



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO.  
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.



---

---

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA.

**ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL COMPLEJO [  $Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2$  ] CON  
METIL-2-HEXINOATO.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA.

PRESENTA:

**FÉLIX EMILIO ASSAD HERNÁNDEZ.**

ASESORA: DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA

**Si quieres ser sabio, aprende a interrogar razonablemente, a escuchar con atención, a responder serenamente y a callar cuando no tengas nada que decir.**

**Johann Kaspar Lavater.**

Dedico el siguiente trabajo:

A mis padres Salomón y María Félix, por su comprensión, apoyo y fe en mí, además del profundo agradecimiento por quererme y por qué son todo lo que más quiero. A mis hermanas Yael, Nagib e Indira y a mi hermano Salomón. A mi Tía Armantina por su ayuda en mi estancia en Pachuca y su cariño.

A mis queridos amigos de la infancia Dimas Alejandro, José Abiel, Emmanuel y Neyfi por todos aquellos momentos de diversión y felicidad y más que nada por darme su más sincera amistad.

A mis amigas de laboratorio Mica (por siempre animarme), Lupita, Karen y Angy por tener que soportar todos mis traumas y hacerme feliz en momentos difíciles.

A mis hermanitos de laboratorio Saray, Ariadna, Juan Ignacio y José Carlos por ser tan obedientes y responsables, a mis compañeros de laboratorio Arian y Alberto. A mi asesora la Dra. Verónica por haberme aceptado para realizar este trabajo y todo su apoyo, además de a mi amiga y consejera Rosa María por toda su colaboración, ayuda y amistad.

A mis compañeros de generación (Enero 2006), por los que siguen luchando por terminar la carrera y por todos aquellos que se fueron por alcanzar sus verdaderos sueños (Lorena, Rosa Ixchel, Dany, Maryo, Tania, Mine, Azucena, Narmi, Luis Ángel, Alonso, Gustavo, Paco, Hafet, Erick, Neri, Elizabeth, Adriana Abigail, Bere).

Y a mis compañeros de la generación (Julio 2006-Noviembre 2010) Laura E., Karen, Quesada, Laura M. Flor, Alex, Jorge, Evelyn, Anahí, Mel, Rosa Raquel, Gaby.

Y a todas aquellas personas que hicieron posible este trabajo con su colaboración, apoyo, consejos y amistad. (Rafa, Montse, Suzel, Cesar, Tesoro, Horacio, Rosa Guadalupe, Anita, Paty).

El agradecimiento a los doctores de mi comité (Dra. Margarita, Dr. Tapia, Dra. Gloria, Dra. Noemí, Dra. Susana, Dr. Zuno), por su ayuda para que este trabajo se pudiera realizar.

Esta tesis se llevó a cabo en el laboratorio 4 del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por la Doctora Verónica Salazar Pereda.

Parte de este trabajo experimental fue presentado en el “Primer Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química” llevado a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco celebrado en los días 27-29 de Octubre del 2010 intitulado “Activación de Complejos de tipo  $Tp^{Me_2}Ir(C_2H_4)_2$  con el metil-2-hexinoato.

En el 1er. Foro de Proyectos de Investigación de la Licenciatura en Química llevado a cabo en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo el día 26 de noviembre del 2010.

## ÍNDICE.

ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.....	1
ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	3
1. RESUMEN.....	4
2. GENERALIDADES.....	5
2.1 Características de los alquinos.....	5
2.2 Reactividad de alquinos frente a metales.....	6
2.3 Carbenos metálicos.....	7
2.3.1 Carbenos de tipo Fischer.....	8
3. ANTECEDENTES.....	11
3.1 Los complejos de tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ( <b>2</b> ).....	12
3.2 Los complejos de tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$ ( <b>3</b> ).....	13
4. OBJETIVOS.....	16
5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.....	17
5.1 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con metil-2-hexinoato.....	17
5.2 Complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_3)$ ( <b>15</b> )...17	
5.2.1 Caracterización espectroscópica por RMN $^1\text{H}$ del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_3)$ ( <b>15</b> ).....	18
5.2.2 Caracterización espectroscópica por RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y diagramas de correlaciones HSQC y HMBC del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_3)$ ( <b>15</b> ).....	20
5.2.3 Caracterización espectroscópica en el IR del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_3)$ ( <b>15</b> ).....	26

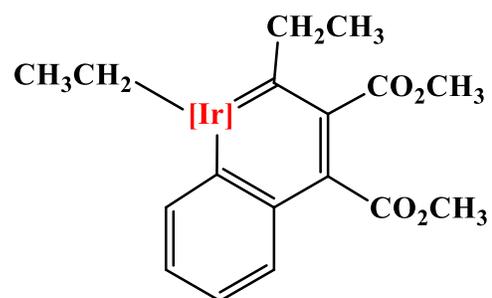
5.3	Complejo $[\text{Ir}](\eta^1\text{-hexaciclo-2,4-dienona})\text{-6-}((\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3))_2\text{-})$ ( <b>16</b> ).....	<b>28</b>
5.3.1	Caracterización espectroscópica por RMN $^1\text{H}$ del complejo $[\text{Ir}](\eta^1\text{-hexaciclo-2,4-dienona})\text{-6-}((\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3))_2\text{-})$ ( <b>16</b> ).....	<b>28</b>
5.3.2	Caracterización espectroscópica por RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y los diagramas de correlaciones HSQC y HMBC del complejo $[\text{Ir}](\eta^1\text{-hexaciclo-2,4-dienona})\text{-6-}((\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3))_2\text{-})$ ( <b>16</b> ).....	<b>30</b>
5.3.3	Caracterización espectroscópica en el IR del complejo $[\text{Ir}](\eta^1\text{-hexaciclo-2,4-dienona})\text{-6-}((\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3))_2\text{-})$ ( <b>16</b> ).....	<b>37</b>
5.4	Evidencia espectroscópica del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-})(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ ( <b>17</b> ).....	<b>39</b>
5.4.1	Caracterización espectroscópica por RMN $^1\text{H}$ del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-})(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ ( <b>17</b> ).....	<b>39</b>
5.4.2	Caracterización espectroscópica por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y los diagramas de correlación HSQC y HMBC del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-})(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ ( <b>17</b> ).....	<b>42</b>
5.4.3	Caracterización espectroscópica en el IR del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{-C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{-})(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ ( <b>17</b> ).....	<b>47</b>
5.5	Análisis comparativo con estructuras ya reportadas. ....	<b>49</b>
6	CONCLUSIONES.....	<b>53</b>
7	PARTE EXPERIMENTAL.....	<b>54</b>
8	BIBLIOGRAFÍA.....	<b>61</b>

## ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.

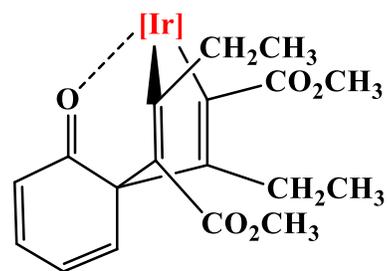
[Ir]	[Tp <sup>Me2</sup> Ir]
DTADC	Acetilendicarboxilato de di- <i>terc</i> -butilo
BTMSA	Bis(trimetilsilil)acetileno
$\Delta$	Calentamiento
Cq <sub>FA</sub>	Carbono cuaternario fusión de anillo
Cq	Carbonos cuaternarios
°C	Celsius
Cy	Ciclohexano
coe	Cicloocteno
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
J	Constante de acoplamiento
COSY	Del inglés Correlated Spectroscopy
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Del inglés Heteronuclear Simple Quantum Coherence
NOESY	Del inglés Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy
$\delta$	Desplazamiento químico
DMAD	Dimetilacetilendicarboxilato
d	Doble
dd	Doble de dobles
IR	Espectroscopía de infrarrojo
g/mol	Gramos por mol
CH <sub>Ph</sub>	Grupo CH de benceno
Hz	Hertz
Tp <sup>Me2</sup>	Hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato
L	Ligante
$\gamma$	Longitude de onda
MHz	Mega Hertz
$\mu$ L	Micro litros
mg	Miligramos

mmol	Milimol
cm <sup>-1</sup>	Número de onda
ppm	Partes por millón
CH <sub>RC=O</sub>	Protones de la cetona cíclica
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}	Resonancia magnética nuclear de carbono trece desacoplado a protón
RMN de <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protón
m	Señal múltiple
s	Señal simple
t	Señal triple
THF	Tetrahidrofurano

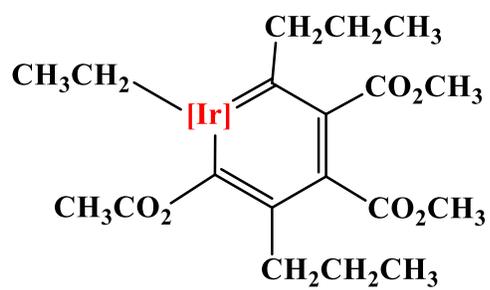
## ÍNDICE DE COMPUESTOS SINTETIZADOS.



19



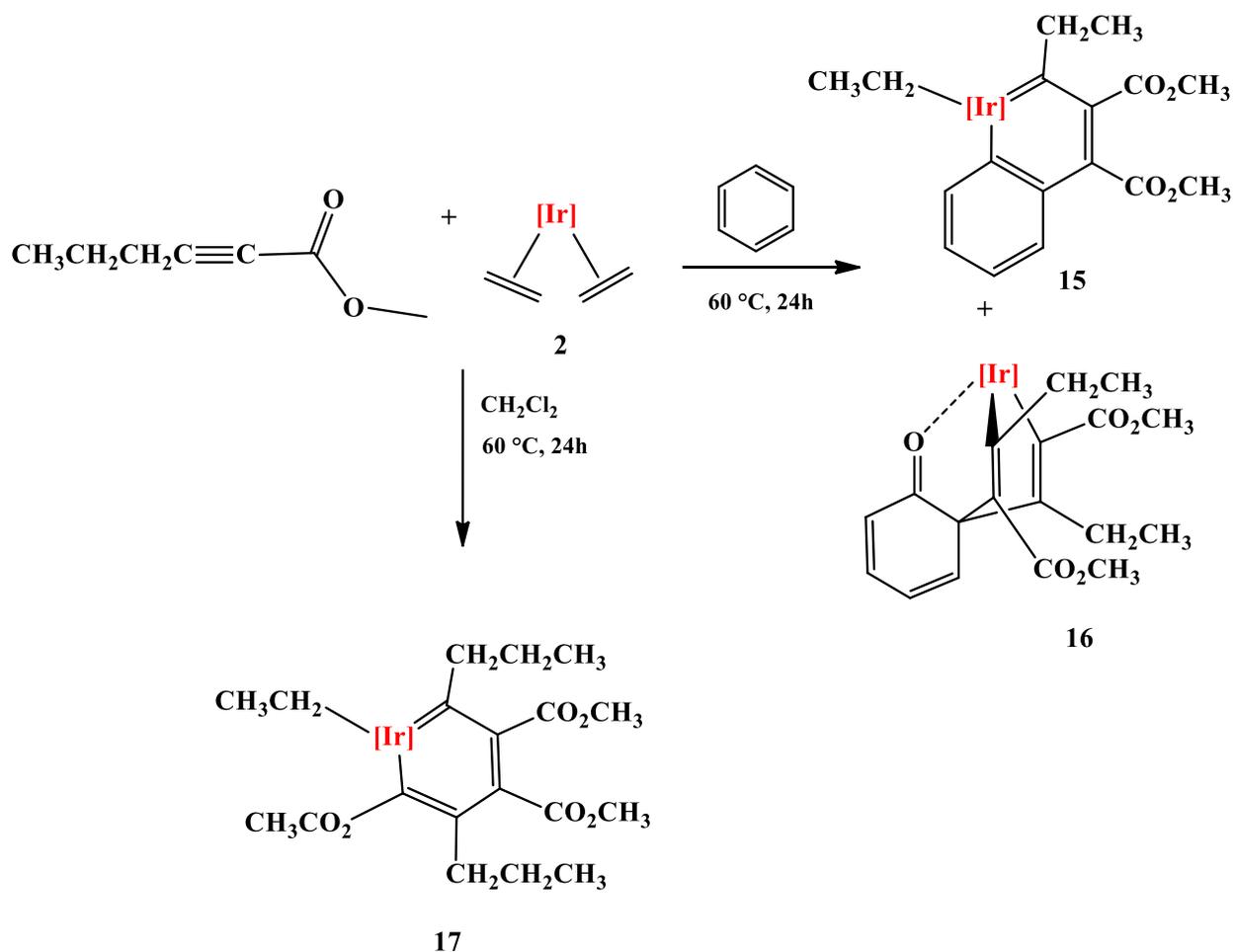
20



21

## 1. RESUMEN.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la reacción del complejo de iridio  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) con el metil-2-hexinoato (Esquema 1). Durante el curso de esta investigación se ha confirmado la activación de enlaces C-C y C-H como sistemas fundamentales en el objeto de estudio.



**Esquema 1.** Reacción general del metil-2-hexinoato con  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

En este trabajo se analizaron y caracterizaron los complejos metálicos sintetizados **15** - **17** por medio de técnicas espectroscópicas como: Resonancia Magnética Nuclear en una y dos dimensiones y espectroscopia en el infrarrojo (IR).

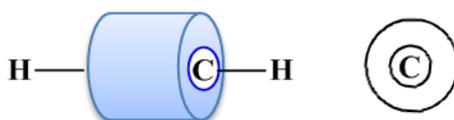
## 2. GENERALIDADES.

### 2.1 Características de los alquinos.

El miembro más pequeño de la familia de los alquinos es el acetileno ( $C_2H_2$ ), estos compuestos tienen una proporción aún menor que los alquenos, por lo que presentan un grado mayor de insaturación. El triple enlace  $C \equiv C$  es la característica distintiva de la estructura de los alquinos. El triple enlace  $C \equiv C$  está constituido, por un enlace  $\sigma$  fuerte y dos enlaces  $\pi$  más débiles.

Para que el acetileno pueda formar enlaces con dos átomos adicionales, el carbono primero utiliza dos orbitales híbridos equivalentes: orbitales  $sp$  que resultan de la combinación de un orbital  $s$  y otro  $p$ . Estos orbitales  $sp$  se encuentran en línea recta formando un ángulo de  $180^\circ$  pasando por el centro del núcleo del átomo de carbono.

Sin embargo la molécula no se encuentra del todo completa debido a que aún cuenta cada átomo de carbono con dos orbitales  $p$ . El solapamiento de los orbitales  $p$  de un carbono con el del otro permite el apareamiento de los electrones que se encuentran en dichos orbitales permitiendo la formación de dos enlaces  $\pi$ . Por lo tanto el triple enlace carbono-carbono se encuentra formado por un enlace  $\sigma$  fuerte y dos enlaces  $\pi$  débiles, este es más fuerte que un enlace doble o un enlace carbono-carbono simple y por ende es más corto (Figura 1).



