible regular las características electrónicas del metal, lo que presume una importante opción para generar sistemas más reactivos que sus homólogos Cp^{R} . La obtención de nuevos ligantes derivados del Tp^{R} es de amplio interés para la obtención de compuestos de coordinación de propiedades deseables^[13]. Los compuestos de Ir con ligantes O-donadores son relativamente escasos debido a la diferencia entre las propiedades de base dura de estos ligantes con la naturaleza suave del centro metálico de Ir^[16].

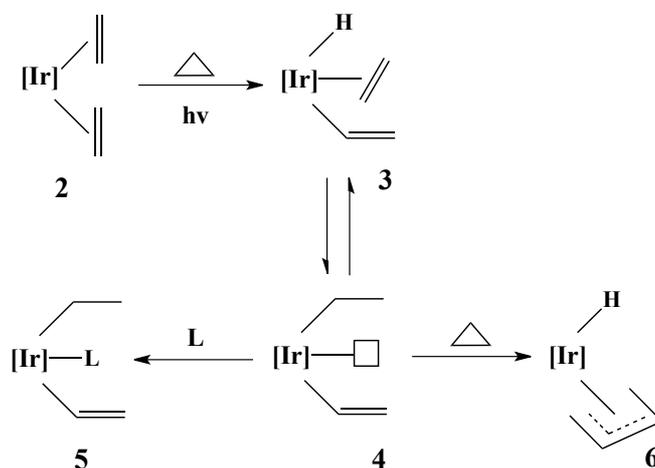
La reactividad de los complejos de Ir(I) que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y etileno ha sido extensamente estudiada por Carmona y colaboradores^[17]. El derivado olefínico de Ir(I) se obtiene mediante la coordinación del KTp^{Me_2} en presencia de un dímero de iridio del tipo $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (coe=*cis*-cicloocteno, C_8H_{14}) y etileno a -20°C (Esquema 31).



Esquema 31. Síntesis del complejo $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2]$.

Este compuesto es un sólido blanco cristalino, el cual presenta una baja estabilidad térmica tanto en solución como en estado sólido, por lo que se requieren consideraciones especiales para su manipulación.

El complejo de iridio bis-etileno (Esquema 32, **2**) genera una especie de hidruro vinilo **3**, resultante de la activación térmica (a 60 °C), o fotoquímica. Posteriormente, en un proceso reversible, se origina la especie insaturada de 16 e⁻ [IrTp^{Me2}(CH₂=CH₂)(CH₂CH₃)] (**4**), que puede coordinarse con el sustrato **L** (**5**); sin embargo, en ausencia de sustrato, se favorece la formación de especies alílicas^[17a] (**6**), a través de una reacción de acoplamiento C-C.



Esquema 32. Reactividad del complejo de iridio bis-etileno.

En este contexto, las especies de Ir(III) están favorecidas respecto a las de Ir(I), atribuyéndose a la presencia del ligante Tp^{Me2}, cuya geometría favorece la coordinación octaédrica alrededor del metal^[17f], a la vez que su naturaleza de base dura estabiliza preferencialmente el estado de oxidación III.

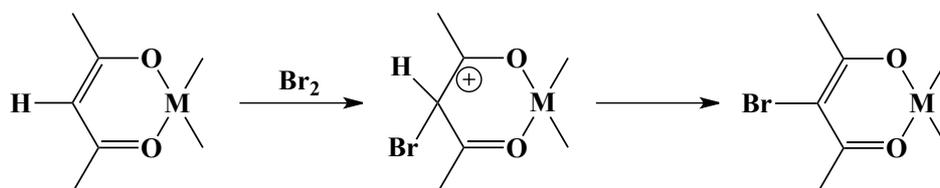
Se ha reportado que el complejo [IrTp^{Me2}(C₂H₄)₂] (**2**) activa exitosamente enlaces C-H de C₆H₆ y éteres cíclicos mediante el intermediario activo [IrTp^{Me2}(CH=CH₂)(C₂H₅)]; dichas especies se originan a partir de complejos de Ir(III) [IrTp^{Me2}(H)(CH=CH₂)(C₂H₄)] por la inserción migratoria de C₂H₄ en el enlace Ir-H^[17, 18].

En base a estos precedentes, existe un amplio interés en el estudio de complejos de Ir que incorporan ligantes polidentados tris(pirazolil)borato (Tp^{R}) así como su reactividad en la formación de enlaces C-H y la formación de nuevos enlaces C-C asociado a la capacidad del ligando para regular las características electrónico-estructurales del centro metálico.

II.3.2. Reactividad de complejos metálicos que incorporan ligantes acetilacetonato (*acac*).

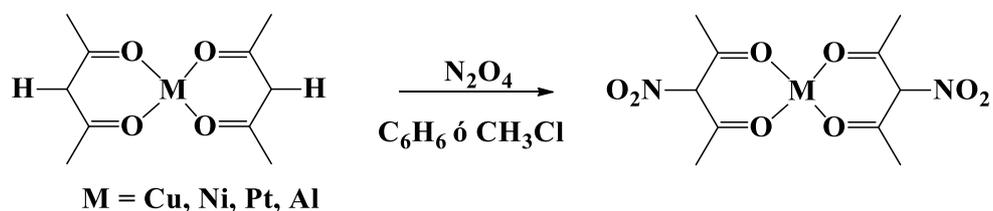
En décadas recientes, diversos experimentos han demostrado que una gran cantidad de acetilacetonatos metálicos sufren una serie de sustituciones electrofílicas en el átomo de carbono central del anillo quelato de forma similar a la que realizan los anillos aromáticos simples^[19]. Mediante este tipo de procesos, especies que se consideraban inertes debido a su alta estabilidad como los tris acetilacetonatos metálicos de Co, Cr y Rh, pueden sufrir sustituciones β -hidruro del acetilacetonato con grupos cloro, bromo, yodo, tiocianato, nitro, acetilo, benzoilo, formilo, entre otros.

En contraste con las reacciones de bromación de compuestos metal β -dicarbonílicos que convencionalmente involucran la subsecuente ruptura del anillo de los productos obtenidos, se ha reportado la bromación poco convencional del complejo tris-(*acac*)cromo(III) con Br_2 que genera la sustitución del protón ácido de los ligantes acetilacetonato en el complejo metálico^[19, 20]. Esto se puede explicar mediante la formación de un intermediario en el cual el anillo quelato permanece intacto a lo largo de la reacción como se muestra en el Esquema 33; en esta reacción el quelato metálico actúa como un metal que contiene un heterociclo o un metalo-heterociclo.



Esquema 33. Esquema general de la reacción de bromación de compuestos metal β -dicarbonílicos.

De manera independiente, se han realizado estudios de la reactividad de ligantes acetilacetonato frente a diversas moléculas orgánicas. El N_2O_4 reacciona con acetilacetonatos de Cu, Ni, Pt y Al, en soluciones de benceno o cloroformo, dando como producto compuestos nitrados en el protón ácido del ligante^[21] (Esquema 34).



Esquema 34. Esquema general de reacción de acetilacetonatos metálicos en presencia de N_2O_4 .

Se considera que el óxido de nitrógeno puede reaccionar con el acetilacetonato metálico por la oxidación del metal y/o el ligante, o bien, por la formación de complejos de nitritos del metal. Ya que la coordinación de un metal a una molécula orgánica puede alterar radicalmente la reactividad de la porción orgánica, la reactividad de fragmentos acetilacetonato frente a diversas moléculas orgánicas es de especial interés en la obtención de sustratos reactivos en distintas reacciones.

Los complejos metálicos que contienen grupos β -dicetonatos, y sus derivados, han sido empleados como precursores en la deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD), de películas delgadas de fases superconductoras^[22]; de particular interés es la utilización de los derivados β -dicetonatos de cobre para la metalación vía MOCVD en circuitos integrados^[23]. Por otro lado, los complejos de platino con ligantes tipo acetilacetonato han sido reportados como especies con moderada actividad catalítica en reacciones de hidrosilación^[24]. Recientemente, se ha reportado el uso de compuestos de metales de transición de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) que incorporan fragmentos *acac* como complejos catalíticos potenciales en el proceso sol-gel para la síntesis de cerámicos basados en óxidos metálicos^[25].

Con base a estos antecedentes, el interés actual se enfoca en la preparación de complejos Ir (III) que pueden ser usados como precursores adecuados en aplicaciones

de alta tecnología como por ejemplo, diodos emisores de luz^[26] o como complejos catalíticos en la síntesis de diversos materiales.

En la sección II.5 se discutirá la síntesis y caracterización de un nuevo complejo de iridio (III) del tipo $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3)]$ preparado mediante la reacción del complejo de iridio tipo $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con 2,4-pentanodiona (*acac*). Así mismo se discute el mecanismo de reacción propuesto en base a cálculos teóricos DFT para la formación de los complejos $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\textit{acac})(\text{C}_2\text{H}_5)]$ y $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\textit{acac})(\text{H})]$.

II.4. Objetivos.

Objetivo general.

- Sintetizar y caracterizar los complejos de iridio $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_5)]$, $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})(\text{H})]$, y $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3)]$ que incorporan ligantes tipo escorpionato tris-pirazolilborato (Tp^{Me_2}) y acetilacetonato (acac) para estudiar el mecanismo de reacción en la formación de estos compuestos.

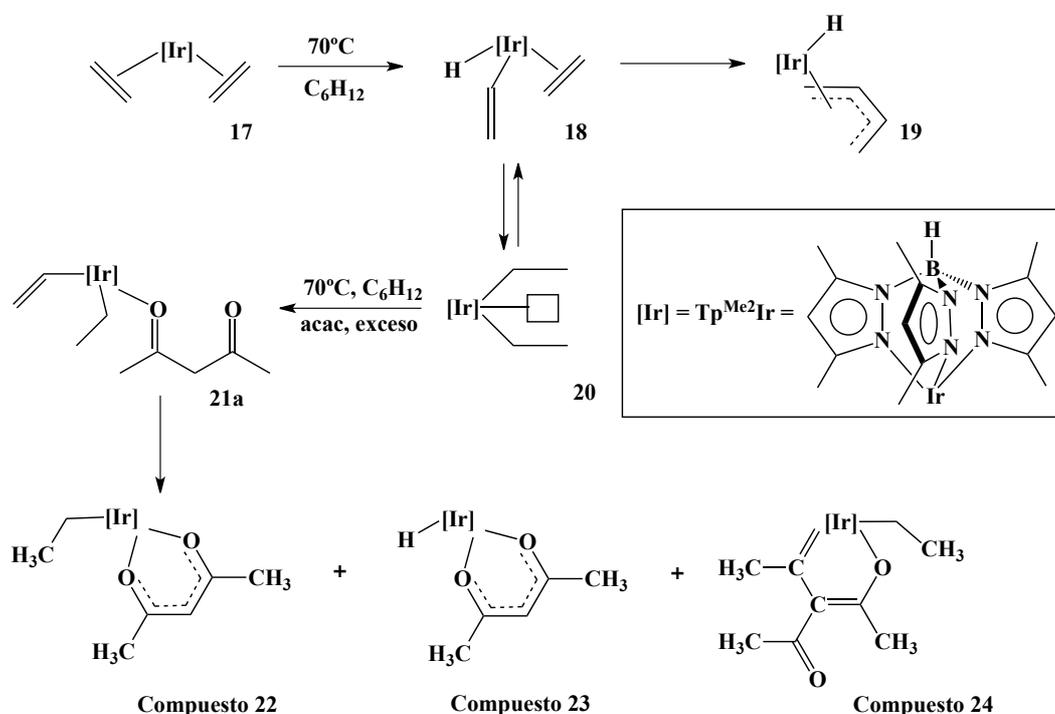
Objetivos específicos.

- Sintetizar complejos de iridio mediante la reacción del complejo de iridio $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con 2,4-pentanodiona (acac) y caracterizar los productos obtenidos.
- Proponer el mecanismo de reacción para la formación de los complejos de iridio que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y acac mediante los cálculos DFT correspondientes.

II.5. Resultados y discusión de los complejos de iridio tipo $[IrTp^{Me_2}(acac)R]$.

II.5.1. Síntesis de los complejos de iridio $[IrTp^{Me_2}(acac)R]$.

Los complejos de iridio que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y el sustrato orgánico de acetilacetato (*acac*), fueron preparados en base al Esquema 35. El compuesto **17** reacciona con un exceso de 2,4-pentanodiona, mediante un proceso de adición oxidativa donde los intermedios **18** y **20** se encuentran en equilibrio; por lo tanto, cuando el ligante *acac* entra en la posición vacante para producir el compuesto **21a** como especie intermediaria, se favorece la formación de los compuestos **22**, **23** y **24** con rendimientos de 67, 20 y 13 %, respectivamente.



Esquema 35. Esquema de reacción para la formación de los complejos $[IrTp^{Me_2}(acac)R]$.

Sin embargo cuando se hace reaccionar un equivalente del ligando *acac* con el complejo de $Ir(bis\text{-etileno})_2$ **17** a 70 °C, se forma el compuesto **19**, asociado a la presencia de las señales de hidruro (-29 y -30 ppm) observados en el espectro de RMN de 1H de la mezcla de reacción; estos desplazamientos químicos son consistentes con los valores observados para los compuestos iridio-alílicos anteriormente reportados^[17].

Es importante señalar que durante la reacción del compuesto **17** a 70 °C por 24 h en ciclohexano, es necesario saturar con acetilacetato la esfera de coordinación del complejo $[IrTp^{Me_2}(H)(CH=CH_2)(C_2H_4)]$ (**18**) y de esta manera, evitar que se formen especies alílicas estables (**20**) como productos principales.

Cabe mencionar que los complejos **22** y **23**, han sido reportados previamente^[27]. Sin embargo un nuevo complejo organometálico tipo carbénico fue aislado (**24**), el cual fue purificado por cromatografía en columna (95:5 hexano/éter etílico) y caracterizado por espectroscopia de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ y análisis elemental.

II.5.2. Caracterización espectroscópica de los complejos de Ir que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y acetilacetato.

El complejo **22** se aisló como un sólido amarillo después de la separación por columna usando pentano como eluyente. En el espectro de RMN de 1H del complejo **22**, se observan las señales correspondientes al grupo adyacente CH_2CH_3 : un triplete a 0.51 ppm para el grupo CH_3 , y una señal cuádruple en 2.60 ppm para el CH_2 mientras que en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$, la señal en 15.9 ppm corresponde a CH_{3acac} , y la señal a -10 ppm se atribuye al carbono $IrCH_2-acac$, que se desplaza significativamente a campos más altos que los respectivos átomos de carbono en alcanos comunes, probablemente debido a la coordinación η^1 al átomo de Ir. Las señales de RMN de 1H de los dos grupos metilo terminales del complejo **22** se muestran en 1.80 ppm como se esperaba para un ligando η^2-acac , con el protón vinílico que se observa en 5.53 ppm. El espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ muestra señales a 26.9 ppm y 104.0 ppm para los átomos de C de los fragmentos metilo y vinílico, respectivamente. Los grupos carbonilo unidos al iridio aparecen en 182.1 ppm como una señal simple, en concordancia con su naturaleza simétrica.

Para el compuesto **23**, las posiciones vinílicas se encuentran a 5.24 ppm, mientras que los grupos metilo se encuentran a 1.80 ppm. La presencia de hidruro es confirmado por la señal a frecuencias menores en -20.4 ppm en el espectro de RMN de 1H , como se esperaba para este ligante^[17,18]. Los datos de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ y diversos experimentos bidimensionales realizados también están en concordancia con la estructura propuesta.

La señal del grupo metilo correspondiente al ligando *acac* se muestra a 25.9 ppm, mientras que a 184.5 ppm se encuentra la señal correspondiente al enlace C=O; la fracción de vinilo coordinada se muestra como una señal a $\delta = 104.3$ ppm. Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **23** muestran la simetría local de C_s para el ligando Tp^{Me_2} y todos los protones y núcleos de carbono de los grupos metilo del fragmento acetilacetato son equivalentes.

Por otro lado, el espectro de IR del complejo **24** presenta una banda a 2354 cm^{-1} característica de la vibración del enlace B-H, las señales entre 2925 y 2855 cm^{-1} se asocian a la vibración de tensión de los grupos metilos del ligante del complejo. Finalmente, una banda a 1645 cm^{-1} indica la vibración del enlace C=O del enlace carbonílico.

En la Figura 22 se muestra el espectro de RMN de ^1H del complejo **24**. En 5.87 y 5.82 ppm, con intensidad 2:1, se encuentran las señales típicas de los grupos CH- de los anillos de pirazol del ligante Tp^{Me_2} . La serie de señales en 2.53, 2.42, 2.38, 2.30, 2.22 y 1.47 ppm corresponden a los metilos de los anillos de pirazol; estas últimas, son evidencia de la asimetría de la molécula, debido a que se observan seis señales simples, que se asignan a los seis grupos CH_3 de los tres anillos de pirazol. Las señales correspondientes al fragmento etilo coordinado η^1 al átomo metálico se muestran en 0.10 ppm como una señal triple para el CH_3 - con una $J_{\text{H-H}} = 7.64$ Hz; el fragmento metilénico del grupo etilo se muestra como dos señales cuádruples en 1.76 y 1.48 ppm, respectivamente. Con respecto a los protones del metalacilo, el grupo metilo del fragmento carbénico se muestra como señal simple en 2.51 ppm. Finalmente, las señales simples en 2.60 y 2.39 ppm de los grupos CH_3 de cada uno de los grupos carboxilatos del metalacilo de Ir, presentan diferentes desplazamientos debido al ambiente químico que las rodea.

En la Figura 23, se presenta el espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **24**. En 251.3 ppm se observa una señal que se asigna al carbeno metálico (este desplazamiento es común para carbenos metálicos en general). Las señales en 208.3 y 197.5 ppm se asignan a los carbonos cuaternarios de los dos grupos carboxílicos; las señales en 153.2, 152.4, 151.3 y 149.0 ppm son asignadas a los carbonos cuaternarios de los anillos de

pirazol. Los C-H de pirazol se muestran en 107.4 y 106.6 ppm con constantes de acoplamiento $J_{C-H} = 174.70$ Hz. En 15.3, 13.3, 12.9, 12.5, 12.4 y 11.7 ppm se observan las señales correspondientes a los grupos metilo de los tres anillos de pirazol ($J_{C-H} = 127.21$ Hz). Respecto a los desplazamientos del grupo etilo unido al átomo metálico, el fragmento CH_2Ir se muestra en -9.8 ppm ($J_{C-H} = 126.8$ Hz), mientras que el grupo CH_3 se observa en 15.4 ppm ($J_{C-H} = 122.66$ Hz). En el caso de los grupos CH_3 unidos a los grupos carbonilo se encuentran en 35.7 y 26.1 ppm con una constante de acoplamiento $J_{C-H} = 126.59$ y 128.79 Hz, respectivamente. Por último, la señal del enlace $CH_3C=$ se observa 31.9 ppm ($J_{C-H} = 127.34$ Hz). Cabe mencionar que los espectros de correlación HETCOR de largo alcance $\{^{13}C-^1H\}$, confirman estas asignaciones (Figuras 24 y 25).