**Figura 1.** Molécula de acetileno: triple enlace carbono-carbono. La nube  $\pi$  formando una envoltura cilíndrica.

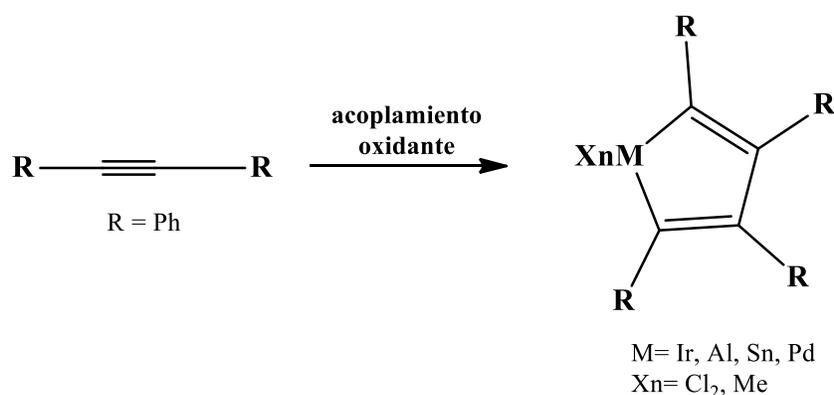
Los alquinos se comportan de forma muy similar a los alquenos estos también presentan reacciones de adición electrófilico, pero al ser más electronegativos tienden a favorecer la retrodonación y formar enlaces más fuertes.

Los alquinos son compuestos de baja polaridad, son insolubles en agua pero bastante solubles en solventes orgánicos como éter, benceno y tetracloruro de carbono. Son más densos que el agua así que, su punto de ebullición será más alto dependiendo del número de carbonos

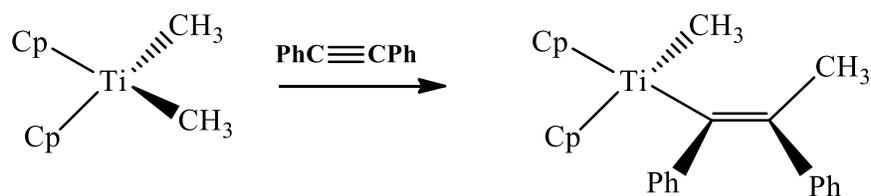
que se encuentre formando a la cadena del alquino o de sus respectivas ramificaciones que se encuentren en la estructura.<sup>[1]</sup>

## 2.2 Reactividad de alquinos frente a metales de transición.

La química organometálica que presentan los alquinos es muy cuantiosa, debido a que estos participan en reacciones de adición oxidante, de acoplamiento oxidante, de inserción y de metátesis (Esquema 2 y 3). Ya que se pueden llevarse a cabo reacciones estequiométricas o catalíticas intra o intermoleculares de alquino terminales o intermedios.

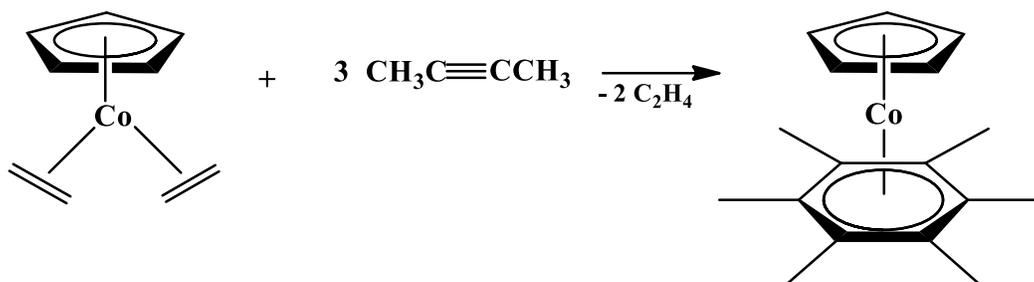


**Esquema 2.** Reacción de acoplamiento oxidante.<sup>[2]</sup>



**Esquema 3.** Inserción en enlaces M-R.<sup>[3a, 3b]</sup>

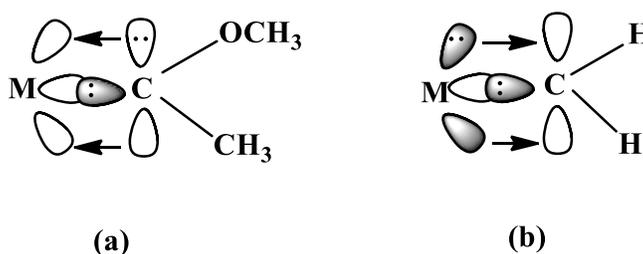
Los alquinos se dimerizan, trimerizan y tetramerizan frente a complejos metálicos en los cuales el centro metálico es un metal de transición, se han desarrollado reacciones catalíticas clásicas en las que se puede observar ciclación de alquinos como se observa en el esquema 4.<sup>[2]</sup>



**Esquema 4.** Trimerización de alquinos.

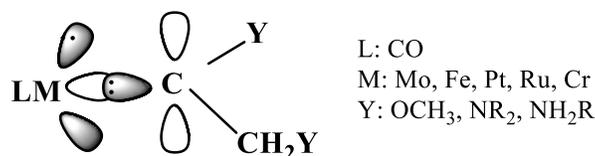
### 2.3 Carbenos metálicos.

Otros complejos metálicos importantes que podemos encontrar son los carbenos. Se conocen dos tipos de carbenos metálicos: los de tipo Fischer y los de tipo Schrock, en donde cada uno de ellos tiene unido al carbono carbénico diferentes grupos sustituyentes entre sí (Figura 2).<sup>[3a, 3c, 3d]</sup>



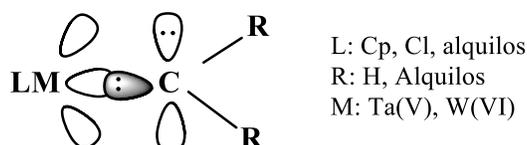
**Figura 2.** (a) carbeno de tipo Schrock. (b) carbeno de tipo Fischer. La parte sombreado representan orbitales ocupados.

Los carbenos de tipo Fischer son complejos metálicos los cuales tiene bajo estado de oxidación y se forman con metales de transición situados a la derecha de la tabla periódica, dichos metales están unidos a ligantes (L) aceptores  $\pi$  y sustituyentes (Y) donadores  $\pi$  sobre el carbono del carbeno. Este tipo de carbenos son electrófilos, debido a que se comportan como si tuvieran una carga parcial positiva  $\delta^+$  sobre el átomo de carbono del carbeno (Figura 3).<sup>[3a, 3e]</sup>



**Figura 3.** Estructura de carbeno de Fischer con su carga parcial.

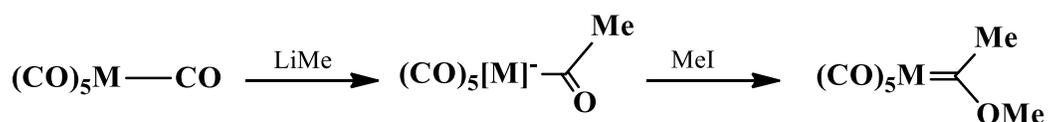
Los carbenos de tipo Schrock son aquellos que se encuentran coordinados a metales con alto estado de oxidación, y por lo general se forman con metales situados a la izquierda de la tabla periódica, tienen unidos ligantes (L) de poco carácter aceptor  $\pi$  y sustituyentes (R) sobre el carbeno con poco carácter donador  $\pi$ . Este tipo de carbenos se comportan como nucleófilos debido a la carga parcial negativa  $\delta^-$  que se encuentra sobre el átomo de carbono del carbeno (Figura 4).<sup>[3a, 3e]</sup>



**Figura 4.** Estructura de carbeno de Schrock con su carga parcial.

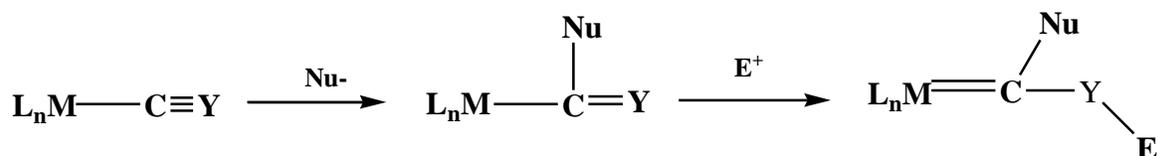
### 2.3.1 Carbenos de tipo Fischer.

Fischer en el año de 1964 logró sintetizar los primeros complejos metálicos de tipo carbeno, los cuales se obtuvieron a partir del ataque de un reactivo alquil litio a un carbonilo metálico con una posterior metilación del producto resultante (Esquema 5).<sup>[3a, 3f]</sup>



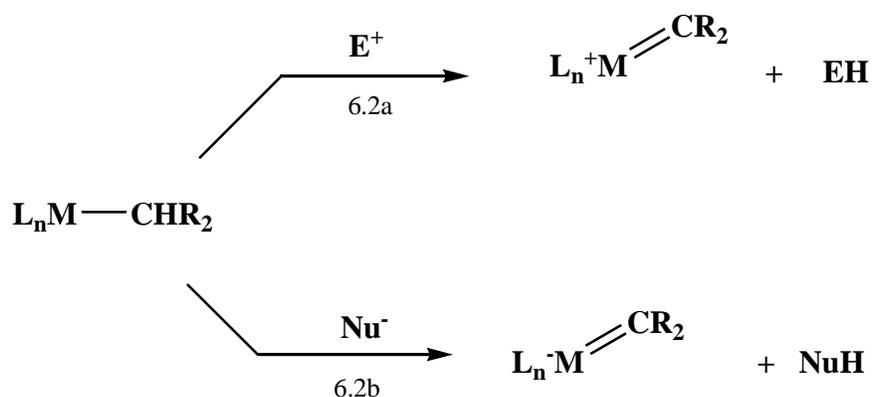
**Esquema 5.** Reacción de Fischer.

Las principales vías de obtención de carbenos de tipo Fischer se muestran a continuación. La formación de los carbenos de tipo Fischer a partir de un complejo de acilo o una especie similar la cual se hace reaccionar con un electrófilo (Esquema 6).<sup>[3a]</sup>



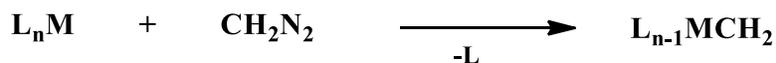
**Esquema 6.** Principales vías de síntesis de carbenos metálicos.

Otra vía adicional para la generación de carbenos metálicos es la que se muestra en el esquema 6.2 (a, b). En la primera de ellas es a partir de la sustracción de un especie hidruro ( $\text{H}^-$ ) desde la posición  $\alpha$  de un grupo alquilo debido a un electrófilo, por la ruta de reacción 6.2 b, el fragmento  $\text{L}_n\text{M}$  deberá aceptar un par de electrones como resultado de la reacción del complejo organometálico con un nucleófilo.



**Esquema 6.2 a y 6.2 b.** Principales vías de síntesis de carbenos metálicos.

Así mismo se ha demostrado que una fuente adicional de carbenos conocidos es a partir de la utilización de diazo compuestos (Esquema 6.3). Sin embargo para que esta síntesis se lleve a cabo es necesario que el complejo metálico de partida deba tener un arreglo de menos de 18 electrones o que pierda un ligante durante el proceso.



**Esquema 6.3.** Fuente adicional para la generación de carbenos metálicos.

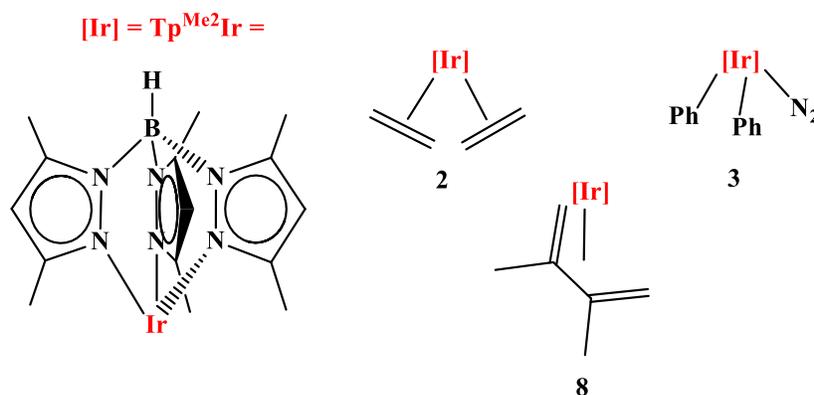
La caracterización de especies carbénicas presentan señales en Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  entre 200-400 ppm, debido al poco apantallamiento que presenta el carbono carbénico frente al centro metálico o bien se considera la baja probabilidad de estados electrónicos excitados de baja energía en el complejo. Por otro lado la espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$ , de un hidrógeno carbénico se observan desplazamientos químicos en el rango entre 10-20 ppm.<sup>[3a]</sup>

### 3. ANTECEDENTES.

En años recientes la utilización de los complejos de iridio del  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  (hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato) en reacciones de adición con alquinos han sido de gran interés en la química organometálica.<sup>[4]</sup>

Ohmura y colaboradores han reportado la utilización de complejos de iridio como catalizadores para dimerizar alquinos terminales, así mismo la regioselectividad y estéreo selectividad que muestran estos.<sup>[5]</sup>