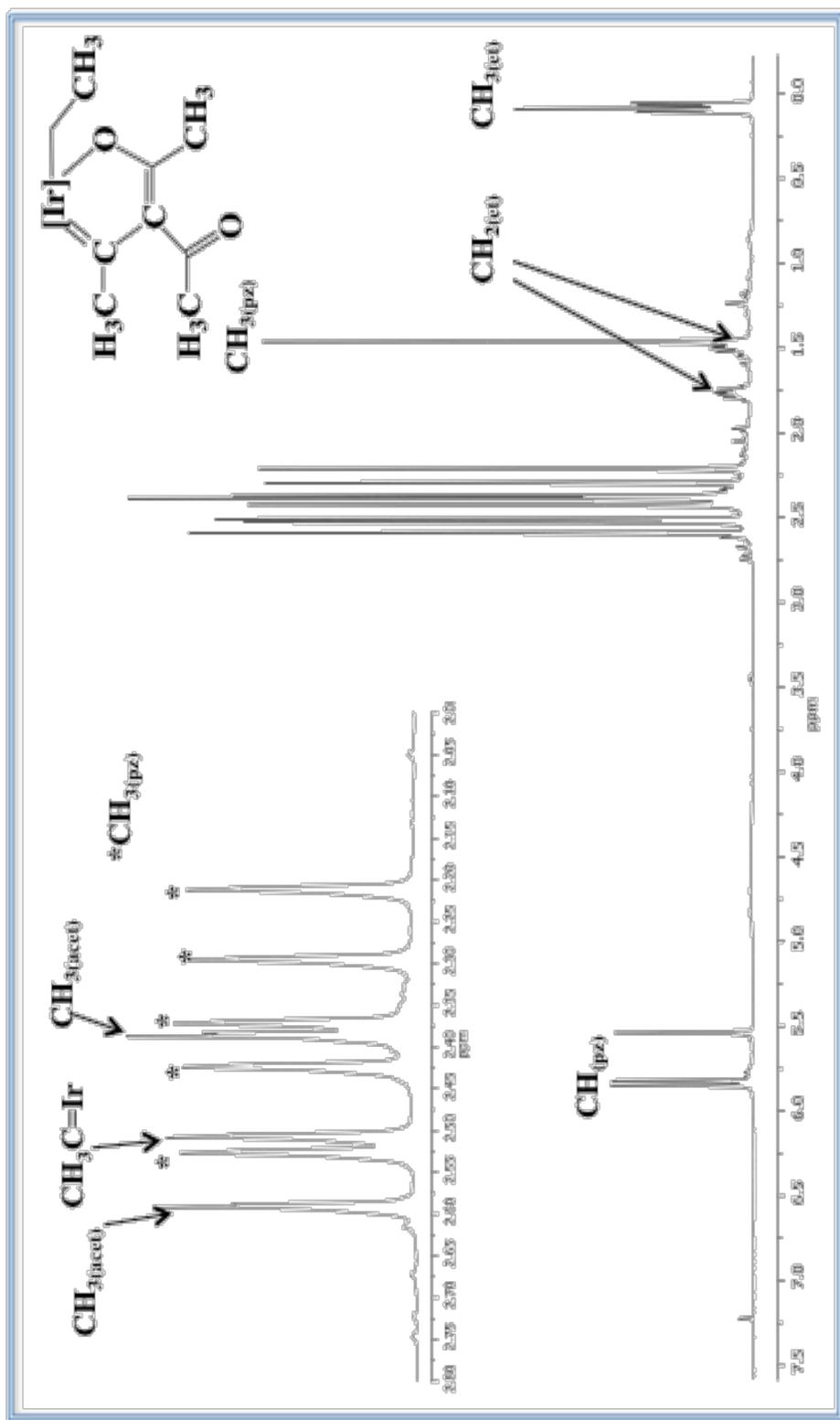


Figura 22. Espectro de RMN de 1H para el complejo **24** a 400 MHz en $CDCl_3$.

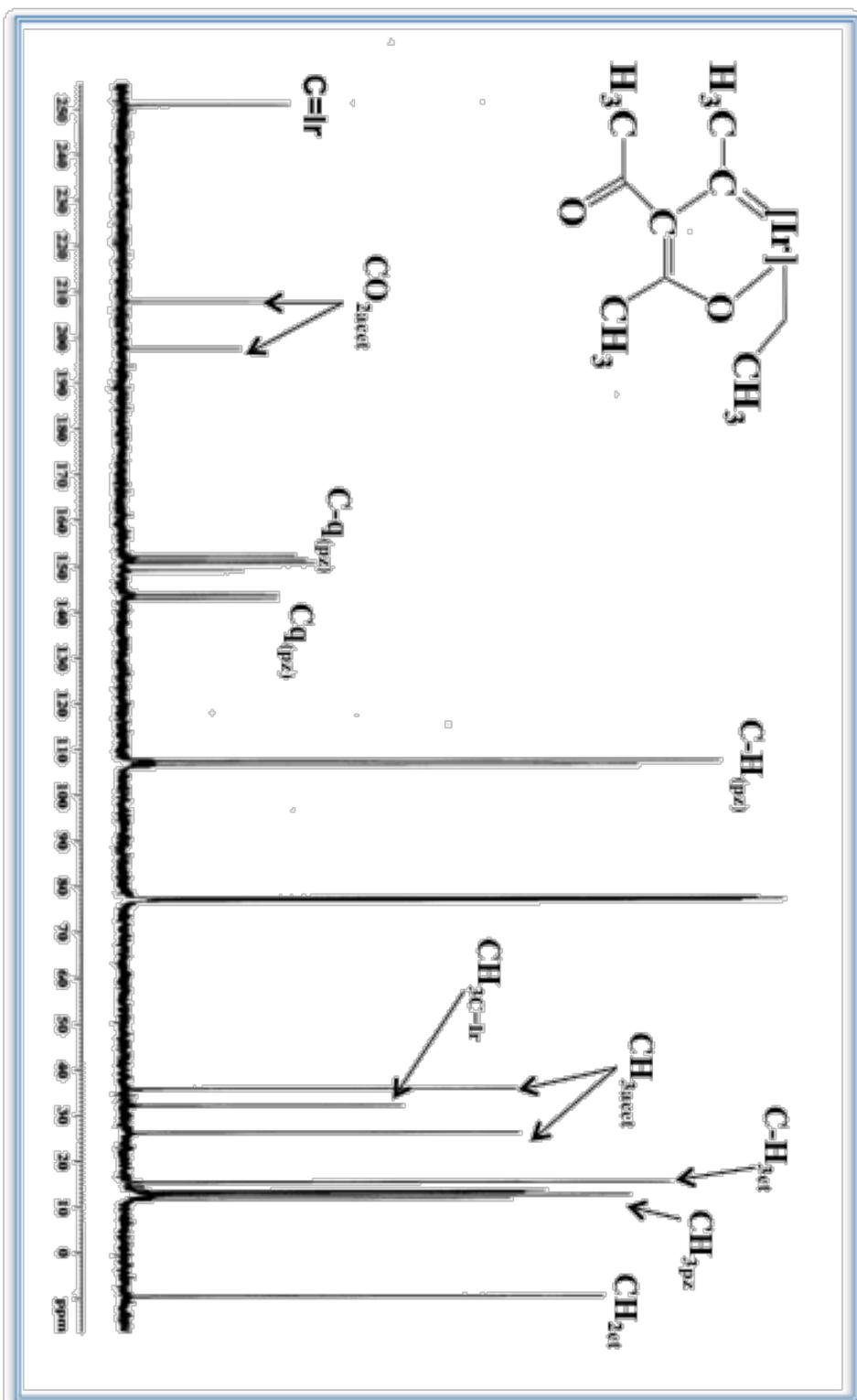


Figura 23. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ para el complejo 24 a 100 MHz en $CDCl_3$.

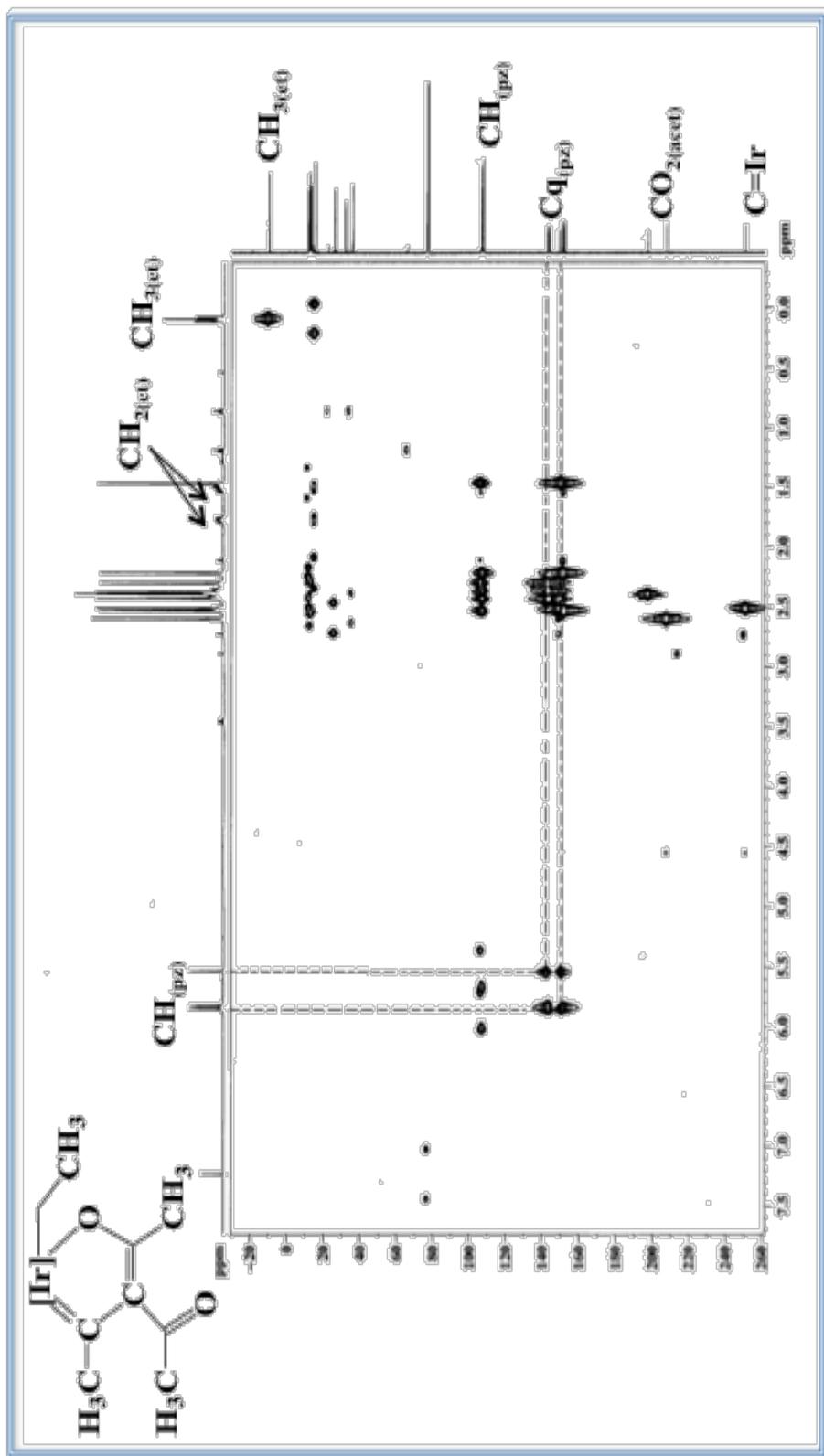


Figura 24. Espectro HETCOR de $^{13}C\{^1H\}$ para el complejo **24** a 400 MHz en $CDCl_3$.

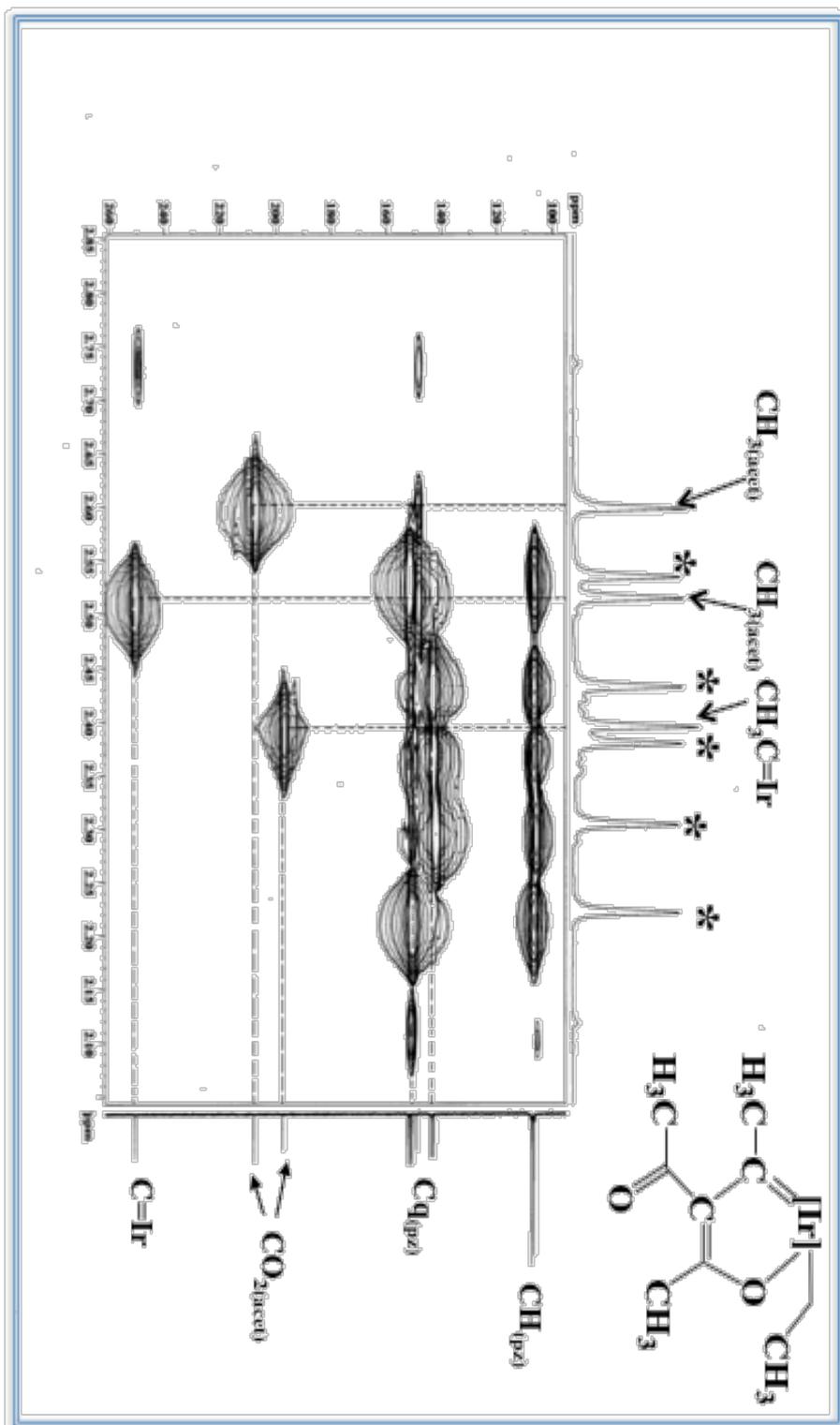
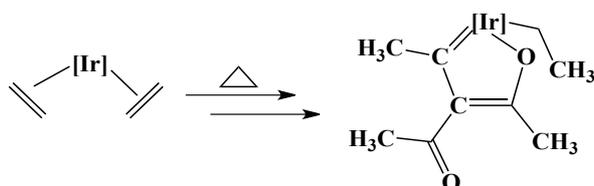


Figura 25. Ampliación del espectro HETCOR $^{13}C\{^1H\}$ para el complejo 24 a 400 MHz en $CDCl_3$.

Como resultado del análisis espectroscópico, se determinó que el metalaciclo de iridio **24** es una especie de Ir(III), de 18 electrones, con geometría octaédrica y que a diferencia de los otros dos complejos obtenidos de la reacción con acetilacetato **22** y **23**, es totalmente asimétrica. La ausencia de simetría se debe a la presencia del fragmento carbénico de tipo Schrock que se coordina al centro metálico de forma dihapto (η^2) y que se ubica en un extremo del metalaciclo formado. Otro factor que se atribuye es la presencia del enlace simple M-O con una coordinación tipo monohapto (η^1) que se encuentra en el extremo opuesto del C=M. La formación del metalaciclo hace que se pierda toda posibilidad de tener un plano de simetría, caso contrario presentado por los complejos **22** y **23**. Las observaciones anteriores sugieren que la formación del complejo organometálico carbénico tipo Fisher **24**, ocurre a partir de un acoplamiento térmico inusual entre un fragmento vinílico y un fragmento de acetilacetato (Esquema 36).



Esquema 36. Formación del complejo organometálico carbénico **24**.

Adicionalmente, los cristales adecuados para la obtención de cristalografía de Rayos X del complejo **24** se obtuvieron mediante la evaporación lenta de una mezcla 4:1 de (CH_2Cl_2/CH_3OH). La estructura ORTEP del complejo **24** se muestra en la Figura 26.

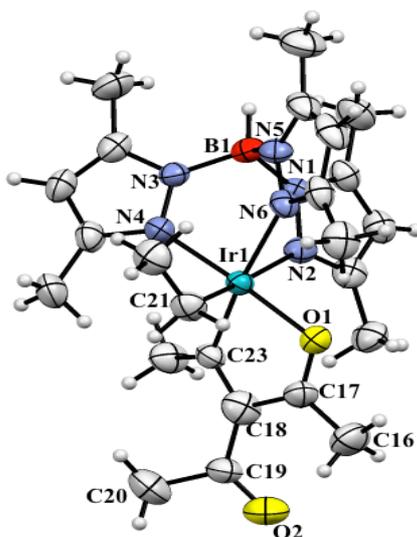


Figura 26. Estructura de rayos X para el complejo **24**, representación ORTEP (elipsoides de 30% de probabilidad).

Los datos cristalográficos, las distancias y los ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **24** caracterizado mediante difracción de rayos X de monocristal se presentan en las Tablas 21, 22 y 23 respectivamente.

Tabla 21. Datos cristalográficos del compuesto **24**.

Compuesto	24
Fórmula	$C_{24}H_{36}BN_6O_2Ir$
P. M. (g/mol)	643.60
Color	Rojo
Tamaño (mm)	0.5 x 0.4 x 0.2
Temperatura (K)	294
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a , Å	12.9841 (2)
b , Å	14.2878 (2)
c , Å	14.0320 (3)
α , (°)	90
β , (°)	97.2716 (16)
γ , (°)	90
V , Å ³	2582.21 (8)
Z	4
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.656
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.203
F(000)	1280.0
Intervalo de 2θ (°)	6.33 – 52.74
Reflexiones colectadas/ únicas	123703/5261
Datos/Restricciones/Parámetros	5261/0/317
GOF (todos los datos)	1.128
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0448
wR_2 (todos los datos)	0.1295

Al igual que otros complejos de Tp^{Me_2} hexacoordinados, los ángulos N(2)-Ir(1)-N(4) 88.43(19) Å, N(2)-Ir(1)-N(6) 82.12 (18) Å, N(4)-Ir(1)-N(6) 87.70 (2) Å tienen valores próximos a un sistema octaédrico de 90°, manifestándose una vez más la tendencia de

esta familia de ligantes a imponer la coordinación octaédrica. Esto se debe al carácter duro del ligante tris(pirazolil)borato (Tp^{Me_2}), el cual favorece la conversión a estados de oxidación de Ir(III), esta tendencia es bien conocida y especialmente favorecida para configuraciones electrónicas d^6 de Ir(III). El metalacilo de Ir presenta las siguientes distancias de enlace: el enlace carbénico entre el Ir(1)-C(23) presenta una distancia de 1.944(7) como es de esperar para un enlace $\text{M}=\text{C}$; respecto al enlace $\text{C}=\text{C}-\text{O}$, la distancia C(18)-C(17) 1.475(10) Å indica la presencia de un enlace doble. Los distancias de enlace para el grupo metilénico Ir- CH_2 se observa entre el Ir(1)-C(21) en 2.099(6) Å. Para el grupo $\text{C}=\text{O}$ se observa una distancia C(19)-O(2) en 1.212(9) Å; por último, el enlace C-O presenta una distancia C(17)-O(1) 1.272(8) Å debido a la conjugación del sistema.

Tabla 22. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto **24**.

Ir1-O1	2.045(4)	Ir1-N2	2.182(5)	Ir1-N4	2.048(5)
Ir1-N6	2.191(5)	Ir1-C21	2.099(6)	Ir1-C23	1.944(7)
O1-C17	1.272(8)	O2-C19	1.212(9)	N1-N2	1.360(7)
N1-B1	1.546(8)	N3-B1	1.528(9)	N5-N6	1.355(8)
N5-B1	1.545(9)	C18-C23	1.373(11)	C17-C18	1.475(10)
C16-C17	1.494(9)	C18-C19	1.460(11)	C19-C20	1.495(11)

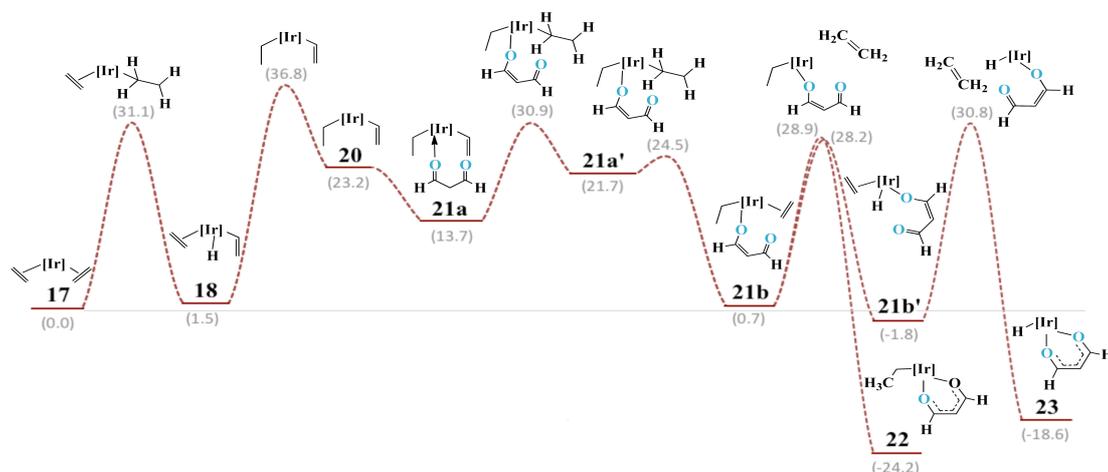
Tabla 23. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto **24**.