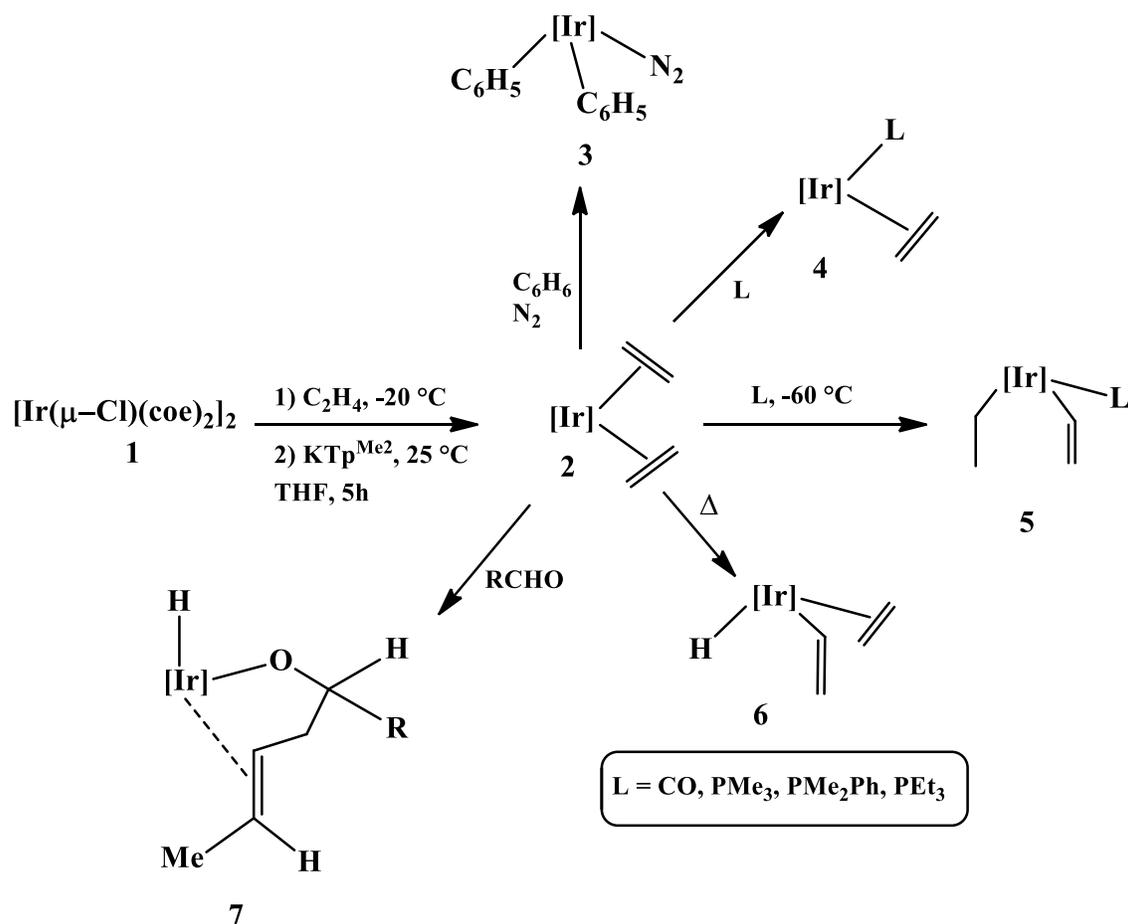
Los alquinos son compuestos comúnmente utilizados para formar enlaces C=C y C-C en reacciones frente a compuestos metálicos, el más utilizado ha sido el DMAD (dimetil acetilendicarboxilato), obteniendo como resultado de reacción iridaciclopentatrienos. La reactividad que presentan los ciclopentatrienos de iridio (III) es muy interesante debido a las instauraciones que presentan en el ciclo. Algunos de los activantes más utilizados son el  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**),  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**) y  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  (**8**) (Figura 5).<sup>[6]</sup>



**Figura 5.** Estructuras de los complejos de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**),  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**) y  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\eta^4\text{-CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$  (**8**).

### 3.1 Los complejos de tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (2).

El complejo olefínico de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (2), puede sintetizarse a partir del dímero de Iridio  $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ , este es un compuesto que presenta gran reactividad frente a diferentes sustratos orgánicos, bases de Lewis (como CO y fosfinas), además sustratos como benceno que es un ligante poco apto para coordinarse al centro metálico produce el complejo de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (3) como se observa en el esquema 7.<sup>[7-10]</sup>



**Esquema 7.** Reactividad del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

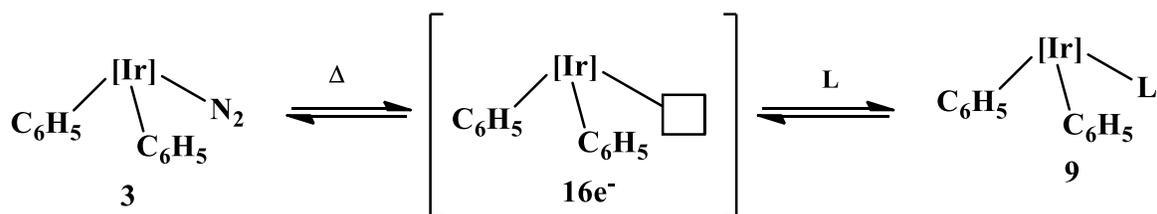
Con base en estos estudios se ha concluido que los complejos de Ir(III) son más estables respecto a los de Ir(I), debido a la presencia del ligante  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  que favorece la geometría

octaédrica en torno al centro metálico, así mismo, su naturaleza como base dura prefiere el estado de oxidación (III).<sup>[11]</sup>

### 3.2 Los complejos de tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$ (**3**).

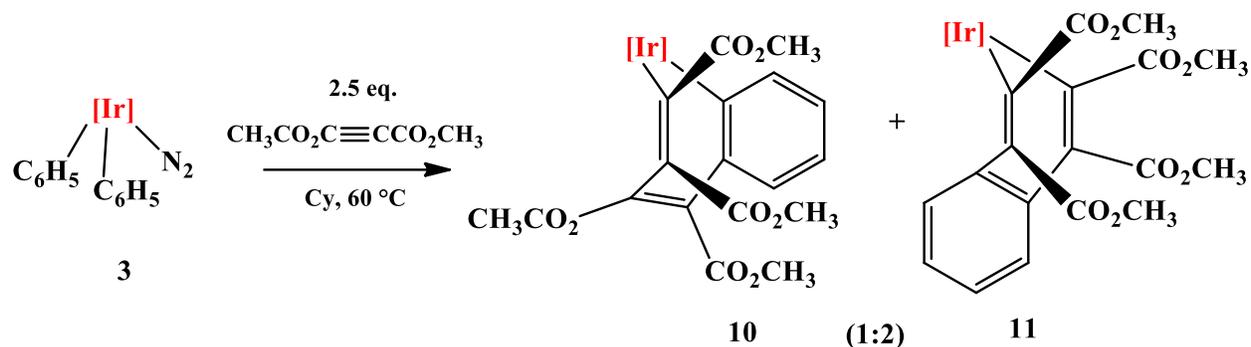
Como se observa en el esquema 7 estos complejos se sintetizan a partir del complejo de bis-etileno disuelto en benceno y en atmosfera de nitrógeno, el complejo de Ir(III)-N<sub>2</sub> resultante  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**) es estable a temperatura ambiente.

La reactividad que presenta el complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**) es muy variada, pueden reaccionar con una gran diversidad de moléculas orgánicas llevando a cabo activaciones C-C y C-H y de esta manera formar diferentes productos de reacción, bajo diferentes condiciones. Estas reacciones se llevan a cabo a través de un intermediario de reacción de 16e<sup>-</sup> que se forma al perder al N<sub>2</sub> de la esfera de coordinación por acción del calentamiento (Esquema 8).<sup>[12, 13]</sup>



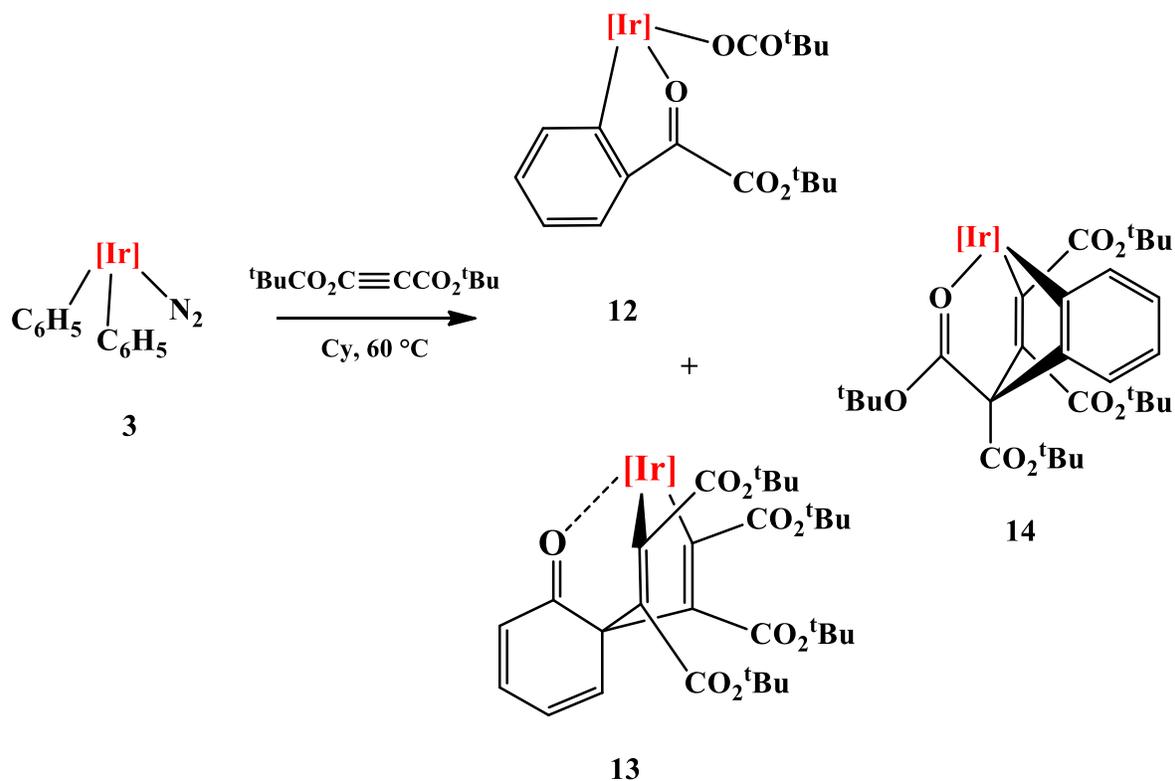
**Esquema 8.** Modelo de intermediario de reacción.

Paneque y colaboradores han sintetizado dos isómeros interesantes de iridocicloheptatrienos, son los complejos **10** y **11**. Estos complejos se obtienen en una proporción 2:1 a partir del tratamiento del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**) con un exceso de DMAD en C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (Esquema 9). En este caso los dos isómeros, el metal presenta estados de oxidación +3.<sup>[4]</sup>



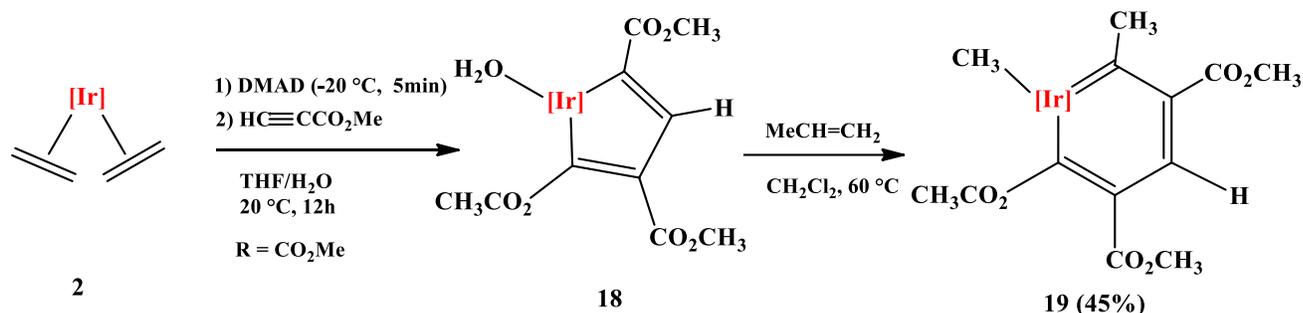
**Esquema 9.** Mecanismo de reacción de ciclotrimerización.

Otra reacción similar sucede cuando el complejo **3** reacciona con tres equivalentes de acetilendicarboxilato de di-*terc*-butilo en ciclohexano generándose tres compuestos organometálicos estables de Ir(III) (Esquema 10).<sup>[14]</sup>



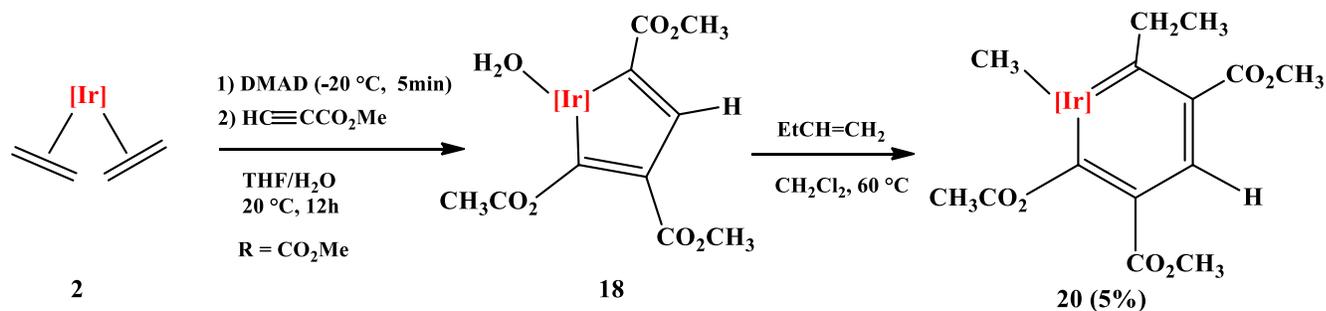
**Esquema 10.** Formación de metalaciclos (activación del DTADC).

Redón-Marquez y colaboradores reportaron <sup>[15]</sup> la formación de los complejos **19** y **20**, estos se sintetizaron a partir del pentalacido **18**. En la esquema 11 se muestra la formación cuantitativa del iridabenceno **19**, este compuesto se purifica en columna de silica gel utilizando como eluyente una mezcla hexano: éter etílico (2:1).



**Esquema 11.** Síntesis del complejo **19**.

Por otro lado en el esquema 12 se muestra la formación del complejo **20** a partir del butileno (EtCH=CH<sub>2</sub>), con un sustituyente etilo en lugar de un sustituyente metilo como se observa en el esquema anterior.



**Esquema 12.** Síntesis del complejo **20**.

Generando especies metalobencénicas de Ir(III) cuyo fragmento carbénico forma parte de la aromaticidad el complejo. Tomando en consideración la metodología reportada se proponen los siguientes objetivos.

#### 4. OBJETIVOS.

##### Objetivo general.

Con base en antecedentes descritos se planteó estudiar las activaciones de enlaces C-H y C-C de alquinos en presencia del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**), en particular se utilizó el metil-2-hexinoato, por ser un compuesto orgánico en cuya estructura se encuentra el triple enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$ , unido en un extremo un grupo carboxilo y en el otro un grupo alquilo, considerando la utilización de benceno y cloruro de metileno como disolventes para llevar a la formación de nuevos metalaciclos de iridio.

##### Objetivos específicos.

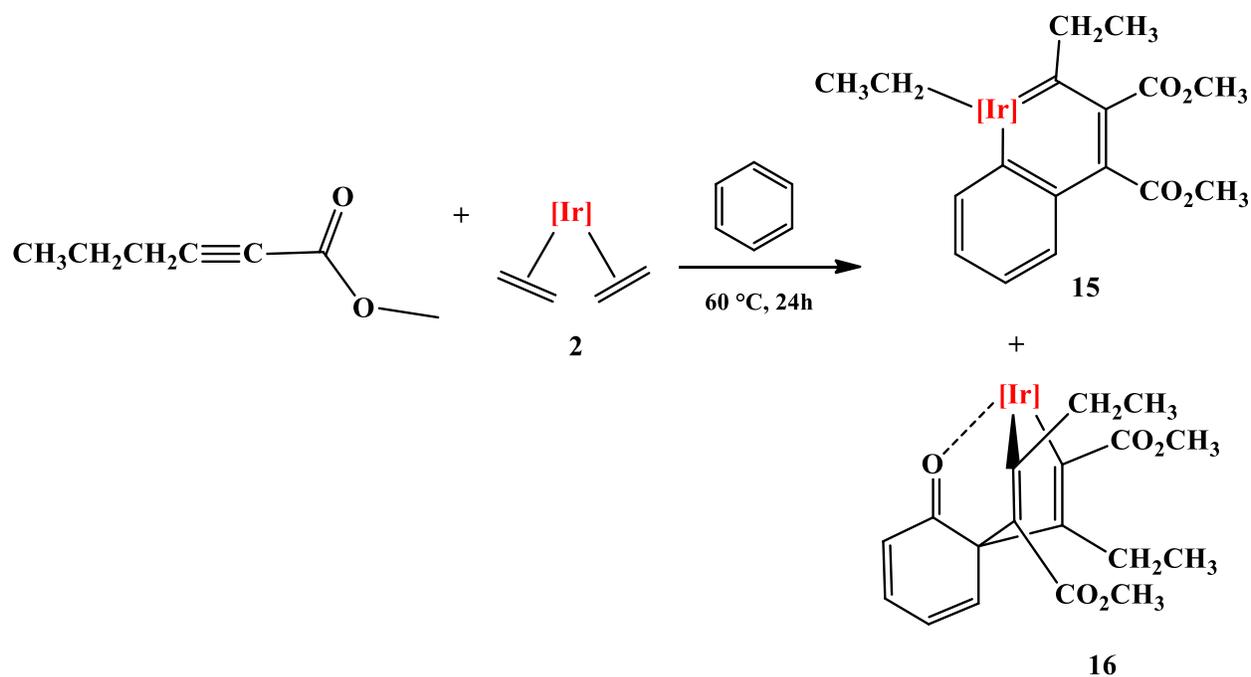
- Estudiar la reacción del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) en presencia de metil-2-hexinoato utilizando como disolvente al  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- Estudiar la reacción del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) en presencia de metil-2-hexinoato utilizando como disolvente  $\text{C}_6\text{H}_6$ .
- Analizar y caracterizar los compuestos obtenidos por medio de técnicas de elucidación estructural tales como: Resonancia Magnética Nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ), espectroscopia en el infrarrojo (IR), para determinar la evidencia de las activaciones C-C y C-H

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

### 5.1 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**2**) con metil-2-hexinoato.

En un matraz Schlenk se mezcló 1 eq. del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) con 2 eq. del metil-2-hexinoato en 2 mL de benceno, se calentó a 60 °C por medio de un baño de aceite durante 24 h, después de lo cual se evaporó el exceso de disolvente bajo presión reducida.

Durante la purificación por cromatografía en placa de silica gel se observa la presencia de al menos tres complejos. Dos de ellos han podido ser caracterizados por métodos espectroscópicos, cuyas estructuras corresponden a los complejos **15** y **16** que se muestran en el esquema 13, el tercer compuesto aún no se ha podido caracterizar debido a que presenta impurezas.



**Esquema 13.** Reacción del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) con metil-2-hexinoato.

La purificación de **15** y **16** se llevaron a cabo mediante cromatografía de silica-gel en una mezcla de hexano/éter etílico (80:20). Los datos espectroscópicos obtenidos para los complejos, incluyen espectroscopias de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , además de los diagramas de correlaciones HSQC y HMBC e infrarrojo (IR).

## 5.2 Complejo [Ir](=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-( $\eta^1$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)) (15).

Con los datos proporcionados por RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, y los diagramas de correlaciones HSQC y HMBC se propone la siguiente estructura para el complejo **15** y que se muestra en la figura 6.

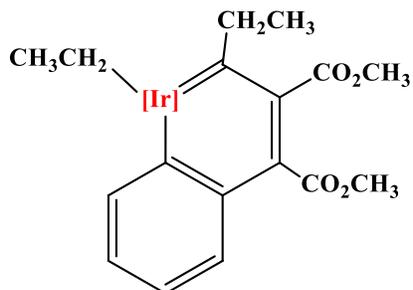


Figura 6. Complejo **15**.

### 5.2.1 Caracterización espectroscópica por RMN <sup>1</sup>H del complejo [Ir](=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-( $\eta^1$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)) (15).

El espectro de RMN <sup>1</sup>H a 500 MHz de **15** (Figura 7) aparecen a frecuencias altas, tres señales correspondientes a los protones del anillo aromático, una señal doble que se asignó a H-5 en 7.39 ppm con una (<sup>3</sup>J = 7.9 Hz), una señal doble en 6.76 ppm que integro para dos protones y una señal triple en 6.66 ppm que se asignó a H-7 y H-8 con <sup>3</sup>J = 7.0 y 3.8 Hz; respectivamente. Las señales de los grupos C-H de los tres anillos de pirazol del ligante Tp<sup>Me2</sup> se observaron en 5.83, 5.72, 5.55 ppm respectivamente, estas concuerdan con desplazamientos típicos para CH<sub>pz</sub> de los complejos de Ir(III) e Ir(I), anteriormente reportados.<sup>[16]</sup>

A frecuencias bajas se mostraron dos señales simples correspondientes a los metilos de los grupos carboxilato en (3.79 y 3.1 ppm). Las señales características para los CH<sub>3</sub> de los anillos de pirazol se observaron en 2.41, 2.39, 2.07, 1.90, 1.40 ppm con intensidades (2:1:1:1:1) respectivamente. Por último a frecuencias bajas entre 2.67-2.55 ppm se observaron los protones correspondientes al (CH<sub>2</sub>-12), y la señal triple en 0.65 ppm se corresponde al (CH<sub>3</sub>-13), cabe mencionar que estas señales provienen del etilo que se encuentra sobre el átomo de carbono carbénico. Respecto al etilo que se encuentra coordinado al centro metálico, los protones correspondiente al (CH<sub>2</sub>-10) se observaron en 1.31 ppm y el (CH<sub>3</sub>-13) se mostraron en 1.02 ppm.

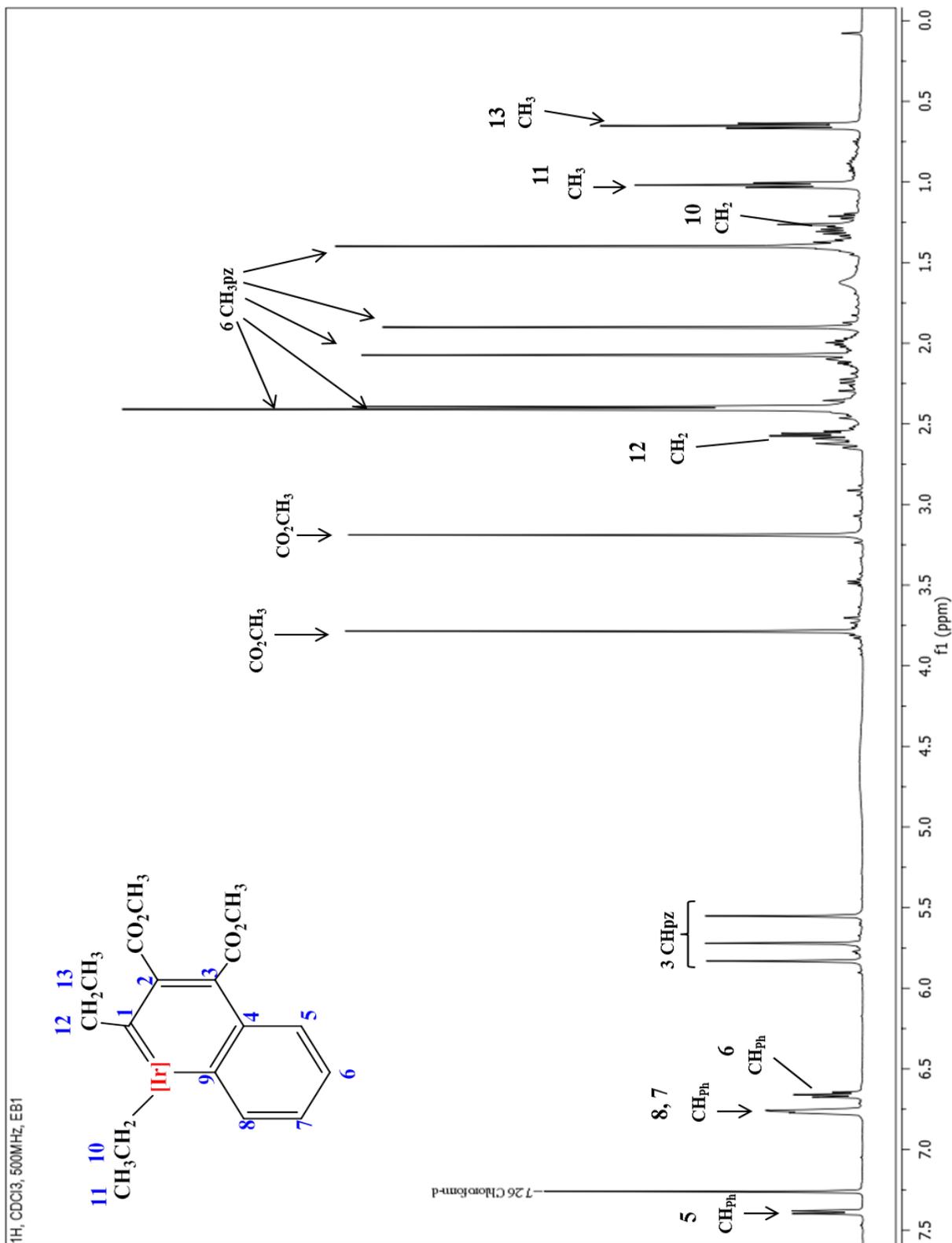


Figura 7. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H del complejo **15** (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz).

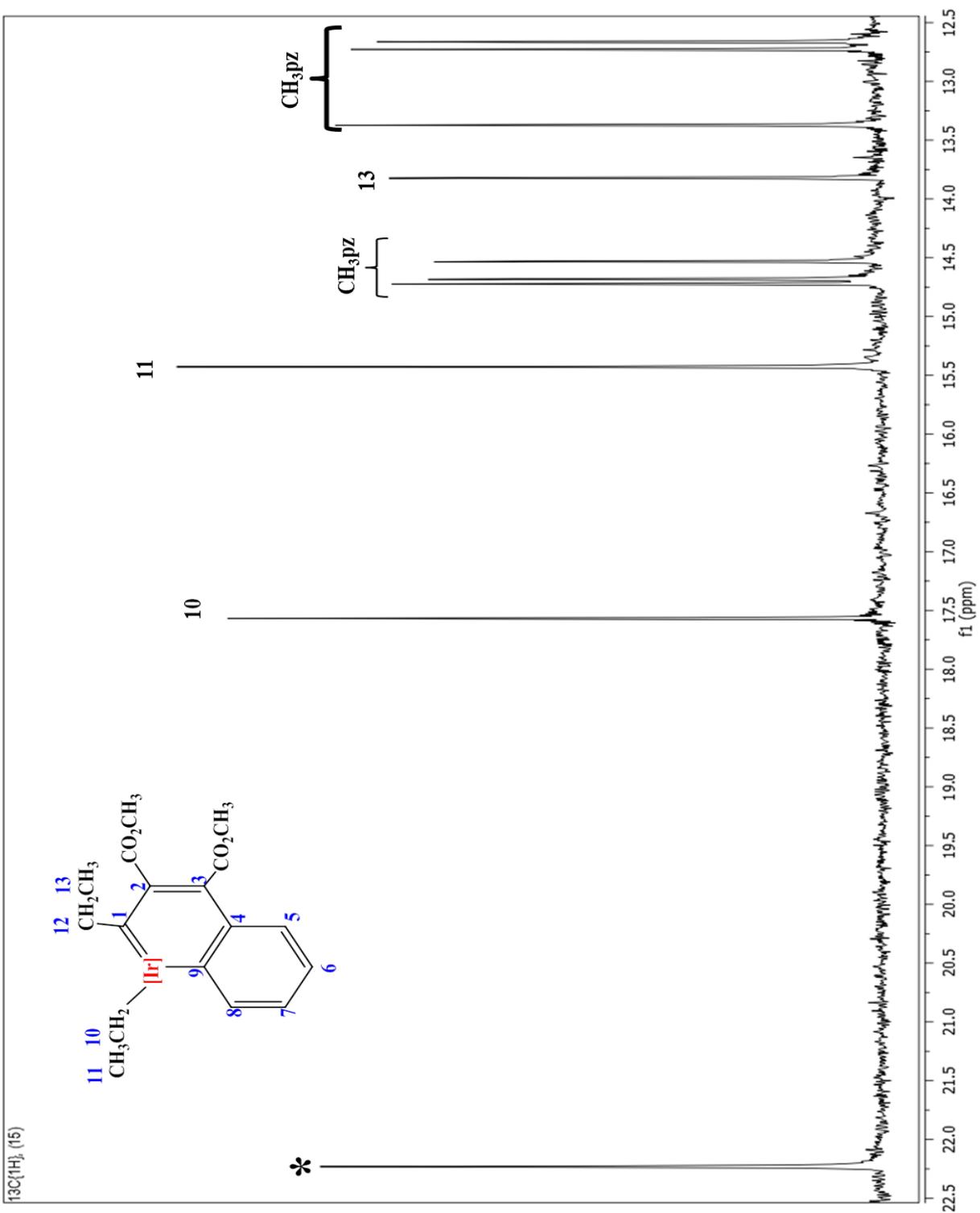
### 5.2.2 Caracterización espectroscópica por RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y diagramas de correlaciones HSQC y HMBC del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-o\text{-C}_6\text{H}_4\text{-})(\eta^1\text{-CH}_2\text{CH}_3)$ (15).