O1-Ir1-N2	94.4(18)	O1-Ir1-N4	176.5(17)	O1-Ir1-N6	94.7(19)
O1-Ir1-C21	84.6(2)	N2-Ir1-N6	82.1(18)	N4-Ir1-N2	88.4(19)
N4-Ir1-N6	87.7(2)	N4-Ir1-C21	92.9(2)	C21-Ir1-N2	172.3(2)
C21-Ir1-N6	90.4(2)	C23-Ir1-O1	80.1(2)	C23-Ir1-N2	95.1(2)
C23-Ir1-N4	97.6(3)	C23-Ir1-N6	173.9(2)	C23-Ir1-C21	92.2(2)
C17-O1-Ir1	112.7(4)	N2-N1-B1	120.0(5)	N1-N2-Ir1	116.8(4)
N4-N3-B1	154.4(1)	N3-N4-Ir1	118.9(4)	N6-N5-B1	119.3(5)
N5-N6-Ir1	135.9(5)	O1-C17-C16	116.3(6)	O1-C17-C18	117.6(6)
C18-C17-C16	125.7(6)	C19-C18-C17	117.7(7)	O2-C19.C18	123.8(7)
O2-C19-C20	117.5(7)	C22-C21-Ir1	117.8(5)	C18-C23-Ir1	115.8(5)

Estos resultados están en concordancia con la estructura carbénica del complejo **24**. En relación a la formación de los complejos de iridio **22** y **23** que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y acetilacetonato previamente reportados^[27], se realizó el estudio mediante cálculos DFT del mecanismo de formación que se presenta a continuación.

II.5.3. Cálculos DFT para la formación de los complejos de iridio que incorporan ligantes Tp^{Me_2} y *acac*.

Los cálculos DFT (VWN/DZVP + SDD; PBE/6-311G* + SDD ver detalles computacionales) se llevaron a cabo mediante un sistema modelo de la reacción. En este modelo, el ligante Tp^{Me_2} fue reemplazada por Tp; adicionalmente la 2,4-pentanodiona (L) fue reemplazada por malondialdehído (L') para la determinación de todos los estados de transición relevantes. A continuación se presenta el perfil total de energía libre para la formación de los complejos **22** y **23**.



Esquema 37. Cálculo DFT del perfil de energía libre para la formación de los complejos **22** y **23**. Los datos de energía libre se expresan en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En cuanto al mecanismo de formación de los complejos **22** y **23** (Esquema 37) los cálculos computacionales sugieren que el proceso comienza a través de la activación térmica de $\text{Ir}(\text{bis-etileno})_2$ **17** a 70°C para generar la especie $[\text{Ir}Tp^{Me_2}(\text{H})(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**18**) en Ir está coordinado a H y etileno (enlace π); este paso presenta una barrera de energía de $31.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ΔG en fase gas) y fue calculada como no favorable termodinámicamente por $1.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La transferencia de H del enlace Ir-H hacia etileno y el subsecuente cambio del enlace $\pi \rightarrow \sigma$ de etileno, generan la especie activa **20** con una barrera de energía de $35.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ y fue estimada como energéticamente desfavorable por $21.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. En el siguiente paso, el ligante L' entra en la esfera de coordinación en un modo de coordinación monohapta (η^1) para generar la especie **21a** y se calculó como energéticamente favorable por $9.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

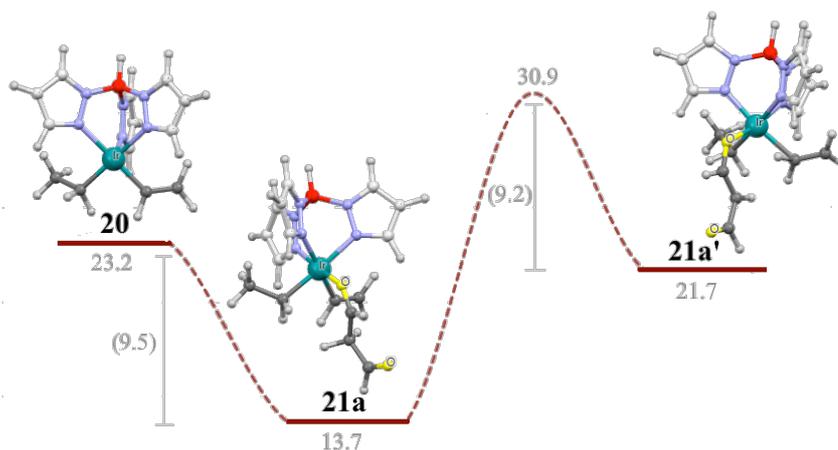


Figura 27. Perfil de energía para la formación del intermediario **21a'** posterior a la coordinación del ligante **L'**. Los datos de energía libre se expresan en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Una vez que la especie **21a** se forma, la transferencia de H del fragmento malondialdehído (**L'**) a etileno a través de la coordinación con Ir, genera la especie **21a'** con una barrera de energía de $17.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ΔG) y fue calculada como poco favorable termodinámicamente por $8.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 27). Siguiendo este punto, el paso de descoordinación de H y el subsecuente cambio del enlace $\sigma \rightarrow \pi$ del fragmento de etileno para producir el intermediario **21b** tiene una barrera energética $\Delta G = 2.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, y es termodinámicamente favorable por $21.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

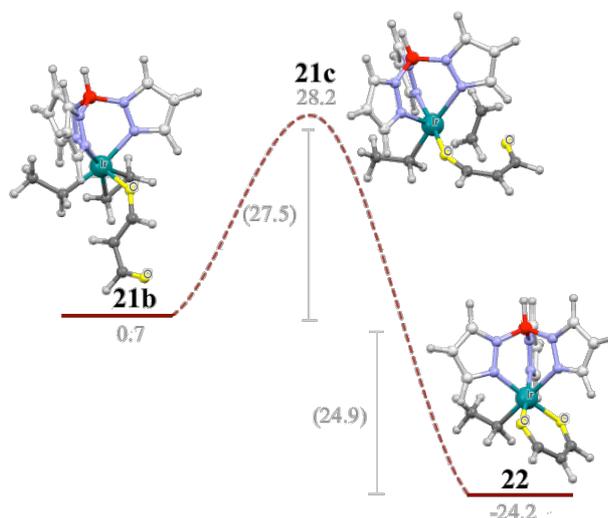


Figura 28. Perfil de energía para la formación complejo $[\text{Ir}Tp^{Me_2}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (**22**). El esquema representa la geometría de optimizada del intermediario **21b** y el estado de transición **21c**. Los datos de energía libre se expresan en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La eliminación simultánea de etileno de la especie **21b** (Figura 28) procede a través de un estado de transición de 16 electrones (**21c**) con una barrera de energía estimada $\Delta G =$

27.5 kcal·mol⁻¹, permitiendo la formación del complejo [IrTp^{Me2}(*acac*)(C₂H₅)] (**22**). El paso final de formación del complejo **22** se calculó como energéticamente favorable por 24.9 kcal·mol⁻¹.

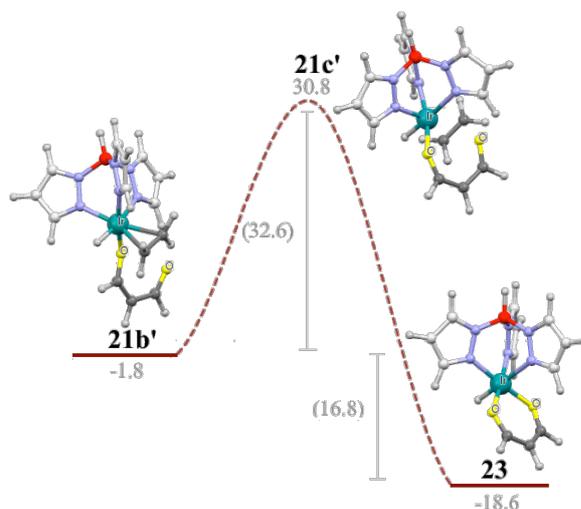


Figura 29. Perfil de energía para la formación del complejo [IrTp^{Me2}(*acac*)(H)] (**23**). El esquema representa la geometría de optimizada del intermediario **21b'** y el estado de transición **21c'**. Los datos de energía libre se expresan en kcal·mol⁻¹.

Por otro lado, la etapa de formación del intermediario **21b'** a partir de **21b** mostró una barrera de energía alta ($\Delta E = 28.2$ kcal·mol⁻¹) y fue calculada como favorable termodinámicamente por 2.5 kcal·mol⁻¹. Siguiendo este paso, la β -eliminación de etileno genera el estado de transición hidruro-vinilo **21c'** con una barrera de energía de 32.6 kcal·mol⁻¹ (ΔE) (Figura 29), que permite la formación del complejo [IrTp^{Me2}(*acac*)(H)] (**23**). Este último paso mostró ser favorable termodinámicamente por 16.8 kcal·mol⁻¹.

Adicionalmente, las energías libres para los productos **22** y **23** fueron calculadas considerando los efectos estéricos de los sustituyentes CH₃. Estos cálculos muestran que el sustituyente metilo reduce la diferencia de energía entre los dos compuestos por sólo 0.2 kcal·mol⁻¹. Estos resultados sugieren que la formación del complejo **22** [Tp^{Me2}Ir(*acac*)(C₂H₅)] y del complejo **23** [Tp^{Me2}Ir(*acac*)(H)], se encuentran termodinámica y cinéticamente en competencia; congruencia con las observaciones anteriormente presentadas.