A partir del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  fue posible asignar las señales correspondientes de RMN de  $^{13}\text{C}$  (Figura 8 y 9), con ayuda de los diagramas de correlación HSQC y HMBC (Figura 10, 11 y 12). En 232.2 ppm se observó la señal inequívoca característica para una especie carbónica ( $\text{Ir}=\text{C}$ ). En 176.6 y 169.8 ppm se observaron las señales correspondientes a los dos grupos  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  del metalociclo ya que mostraron una correlación a tres enlaces con las señales en 3.79 y 3.19 ppm. Este complejo conserva el patrón de desplazamientos para el ligante trispirazoliborato, en donde se observaron los carbonos cuaternarios de pirazol ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ) en la región de entre 154.5-150.4 y 143.0-142.8 ppm.

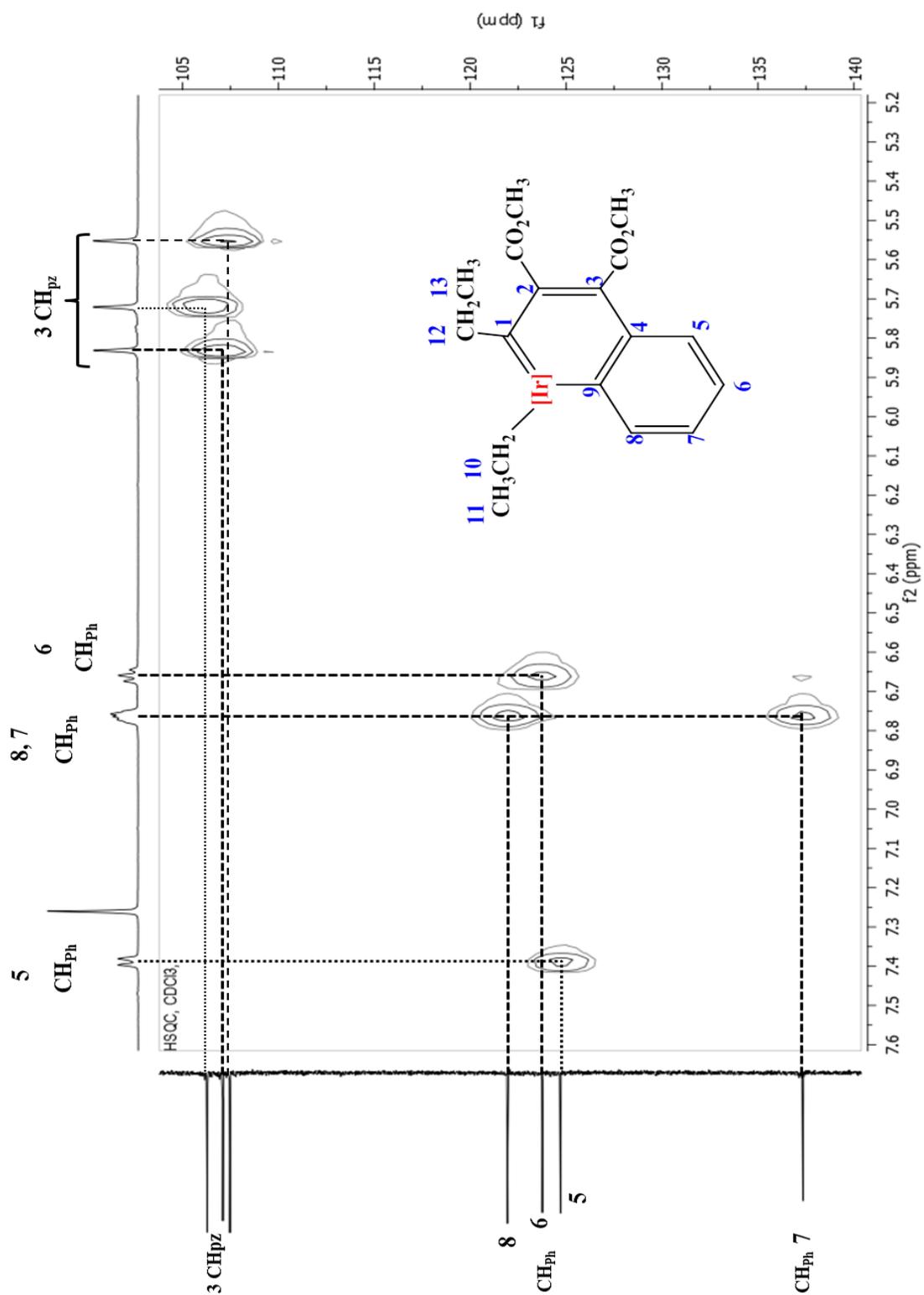
Los  $\text{C}_{\text{qPh}}$  se asignaron a las señales que se muestran en 149.1, 144.9 (C-9, C-4). Los C-H del anillo aromático que se observaron en 137.3, 124.7, 123.8 y 122.0 ppm estos se corresponden a los carbonos: C-7, C-5, C-6 y C-8 ya que mostraron una correlación a tres enlaces con las señales en 7.39, 6.76 y 6.66 ppm (figura 10, 12). Las señales en 63.5 y 63.1 ppm se asignaron a los carbonos cuaternarios del metalociclo asignados como C-3 y C-2.

La asignación inequívoca para los  $\text{CH}_{3\text{pz}}$  se realizaron a partir de las correlaciones a tres enlaces de las señales que se encuentran en 14.72, 14.68, 14.5 13.4, 12.7, 12.66 ppm con las señales en 2.40, 2.07, 1.90 y 1.40 ppm y las señales en 5.83, 5.72 y 5.55 ppm correspondientes a los C-H de los anillos de pirazol (figura 11). La señal en 43.3 ppm se asignó al ( $\text{CH}_2$ -12) y en 13.8 ppm observamos una señal correspondiente al ( $\text{CH}_3$ -13) del grupo etilo unido al carbono carbónico. Por último en 15.4 ppm se observa ( $\text{CH}_3$ -11), en 17.6 ppm se observa ( $\text{CH}_2$ -10), correspondiente al segundo grupo etilo coordinado  $\eta^1$  al centro metálico (Figura 9). Cabe mencionar que el espectro muestra dos señales que asignamos al disolvente de cristalización (éter etílico).

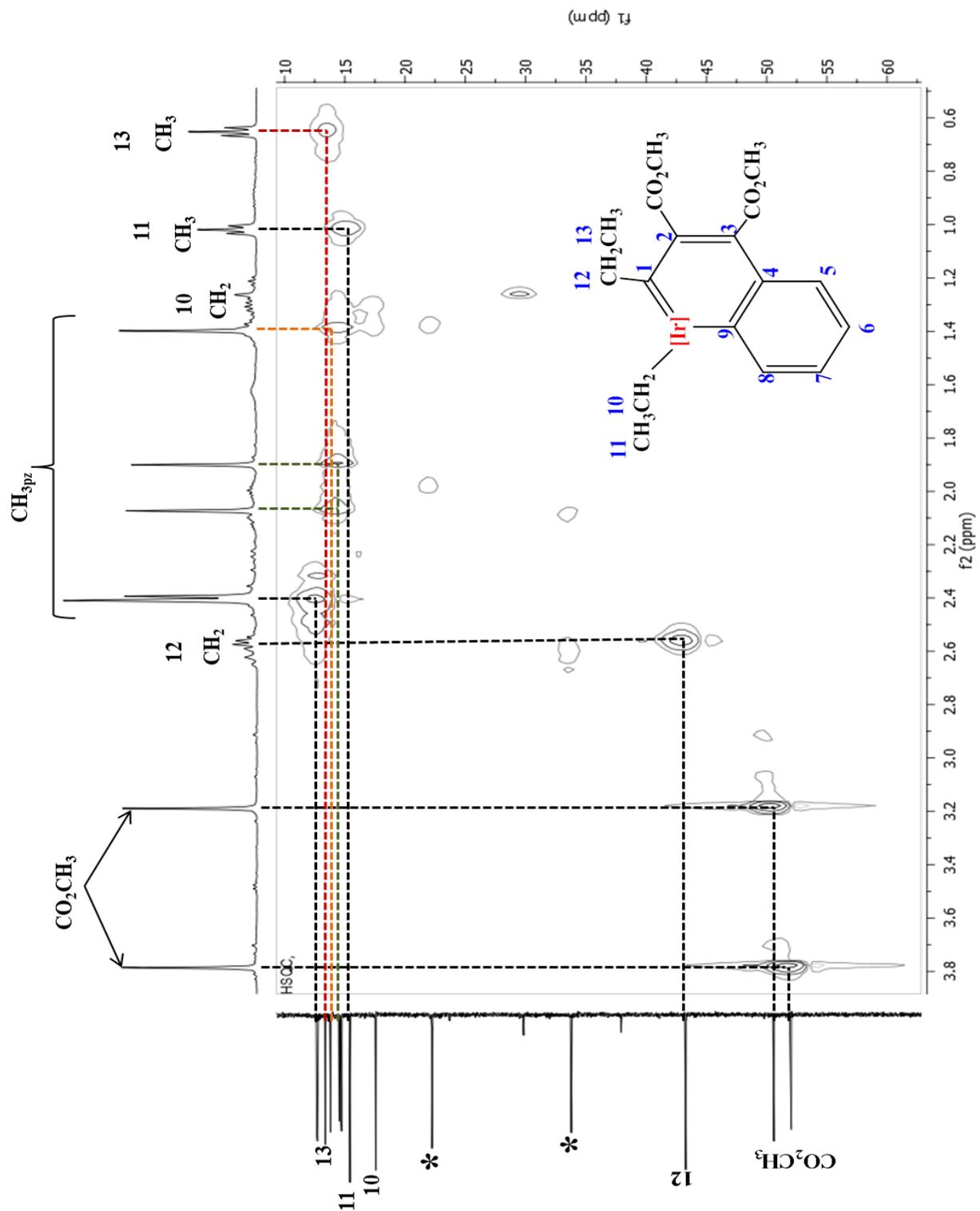




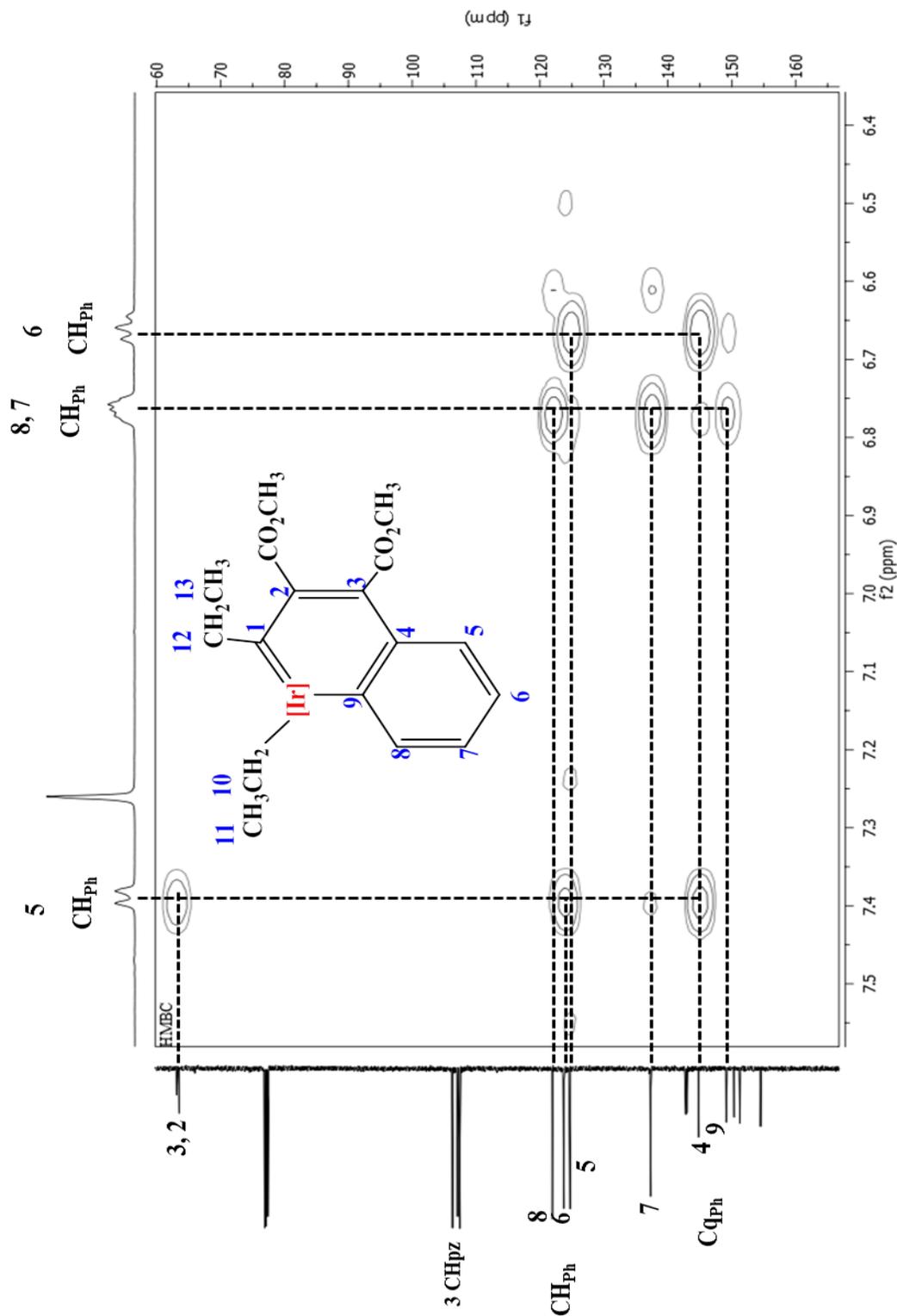
**Figura 9.** Ampliación del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la región alifática del complejo **15** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $126\text{ MHz}$ ).



**Figura 10.** Ampliación del espectro HSQC de la región aromática del complejo **15** ( $\text{CDCl}_3$ , 25  $^\circ\text{C}$ , 400 MHz).



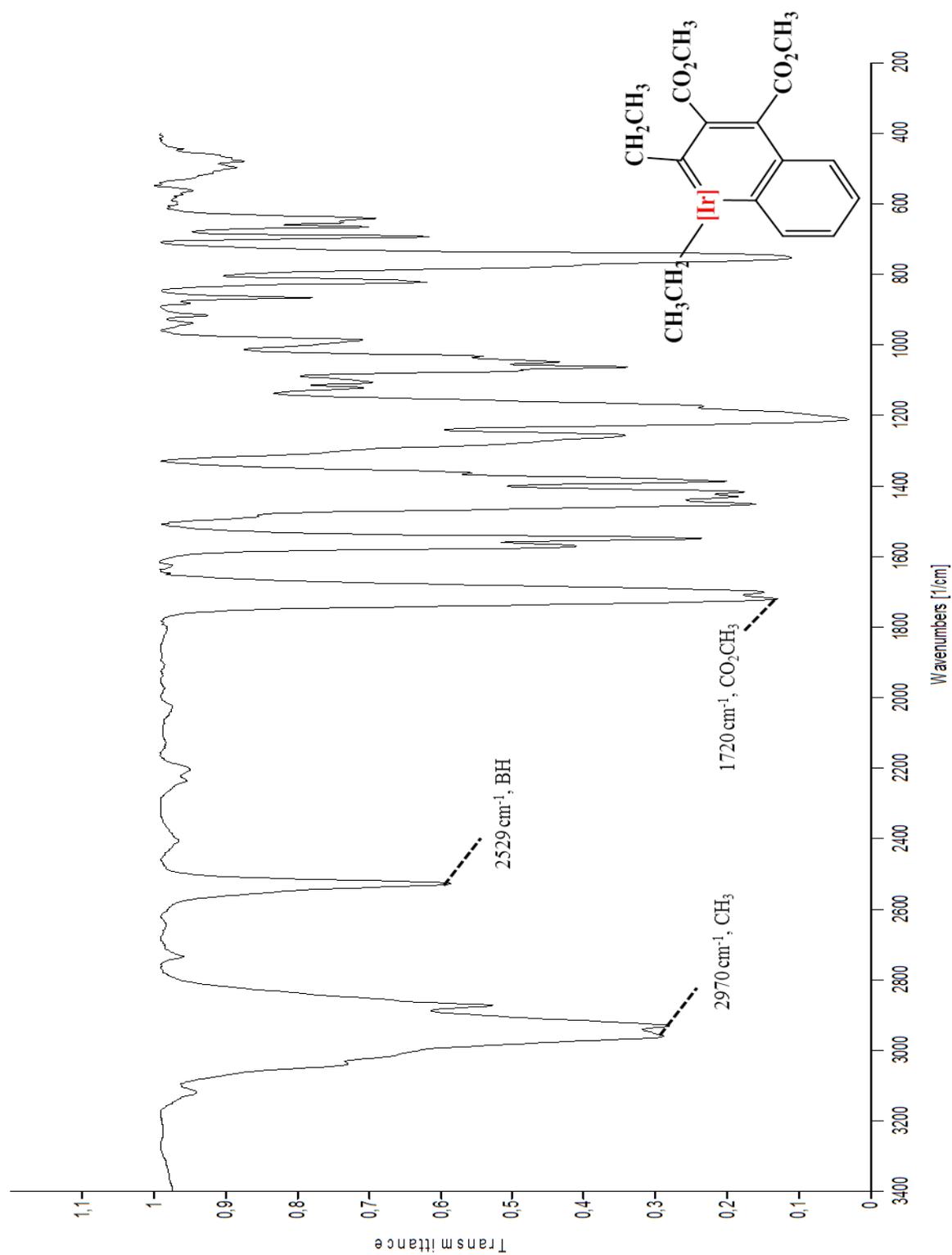
**Figura 11.** Ampliación del espectro de RMN de HSQC en la región alifática del complejo **15** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).



**Figura 12.** Ampliación del espectro de RMN de HMBC en la región aromática del complejo **15** (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz).

### 5.2.3 Caracterización espectroscópica en el IR del complejo [Ir](=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(η<sup>1</sup>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)) (15).

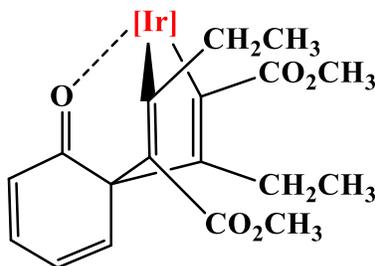
El espectro de IR del complejo **15** (figura 13), mostró en 2970 cm<sup>-1</sup> las bandas características para los grupos CH<sub>3</sub> de los grupos carboxilato y los metilos de los anillos de pirazol, otra banda importante es la correspondiente al grupo B-H que se observó en 2529 cm<sup>-1</sup>. En la región de los armónicos no observamos bandas definidas, lo cual no proporciona una clara información sobre la di-sustitución del anillo aromático. Otro grupo funcional que podemos verificar son los dos grupos carboxilato y que se observaron en 1720 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 13.** Espectro en el IR para el complejo 15.

## 5.2 Complejo [Ir](( $\eta^1$ -hexaciclo-2,4-dienona)-6-((C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>-) (16).

En la figura 14 se muestra la estructura propuesta para el complejo **16**, a continuación se describe a detalle su asignación por medio de las técnicas espectroscópicas anteriormente mencionadas.



**Figura 14.** Complejo **16**.

### 5.2.1 Caracterización espectroscópica por RMN <sup>1</sup>H del complejo [Ir](( $\eta^1$ -hexaciclo-2,4-dienona)-6-((C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>-) (16).

En el espectro de <sup>1</sup>H a 400 MHz (Figura 15) para el complejo **16**, podemos observar a frecuencias bajas dos tripletes en 0.78 y 0.55 ppm que se corresponden a los CH<sub>3</sub> de los grupos etilo del metalacilo, los grupos metileno (CH<sub>2</sub>) se presentan como señales múltiples entre 2.18 a 2.12 y 1.17 a 1.11 ppm respectivamente. La diferencia de desplazamiento químico que existe entre los grupos etilo se debe al ambiente químico que poseen uno de ellos al estar más cerca del centro metálico.

Las señales correspondientes a los CH<sub>3pz</sub> se observaron en 2.46, 2.39, 2.37, 1.89, 1.73 y 1.67 ppm respectivamente. Los C-H de pirazol se observaron en 5.74, 5.69 y 5.68 ppm con intensidad (1:1:1). Las señales de la cetona insaturada se observaron: A frecuencias altas en 7.32 ppm se mostró una señal doble con una <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = de 9.8 Hz, asignado al CH<sub>CO-2</sub>; mientras que la señal doble de dobles en 6.94 ppm se asignó al CH<sub>RC=O-3</sub>, los dos C-H restantes se observaron en 6.50 y 6.31 ppm etiquetados como CH<sub>RC=O-4</sub> y CH<sub>RC=O-5</sub>. Por último los CH<sub>3</sub> de los grupos carboxilato se observaron en 3.64 y 3.11 ppm respectivamente.

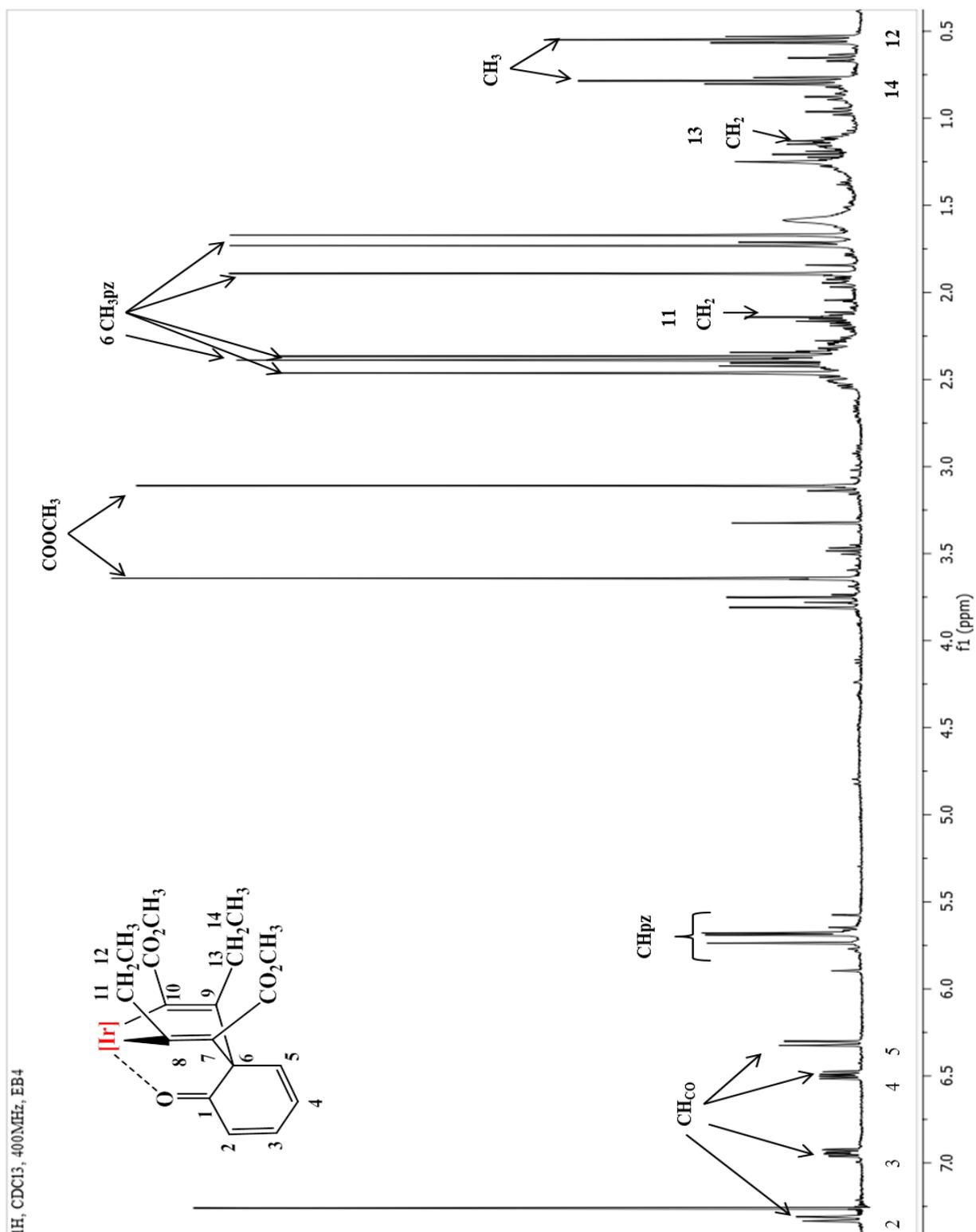


Figura 15. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del complejo **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).

### 5.2.2 Caracterización espectroscópica por RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , y los diagramas de correlaciones HSQC y HMBC del complejo $[\text{Ir}](\eta^1\text{-hexaciclo-2,4-dienona})\text{-6-}((\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3 \text{ ó } \text{CO}_2\text{CH}_3))_2\text{-})$ (16).

En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 16 y 17) se observa una señal en 210.5 ppm la cual se asigna CO de la cetona  $\alpha$ - $\gamma$  insaturada, mientras que en 146.9, 143.6, 121.1 ppm se mostraron los C-H del sistema insaturado C-2, C-3, C-4 y C-5. Las señales para los carbonos cuaternarios del metalaciclo se encontraron en 164.2 ppm ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-8}$ ) y 117.5 ppm ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-7}$ ), por último los carbonos cuaternarios ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-9}$ ,  $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-10}$ ) se mostraron en 135.8 y 134.8 ppm

El carbono cuaternario del metalaciclo con el anillo fusionado de la cetona  $\alpha$ - $\gamma$  insaturada se desplaza en 69.9 ppm (C-6). Por último las señales para los carbonos cuaternarios de los anillos de pirazol se observan en 152.8, 151.3, 150.5, 143.6, 143.2, 142.4 ppm; los  $\text{CH}_{\text{pz}}$  se encuentran en 106.5 y 106.2 ppm; mientras que los  $\text{CH}_{3\text{pz}}$  se muestran a frecuencias bajas en 16.0, 13.5, 13.3, 13.1, 12.7 y 12.6 ppm respectivamente (Figura 18).

En la figura 19 podemos observar las correlaciones de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a partir del espectro HSQC. Los protones CH de la cetona  $\alpha$ - $\gamma$  insaturada en 7.32 ppm en donde se observa una correlación a un enlace con la señal de carbono en 146.9 ppm asignándose como C-2 y la señal en 6.94 ppm se correlaciona con su carbono en 143.6 ppm se etiqueta como C-3, otra señal que se puede definir es la que se correlaciona en 6.50 ppm con la de  $^{13}\text{C}$  en 121.1 ppm correspondiente al C-4, por último una señal en 6.31 ppm se observa una correlación con su carbono en 121.1 ppm y que se etiqueta como C-5.

En la figura 20 se observan la ampliación de las correlaciones de los  $\text{CH}_{3\text{pz}}$  a frecuencias bajas tanto para el espectro de  $^1\text{H}$  como en el de  $^{13}\text{C}$ , lo que indica una baja interacción con el centro metálico.

En la figura 21 podemos observar el espectro de correlación HMBC para los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  del metalaciclo.