II.6. Conclusiones.

- La reacción del ligante $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ en presencia de acetilacetato permitió la obtención de un nuevo metalacido de acetilacetato de Ir(III) (**24**); y se determinó su estructura cristalina, que presenta una nueva e interesante coordinación el cual puede constituir un importante intermediario en reacciones orgánicas catalizadas por metales, mediante la activación e inserción del sustrato orgánico.
- Los cálculos DFT obtenidos sugieren que la formación del complejo **22** $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_5)]$ se encuentra energéticamente favorecida en contraste con el complejo **23** $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{acac})(\text{H})]$. En congruencia con las observaciones anteriormente presentadas, la formación de estos compuestos está condicionada por la activación térmica del Ir(*bis*-etileno)₂ en las primeras etapas del proceso.

II.7. Parte experimental.

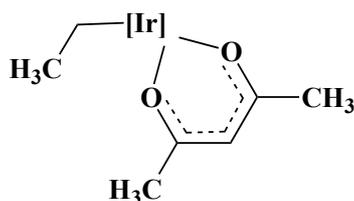
Todas las preparaciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno o argón según las técnicas de Schlenk convencionales. Los disolventes se secaron rigurosamente y se desgasificaron antes de su uso. Los compuestos preparados se purificaron por cromatografía en columna por sílica gel (Merck 60, malla 230-400). Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer 2000 FT-IR en KBr, y los espectros de RMN se obtuvieron a 500 MHz para ^1H y a 121 MHz para ^{13}C en un espectrómetro Bruker modelo DRX-500 MHz usando CDCl_3 ó C_6D_6 como disolvente.

Las señales residuales de ^1H y ^{13}C del disolvente se utilizaron como patrones internos, pero los desplazamientos químicos se dan con respecto a tetrametilsilano (TMS). La mayor parte de las asignaciones de RMN se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos de acoplamiento $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ - gated, COSY, COSY-largo alcance, HETCOR ^1H - ^{13}C normal y largo alcance).

El análisis de las estructuras de Rayos X se realizó en un difractómetro Xcalibur, Atlax, Gemini usando un ánodo giratorio con radiación $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a temperatura ambiente. Los marcos se integraron con el software Olex2^[28], utilizando un algoritmo de marco estrecho, y las estructuras se resolvieron por métodos directos con ShelXT^[29], completadas por el subsecuente ajuste del análisis de Fourier, y refinadas por la matriz completa de mínimos cuadrados con ShelXL^[30]. Los átomos que no son H se refinaron con parámetros térmicos anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se trataron como contribuciones idealizadas.

Para los cálculos DFT, todos los mínimos y los estados de transición se calcularon con el software deMon2k^[31] utilizando el método ADFT en el nivel de teoría VWN/ DZVP + SDD de la teoría. Para el ajuste variacional de la densidad, se emplearon las funciones auxiliares generadas automáticamente. Las optimizaciones se realizaron con un método región de confianza cuasi-Newton utilizando gradientes analíticos. Se realizó un análisis de frecuencia para caracterizar todos los intermediarios relevantes. Los segundos derivados se calcularon mediante la diferenciación numérica de los gradientes

analíticos, mientras que la localización de los estados de transición se realizó mediante el método de interpolación de dos extremos ^[32], como se aplica en el software deMon2k. Las energías libres de Gibbs se calcularon con el software Gaussian09 ^[33], utilizando el método DFT en el nivel de teoría PBE/6-311G* + SDD. Todas las propiedades termodinámicas se calcularon a 70 °C.

Síntesis del complejo 22.**Síntesis:**

A una suspensión de 100 mg (0.0162 mmol) de $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**17**) en 1 mL de ciclohexano (desoxigenado y seco) a 25 °C, se añadió 2,4-pentanodiona (0.5 mL, 4.87 mmol) recién destilado. La mezcla de reacción se agitó durante 24 h a 70 °C dando como resultado una suspensión de color café. El disolvente se removió a vacío y el residuo sólido se purificó por cromatografía en columna sobre sílica gel. El complejo **22** fue el primer producto separado de la cromatografía en columna usando pentano como eluyente. La recristalización en Et_2O a -20 °C dio lugar al complejo **22** como un polvo amarillo-naranja (0.0694 g, rendimiento de 67 %).

Datos espectroscópicos y analíticos del compuesto 22:

Cristales amarillo-naranja.

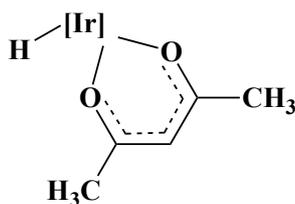
IR (KBr): $\nu(\text{CH}_3)$ 2957.7, $\nu(\text{BH})$ 2508.4, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1574 cm^{-1} .

RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6 , $J(\text{Hz})$): δ = 5.81 (s, 4 H, CH_{pz}), 5.75 (s, 2H, 2 CH_{pz}), 5.53 (s, 1H, CH_{acac}), 2.60 (c, 2H, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $\text{CH}_{2\text{et}}$), 2.46 (s, 6H, 2 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.45 (s, 6H, 2 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.00 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 1.80 (s, 6H, 2 $\text{CH}_{3\text{acac}}$), 0.51 (t, 3H, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, $\text{CH}_{3\text{et}}$)^[27].

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = 182.1 (s, 1C, $\text{C}_{(\text{c}=\text{o})}$), 151.1 (s, 2C, C_{qpz}), 148.7 (s, C_{qpz}), 143.2 (s, C_{qpz}), 107.8 (d, 2C, CH_{pz}), 106.6 (d, CH_{pz}), 104.0 (d, CH_{acac}), 26.9 (c, 2C, $\text{CH}_{3\text{acac}}$), 15.9 (c, $\text{CH}_{3\text{acac}}$), 13.0 (c, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 12.5 (c, 2C, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 12.4 (c, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 12.3 (c, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), -10.0 (t, $\text{CH}_{2\text{et}}$)^[27].

Análisis elemental: Cálculo para $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_6\text{Ir}$: C 42.78, H 5.55, N 13.60. Experimental: C 42.38, H 5.34, N 13.20.

HRMS (EI): $m/z = 618.2466$, $[\text{M}]^+$ (calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_6\text{Ir}$: 618.2464).

Síntesis del complejo 23.**Síntesis:**

El compuesto **23** fue el segundo producto obtenido de la separación por cromatografía en columna de la reacción de la pentanodiona y el complejo $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. Las fracciones obtenidas del producto puro fueron de color amarillo claro (0.0201 g, 20 % de rendimiento).

Datos espectroscópicos y analíticos del compuesto 23:

Polvo amarillo.

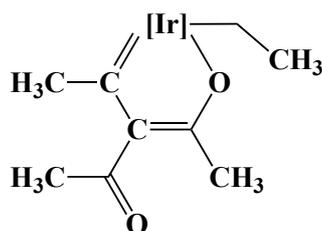
IR (KBr): $\nu(\text{CH}_3)$ 2924, 2854, $\nu(\text{BH})$ 2516, $\nu(\text{H}=\text{Ir})$ 2137, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1578 cm^{-1} .

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 5.81$ (s, 1H, CH_{pz}), 5.75 (s, 2H, 2CH_{pz}), 5.24 (s, 1H, CH_{acac}), 2.42 (s, 6H, $2\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.30 (s, 6H, $2\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.00 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 1.80 (s, 6H, $2\text{CH}_{3\text{acac}}$), -20.4 (s, 1 H, H_{Ir})^[27].

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 184.5$ ($\text{C}_{\text{q}=\text{o}}$); 151.5, 149.7, 143.6, 143.4 (2:1:2:1, 6 $\text{C}_{\text{q}=\text{pz}}$); 107.7, 106.7 (1:2, 3CH_{pz}); 104.3 (CH_{acac}); 25.9 ($2\text{CH}_{3\text{acac}}$); 12.8, 12.3, 12.2, 11.7 (2:2:1:1, $6\text{CH}_{3\text{pz}}$)^[27].

Análisis elemental: Cálculo para $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6\text{BIr}$: C 40.75, H 5.13, N 14.26. Experimental: C 40.13, H 5.11, N 14.02.

HRMS (EI): $m/z = 590.2152$, $[\text{M}]^+$ (calculado para $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_6\text{BIr}$: 590.2153).

Síntesis de compuesto 24.**Síntesis:**

El tercer producto obtenido de la separación por cromatografía en columna de la reacción de la pentanodiona y el complejo $[\text{IrTp}^{\text{Me}_2}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. Cuando las fracciones de los productos **22** y **23** han terminado de salir, la polaridad del eluyente en la columna se cambia a una proporción 95:5 hexano/éter y el complejo **24** es el primer producto obtenido después de que se cambia la polaridad de la columna. Las fracciones obtenidas del producto fueron de color rojo intenso, y después de evaporarse en rotavapor se obtuvo un sólido rojo oscuro (0.0133 g, 13 % de rendimiento).

Datos espectroscópicos y analíticos del compuesto 24:

Sólido rojo.

IR (KBr): $\nu(\text{CH}_3)$ 2925, 2855, $\nu(\text{BH})$ 2534, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1645 cm^{-1} .

RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 5.85, 5.83$ y 5.54 (s, 1H cada, 3 CH_{pz}), 2.60 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2.51 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{C}-\text{O}-\text{Ir}$), 2.53, 2.43, 2.38, 2.30, 2.22 y 1.47 (s, 3H cada, 6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{Ir}$), 1.76 y 1.48 (q, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 4.07$ y 7.92 Hz, 2CH_2), 0.97 (t, 3H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.64$ Hz, $\text{CH}_{3\text{et}}$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 250.8$ ($\text{C}=\text{Ir}$), 208.3 ($\text{C}_{\text{qC}=\text{O}}$), 197.5 ($\text{C}_{\text{qC}-\text{O}-\text{Ir}}$), 152.1, 151.2, 150.5, 143.8, 143.6 y 142.7 (6C, C_{pz}), 149.1 ($\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-\text{O}-\text{Ir}}$), 107.5, 107.4 y 106.6 ($J_{\text{C}-\text{H}} = 174.70$, 3 CH_{pz}), 35.7 (q, $J_{\text{C}-\text{H}} = 126.6$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 26.1 (q, $J_{\text{C}-\text{H}} = 128.8$ Hz, $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}-\text{Ir}$), 31.9 (q, $J_{\text{C}-\text{H}} = 127.34$, $\text{CH}_3\text{C}=\text{Ir}$), 15.3, 13.3, 12.9, 12.5, 12.4, 11.7 (q, $J_{\text{C}-\text{H}} = 127.21$, 6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$), 15.4 (q, $J_{\text{C}-\text{H}} = 122.66$, $\text{CH}_{3\text{et}}$), -9.8 (t, $J_{\text{C}-\text{H}} = 126.8$, CH_2Ir).

Análisis elemental: Cálculo para $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{BN}_6\text{O}_2\text{Ir}$: Teórico, C; 44.77, N; 13.05, H; 5.59; Exp. C; 38.42, H; 4.49, N; 12.83.

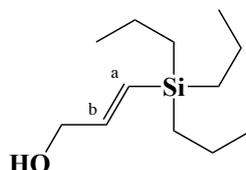
II.8. Bibliografía.

1. J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby, W. S. Trahanovsky, *Chem. Ind. (London)*, **1960**, 1213-1214.
2. J. P. Eckberg, J. H. Nelson, J. W. Kenney, P. N. Howells, R. A. Henry, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3128-3132.
3. G. T. Morgan, H. D. Keith Drew, T. Vipond Barker, *J. Chem. Soc., Trans.* **1922**, 121, 2432-2473.
4. a) A. Michael, G. H. Carlson, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 353-364; b) P. R. Singh, R. Sahai, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 639-648.
5. H. Reihien, R. Illig, R. Wittig, *Ber. dtsh chem. Ges.* **1925**, 58, 12.
6. N. Raman, V. Muthuraj, S. Ravichandran, *J. Indian Chem. Soc.* **2005**, 82, 443-444.
7. a) J. Thompson, V. Arima, F. Matino, S. Berkebile, G. Koller, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, R. Cingolani, R. I. R. Blyth, *Synth. Met.* **2005**, 153, 233-236; b) H. Kanno, Y. Sun, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 263502 (1-3); c) C. – H. Yang, K. H. Fang, W. – L. Su, S. – P. Wang, S. – K. Su, I. – W. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2767-2773.
8. a) G. Bhalla, X. Y. Liu, J. Oxgaard, W. A. Goddard, R. A. Periana, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11372-11389; b) G. Bhalla, J. Oxgaard, W. A. Goddard, R. A. Periana, *Organometallics* **2005**, 24, 3229-3232.
9. J. Goswami, C. G. Wang, W. Cao, S. K. Dey, *Chem. Vap. Dep.* **2003**, 9, 213-220.
10. C. Xu, H. – M. Li, Z. – Q. Xiao, Z. – Q. Wang, S. – F. Tang; B. – M. Ji, X. – Q. Hao, M. – P. Song, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 10235-10247.
11. a) H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 119-121; b) T.P. Dougherty, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 9396-9399.
12. a) V. G. Isakova, I. A. Baidina, N. B. Morozova, I. K. Igumenov, *J. Struct. Chem.* **1999**, 40, 276-283; b) V. G. Isakova, I. A. Baidina, N. B. Morozova, I. K. Igumenov, *J. Struct. Chem.* **1999**, 40, 317-320; c) V. G. Isakova, I. A. Baidina, N. B. Morozova, I. K. Igumenov, *Polyhedron* **2000**, 19, 1097-1103.
13. C. Slugovc, I. Padilla-Martínez, S. Sirol, E. Carmona, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 129-157.
14. A. Caballero, M. M. Diaz-Requejo, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, S. Trofimenko, P. J. Perez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1446-1447.
15. M. Seco, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 779-781.
16. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533-3539.
17. a) Y. Alvarado, O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, P. J. Pérez, C. Ruiz, C. Bianchini, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 860-872; b) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 791-792; c) M. Paneque, M. Poveda, V. Salazar, S. Taboada, E. Carmona, *Organometallics* **1999**, 18, 139-149; d) M. Paneque, M. Poveda, L. Rey, S. Taboada, E. Carmona, C. Ruiz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 504, 147-149; e) O. Boutry, E. Gutierrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7288-7290; f) Y. Alvarado, P. Daff, P. Pérez, M. Poveda, R. Sánchez-Delgado, E. Carmona, *Organometallics* **1996**, 15, 2192-2194; g) E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. Paneque, L. Poveda, S. Taboada, M. Trujillo, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 346-354.
18. E. Carmona, M. Paneque, M. L. Poveda, *Dalton Trans.* **2003**, 21, 4022-4029.
19. J. P. Collman, R. A. Moss, S. D. Goldby, W. S. Trahanovsky; Aromatic behavior of metal acetylacetonates. Electrophilic substitution of the chelate ring, *Chem. & Ind. (London)* **1960**, 1213-1214.
20. J. P. Collman, R. A. Moss, H. Maltz, C. C. Heindel, The reaction of metal chelates. I. Halogenation of metal chelates of 1,3-diketones, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 531-534.
21. J. P. Collman, R. L. Marshall, W. L. Young, S. D. Goldby, Reactions of metal chelates. III. Nitration and formylation of metal acetylacetonates, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 704-710.
22. J. L. MacManus –Driscoll, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 421-462.

23. a) A. E. Kaloyeros, M.A. Fury, *Mater. Res. Soc. Bull.* **1993**, 18, 22-29; b) C. Colominas, K. H. Lau, D. L. Hildenbrand, S. Crouch-Baker, A. Sanjurjo; *J. Chem Eng. Data* **2001**, 46, 446-450.
24. a) F. D. Lewis, G. D. Salvi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3182-3189; b) A. Guo, B. E. Fry, D. C. Neckers, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 531-536; c) B. E. Fry, A. Guo, D. C. Neckers; *J. Organomet. Chem.* **1997**, 538, 151-162; d) R. S. Paonessa, A. L. Prignano, W. C. Trogler, *Organometallics* **1985**, 4, 647-649; e) A. L. Prignano, W. C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3586-3595.
25. a) D. R. Ulrich, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 174-193. b) J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, 100, 162-168.
26. a) C. Yang, K. Fang, W. Su, S. Wang, K. Su, I. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2767-2773; b) F. Dumur, M. Lepeltier, H. Zamani Siboni, D. Gimes, H. Aziz, *Synth. Met.* **2014**, 198, 131-136; c) T. Yu, H. Shi, H. Chai, L. Niu, P. Liu, Y. Zhao, J. Kang, B. Gao, H. Zhang, *RSC Adv.* **2014**, 4, 11680-11688; d) Y. Zhou, H. Gao, X. Wang, H. Qi, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 1446-1453.
27. D. Mendoza-Espinosa, *Síntesis y estudio de la reactividad de compuestos organometálicos de iridio con ligantes polidentados del tipo Tp^{Me_2} con la 2,4-pentanodiona*, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, **2004**.
28. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann; *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339-341.
29. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3-8.
30. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112-122.
31. A.M. Koster, G. Geudtner, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J. U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez and D.R. Salahub, *deMon2k*, Version 3, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2011).
32. a) J. M. del Campo, A. M. Köster, *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 24107-; b) M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1984**, 80, 227-233.
33. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

Apéndice A. Productos de hidrosilación catalítica de alquinos terminales.

Producto (E)-3-(tripropilsilil)prop-2-en-1-ol.

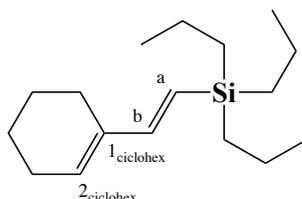


Datos espectroscópicos:

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 6.15$ (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 18.9$, H_b), 5.87 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 18.9$, H_a), 4.13 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$), 2.09 (sa, 1H, OH), 1.34 (m, 6H, 3CH_2), 0.98 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$, 3CH_3), 0.61 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$, $3(\text{Si-CH}_2)$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 146.6$ (C_b), 126.7 (C_a), 65.9 ($\text{CH}_2\text{-OH}$), 18.8 ($3(\text{Si-CH}_2)$), 17.8 (3CH_2), 15.8 (3CH_3).

Producto (E)-2-(ciclohex-1-en-1-il)vinil)tripropilsilano.

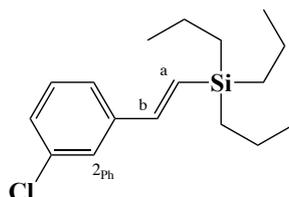


Datos espectroscópicos:

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 6.52$ (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.5$, H_b), 5.80 (s, 1H, $H\text{-}2_{\text{ciclohex}}$), 5.65 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 18.7$, H_a), 2.16 (s, 4H, $2\text{CH}_2\text{-ciclohex}$), 1.65 (dd, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.9$, $2\text{CH}_2\text{-ciclohex}$), 1.37 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$, 7.4, 3CH_2), 0.99 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$, 3CH_3), 0.63 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4$, $3(\text{Si-CH}_2)$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 148.2$ (C_b), 137.5 ($C\text{-}1_{\text{ciclohex}}$), 130.41 (C_a), 121.4 ($C\text{-}2_{\text{ciclohex}}$), 25.9 ($C\text{-}3_{\text{ciclohex}}$), 23.9 ($C\text{-}6_{\text{ciclohex}}$), 22.7 ($C\text{-}4_{\text{ciclohex}}$), 22.5 ($C\text{-}5_{\text{ciclohex}}$), 18.3 ($3(\text{Si-CH}_2)$), 17.5 (3CH_2), 15.5 (3CH_3).

Producto (E)-3-(cloroestiril)tripropilsilano.



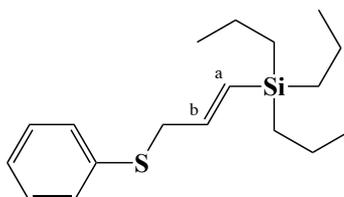
Datos espectroscópicos:

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 7.46$ (s, 1H, $H\text{-}2_{\text{Ph}}$), 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, $H\text{-}4_{\text{Ph}}$), 7.28 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$, $H\text{-}5_{\text{Ph}}$), 7.24 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$, $H\text{-}6_{\text{Ph}}$), 6.85 (d, 1H,

$^3J_{\text{H-H}} = 19.4, H_b)$, 6.51 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.4, H_a)$, 1.42 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2, 7.5, 3\text{CH}_2$), 1.01 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6, 3\text{CH}_3$), 0.70 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3, 3(\text{Si-CH}_2)$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 142.8$ (C-1_{Ph}), 140.6 (C-5_{Ph}), 134.4 (C-4_{Ph}), 129.8 (C-6_{Ph}), 129.3 (C-2_{Ph}), 127.6 (C-3_{Ph}), 126.1 (C_b), 124.6 (C_a), 18.3 (3(Si-CH₂)), 17.4 (3CH₂), 15.3 (3CH₃).