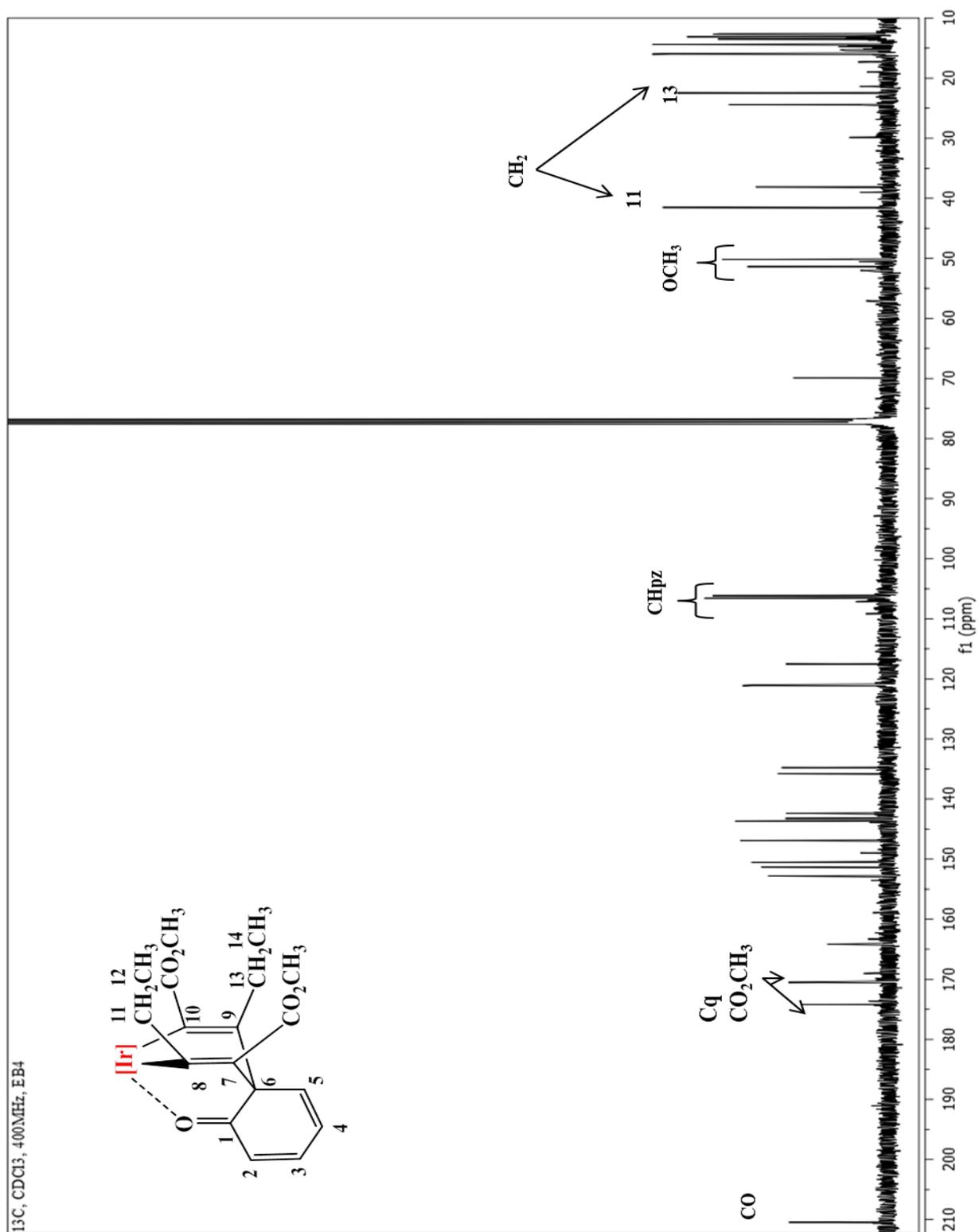
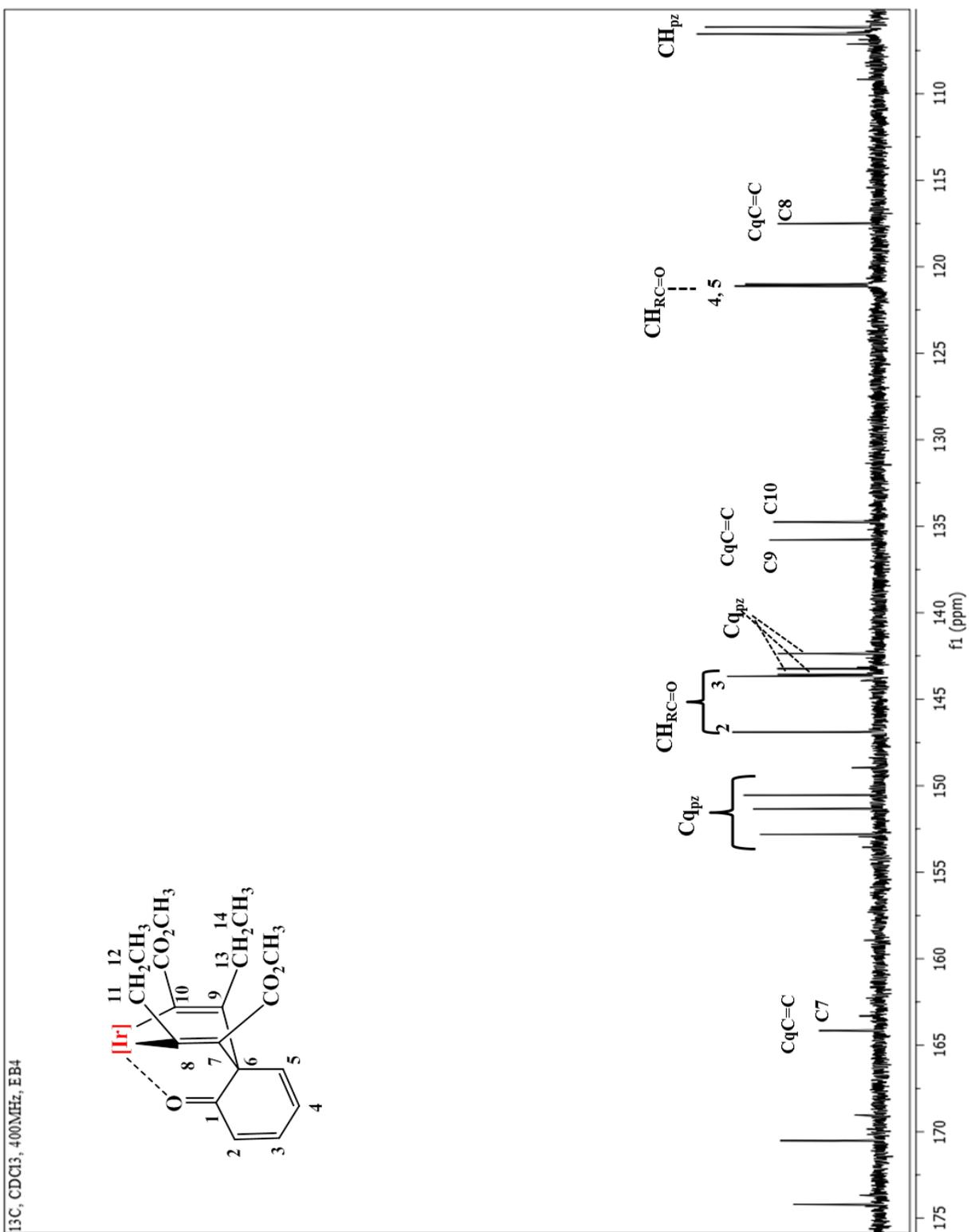
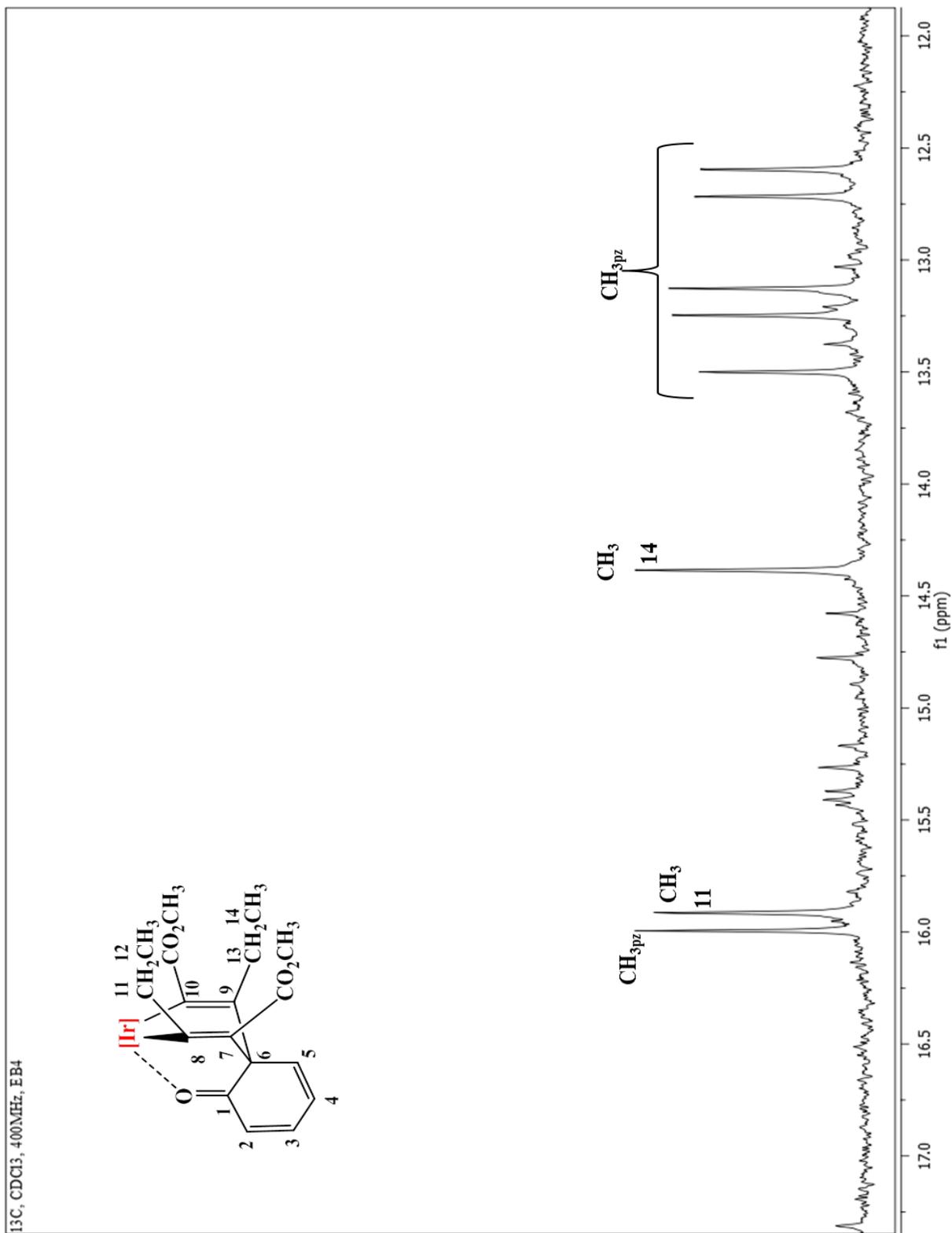


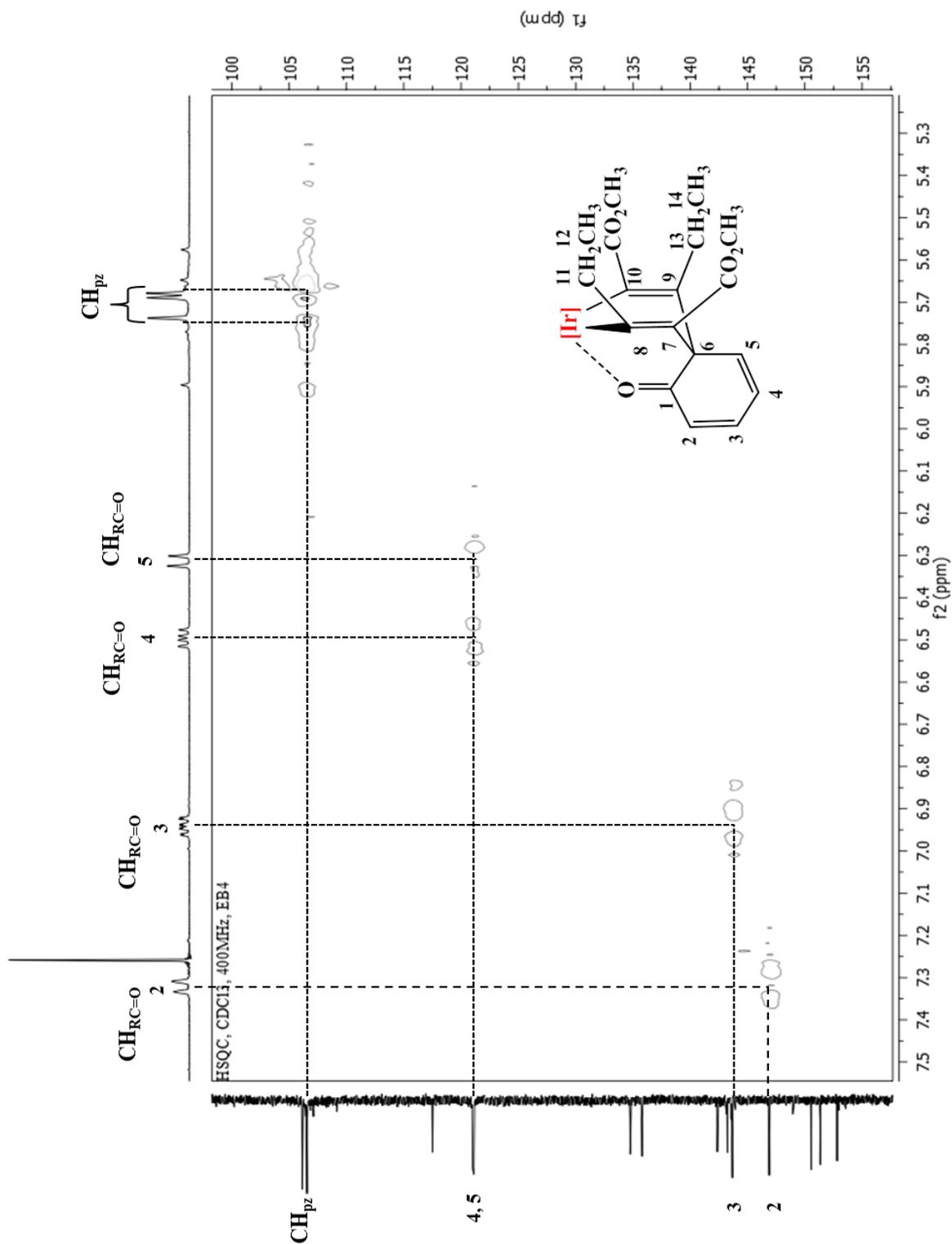
Figura 16. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 101 MHz).