Producto (E)-(3-(fenil-tio)prop-1-en-1-il)tripropilsilano.

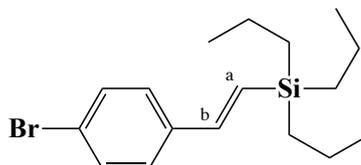


Datos espectroscópicos:

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 7.35$ (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.5, H-2_{\text{Ph}}, H-6_{\text{Ph}}$), 7.28 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5, H-3_{\text{Ph}}, H-5_{\text{Ph}}$), 7.19 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4, H-4_{\text{Ph}}$), 6.04 (m, 1H, H_b), 5.71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 18.7, H_a$), 3.61 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3, \text{S-CH}_2$), 1.30 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6, 7.4, 3\text{CH}_2$), 0.96 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4, 7.1, 3\text{CH}_3$), 0.55 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.4, 3(\text{Si-CH}_2)$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 141.7$ (C-1_{Ph}), 131.1 (C_b), 130.11 (C-2_{Ph}, C-6_{Ph}), 128.6 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 126.1 (C_a), 124.4 (C-4_{Ph}), 39.9 (S-CH₂), 18.3 (3(Si-CH₂)), 17.3 (3CH₂), 15.2 (3CH₃).

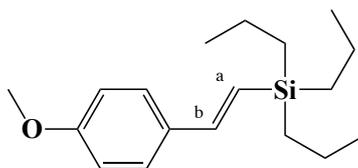
Producto (E)-(4-bromoestiril)tripropilsilano.



Datos espectroscópicos:

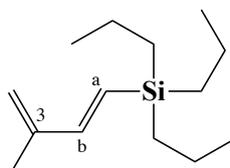
RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 7.51$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.8, H-2_{\text{Ph}}, H-6_{\text{Ph}}$), 7.37 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8, H-3_{\text{Ph}}, H-5_{\text{Ph}}$), 6.89 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.4, H_b$), 6.52 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.4, H_a$), 1.46 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.9, 7.5, 3\text{CH}_2$), 1.05 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0, 3\text{CH}_3$), 0.74 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.2, 3(\text{Si-CH}_2)$).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 143.0$ (C-1_{Ph}), 137.6 (C_b), 131.5 (C-3_{Ph}, C-5_{Ph}), 128.4 (C-4_{Ph}), 127.8 (C-2_{Ph}, C-6_{Ph}), 121.5 (C_a), 18.3 (3(Si-CH₂)), 17.5 (3CH₂), 15.3 (3CH₃).

Producto (*E*)-(4-metoxiestiril)tripropilsilano.**Datos espectroscópicos:**

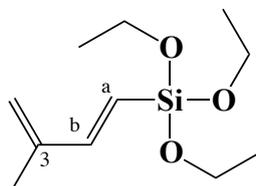
RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 7.40$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.6$, $H_{-2\text{Ph}}$, $H_{-6\text{Ph}}$), 6.89 (s, 2H, $H_{-3\text{Ph}}$, $H_{-5\text{Ph}}$), 6.85 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 14.0$, H_b), 6.30 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.3$, H_a), 3.81 (s, 3H, O- CH_3), 1.44 (m, 6H, 3 CH_2), 1.02 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, 3 CH_3), 0.72 (m, 6H, 3(Si- CH_2)).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 159.6$ ($C_{-4\text{Ph}}$), 143.8 ($C_{-1\text{Ph}}$), 131.6 (C_b), 127.4 ($C_{-2\text{Ph}}$, $C_{-6\text{Ph}}$), 123.9 (C_a), 113.8 ($C_{-3\text{Ph}}$, $C_{-5\text{Ph}}$), 55.8 (O- CH_3), 18.4 (3(Si- CH_2)), 17.5 (3 CH_2), 15.5 (3 CH_3).

Producto (*E*)-(3-metilbuta-1,3-dien-1-il)tripropilsilano.**Datos espectroscópicos:**

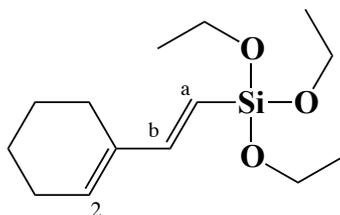
RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 6.68$ (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.1$, H_b), 5.86 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.1$, H_a), 5.07 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.3$, CH_2 -dieno), 1.89 (s, 3H, CH_3 -dieno), 1.43 (m, 6H, 3 CH_2), 1.02 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$, 3 CH_3), 0.67 (m, 6H, 3(Si- CH_2)).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 147.3$ (C_b), 143.7 (C_{-3}), 126.7 (C_a), 116.4 (CH_2 -dieno), 18.3 (3(Si- CH_2)), 17.6 (CH_2 -dieno), 17.4 (3 CH_2), 15.4 (3 CH_3).

Producto (*E*)-trietoxi(3-metilbuta-1,3-dien-1-il)silano.**Datos espectroscópicos:**

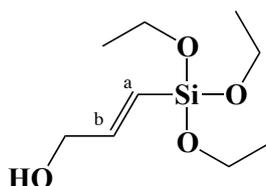
RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 6.94$ (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.1$, H_b), 5.58 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.1$, H_a), 5.18 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 18.1$, CH_2 -dieno), 3.86 (q, 6H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.0$, 7.1, CH_2), 1.90 (s, 3H, CH_3 -dieno), 1.26 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 151.5$ (C_{-3}), 143.2 (C_b), 118.9 (C_a), 117.9 (CH_2 -dieno), 58.4 (3(O- CH_2)), 18.0 (CH_3), 17.4 (CH_3 -dieno).

Producto (E)-(2-(ciclohex-1-en-1-il)vinil)trietoxisilano.**Datos espectroscópicos:**

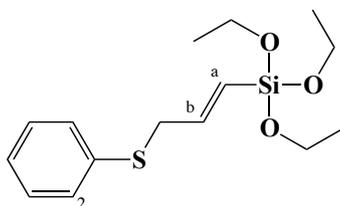
RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 6.94$ (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.2$, H_b), 5.90 (s, 1H, H_2 -ciclohex), 5.36 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.2$, H_a), 3.79 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 7.1, 3(O- CH_2)), 1.68 (m, 2H, H -3_{ciclohex}, H -6_{ciclohex}), 1.58 (m, 2H, H -4_{ciclohex}, H -5_{ciclohex}), 1.20 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3 CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 152.5$ (C -2_{ciclohex}), 137.2 (C_b), 133.2 (C -1_{ciclohex}), 112.7 (C_a), 58.3 (3(O- CH_2)), 26.0 (C -3_{ciclohex}), 23.7 (C -6_{ciclohex}), 22.5 (C -4_{ciclohex}), 22.4 (C -5_{ciclohex}), 18.1 (3 CH_3).

Producto (E)-3(trietoxisilil)prop-2-en-1-ol.**Datos espectroscópicos:**

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 6.59$, 6.54 (dt, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 3.9$, 18.9, H_b), 5.75, 5.70 (dt, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 1.9$, 18.9, H_a), 4.23 (s, 2H, OH- CH_2), 3.85 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3(O- CH_2)), 1.25 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3 CH_3).

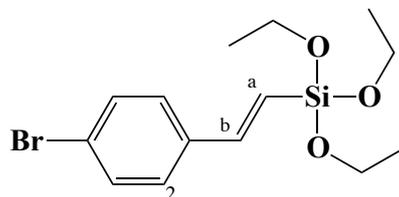
RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 151.4$ (C_b), 117.5 (C_a), 64.6 (OH- CH_2), 58.4 (3(O- CH_2)), 18.0 (3 CH_3).

Producto (E)-trietoxi (3-(feniltio)prop-1-en-1-il)silano.**Datos espectroscópicos:**

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 7.38$ (d, 2H, $^2J_{\text{H-H}} = 7.8$, H -2_{Ph}, H -6_{Ph}), 7.32 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$, H -3_{Ph}, H -5_{Ph}), 7.22 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$, H -4_{Ph}), 6.41 (dt, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.4$, 18.5, H_b), 5.54 (d, 1H, $^2J_{\text{H-H}} = 18.5$, H_a), 3.75 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$, 7.0, 3(O- CH_2)), 3.67 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$, S- CH_2), 1.20 (t, 9H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3 CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 146.9$ ($C-1_{\text{Ph}}$), 135.6 (C_{b}), 129.9 ($C-2_{\text{Ph}}$, $C-6_{\text{Ph}}$), 128.8 ($C-3_{\text{Ph}}$, $C-5_{\text{Ph}}$), 126.2 ($C-4_{\text{Ph}}$), 122.8 (C_{a}), 58.4 (3($\text{O}-\text{CH}_2$)), 39.2 ($\text{S}-\text{C}$), 18.0 (3 CH_3).

Producto (*E*)-(4-bromoestiril)trietoxisilano.



Datos espectroscópicos:

RMN de ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$): $\delta = 7.54$ (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$, $H-3_{\text{Ph}}$, $H-5_{\text{Ph}}$), 7.42 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$, $H-2_{\text{Ph}}$, $H-6_{\text{Ph}}$), 7.19 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.3$, H_{b}), 6.24 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 19.3$, H_{a}), 3.90 (q, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3($\text{O}-\text{CH}_2$)), 1.32 (t, 6H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3 CH_3).

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 147.3$ ($C-1_{\text{Ph}}$), 136.7 (C_{b}), 131.7 ($C-3_{\text{Ph}}$, $C-5_{\text{Ph}}$), 128.3 ($C-2_{\text{Ph}}$, $C-6_{\text{Ph}}$), 122.5 (C_{a}), 119.3 ($C-4_{\text{Ph}}$), 58.6 (3($\text{O}-\text{CH}_2$)), 40.3 ($\text{S}-\text{C}$), 18.1 (3 CH_3).