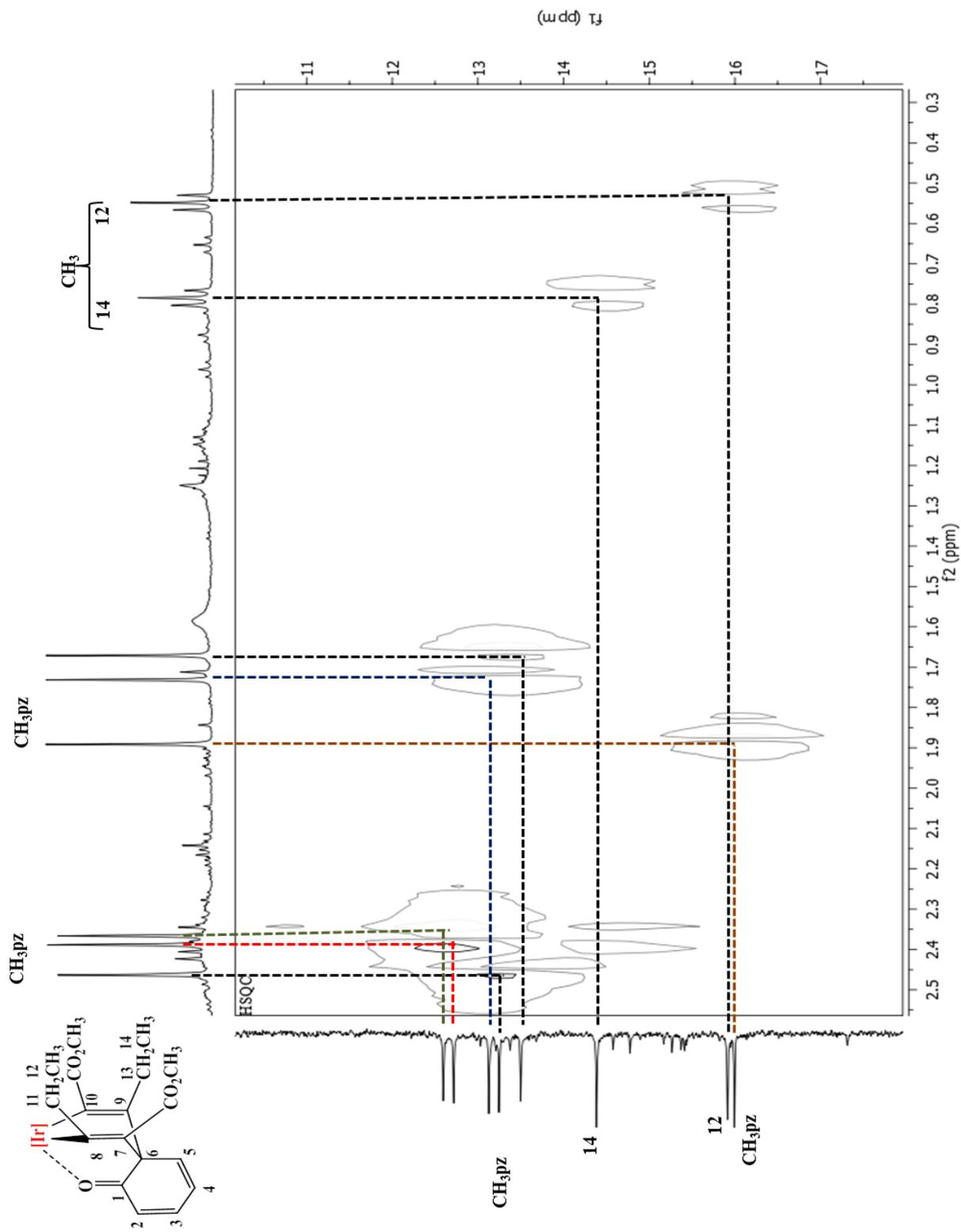
**Figura 17.** Ampliación del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 101 MHz).



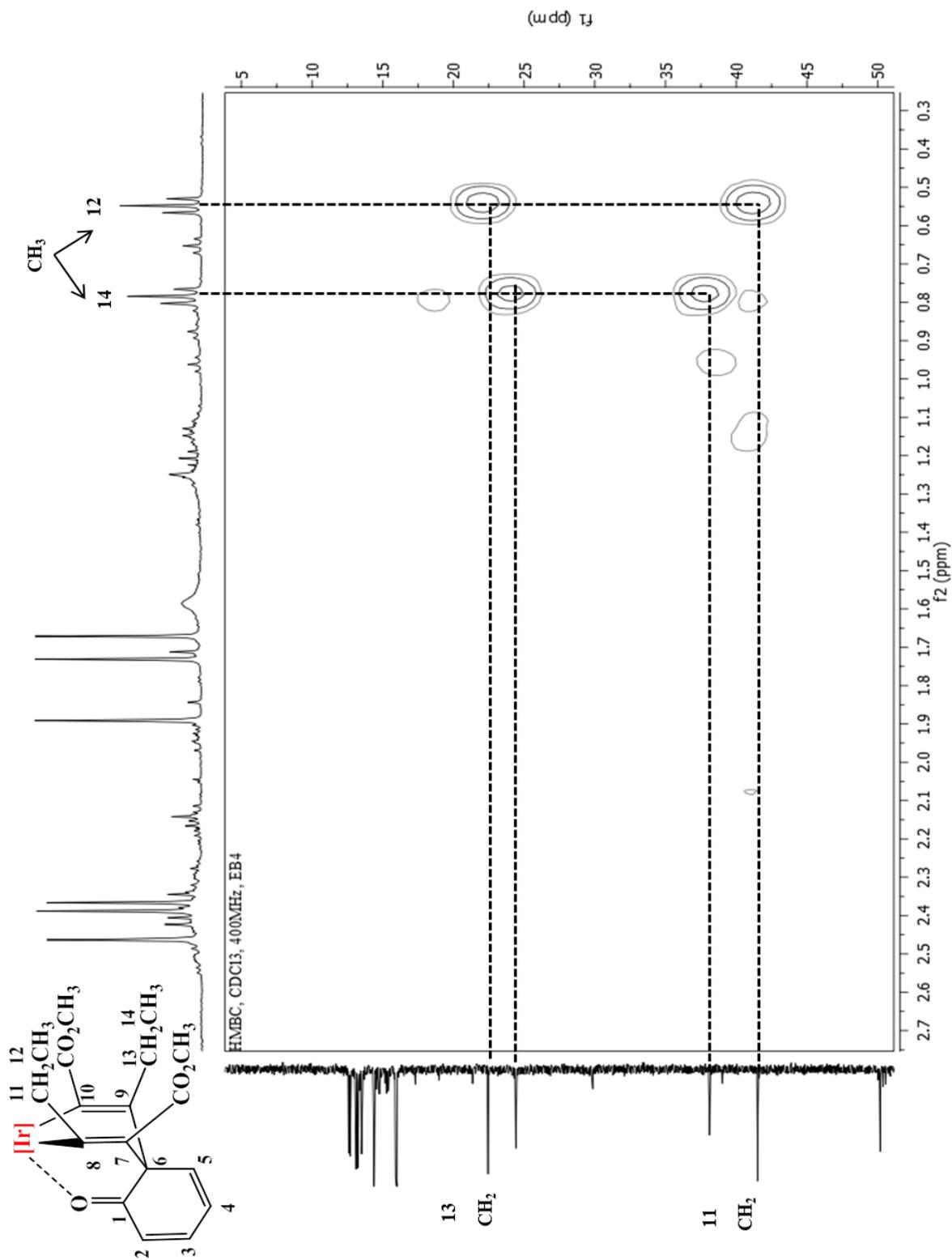
**Figura 18.** Ampliación de espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 101 MHz).



**Figura 19.** Ampliación del espectro HSQC del complejo **16** (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz).



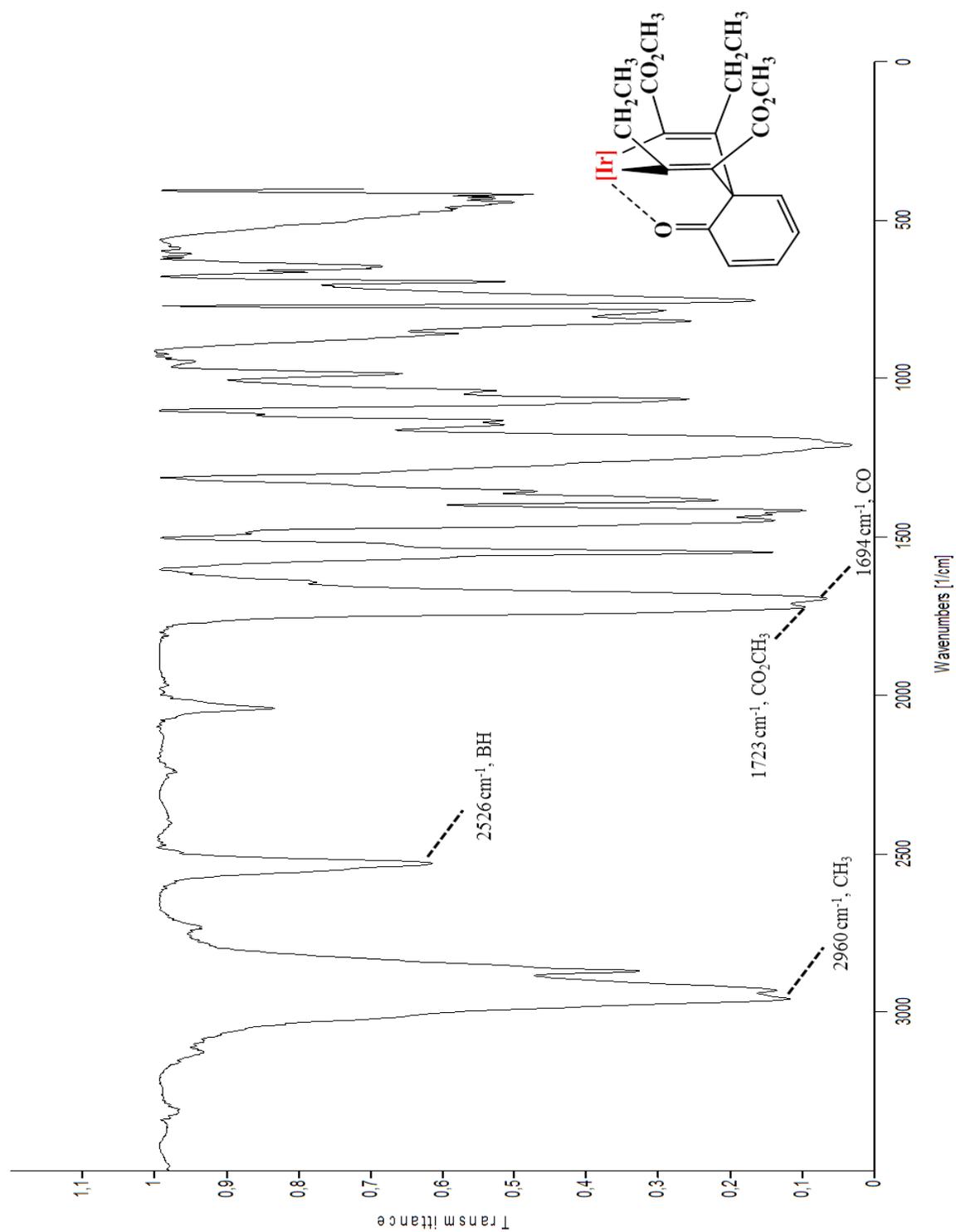
**Figura 20.** Ampliación del espectro HSQC del complejo **16** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 500 MHz).



**Figura 21.** Ampliación del espectro HMBC del complejo **16** (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 500 MHz).

### 5.2.3 Caracterización espectroscópica en el IR del complejo [Ir](( $\eta^1$ -hexaciclo-2,4-dienona)-6-((C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ó CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>-) (16).

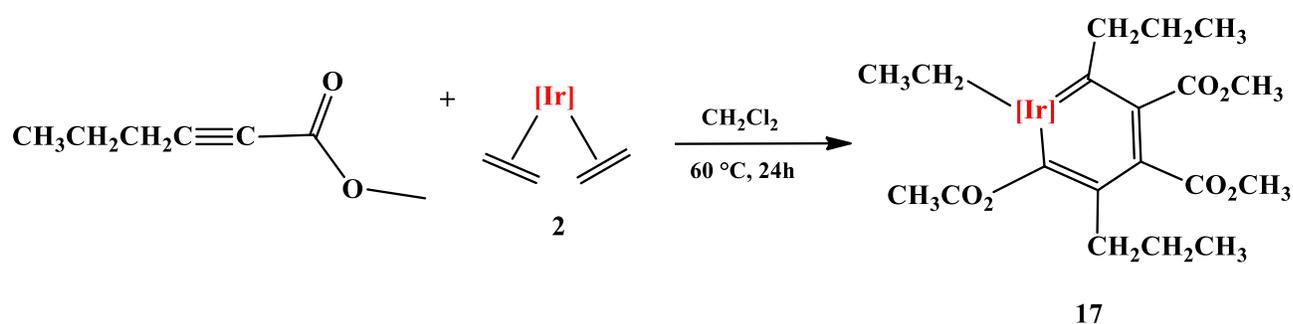
El espectro de IR del complejo **16** (figura 22), mostró en 2960 cm<sup>-1</sup> las bandas características para los grupos CH<sub>3</sub> de los grupos carboxilato y los metilos de los anillos de pirazol, otra banda importante es la correspondiente al grupo B-H que se observo en 2526 cm<sup>-1</sup>. Otros grupos funcionales que podemos observar son las correspondientes al grupo CO de cetona y los grupos carboxilato del metalacilo en 1723 y 1694 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 22.** Espectro en el IR para el complejo 16.

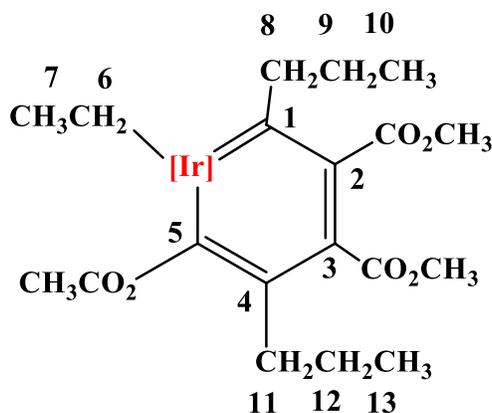
### 5.3 Evidencia espectroscópica del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-)(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ (**17**).

Cuando la reacción se lleva a cabo en un baño de aceite a 60 °C utilizando como disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante un periodo de 24 h, se observó una disolución de color verde oscuro. Mediante la purificación que por cromatografía de sílica gel se aisló un compuesto. Con base a las técnicas de elucidación estructurales tales como RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  se propone una estructura para el complejo **17** y que se muestra en el esquema 14.



**Esquema 14.** Reacción del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) con metil-2-hexinoato.

#### 5.3.1 Caracterización espectroscópica por RMN $^1\text{H}$ del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-)(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ (**17**).



**Figura 23.** Complejo **17**.

Para el complejo **17** en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 24) se observaron las siguientes señales: En 2.46, 2.42, 2.35, 2.14, 1.71 ppm se desplazan las señales correspondientes a los  $\text{CH}_3$  de pirazol. A continuación tres señales simples en 3.81, 3.75, 3.33 ppm correspondientes de los tres grupos  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , otra serie de señales simples en 5.90, 5.65 y 5.58 ppm correspondientes a los  $\text{CH}_{\text{pz}}$ .

A frecuencias bajas se observaron una serie de señales triples que se asignaron a los  $\text{CH}_3$  de los dos grupos propilo en 0.81 y 0.65 ppm etiquetados como  $\text{CH}_3\text{-10}$  y  $\text{CH}_3\text{-13}$ , referente a los metilenos de dichos grupos propilo estos se observaron como señales múltiples con desplazamiento químico de 2.88, 2.76, 2.62 y 1.47 ppm ( $\text{CH}_2\text{-9}$ ,  $\text{CH}_2\text{-8}$ ,  $\text{CH}_2\text{-11}$  y  $\text{CH}_2\text{-12}$ ), dichos sustituyentes se encuentran como parte del metalacido de iridabenceno. En 0.88 ppm se observó una señal múltiple que se asigna al metileno  $\text{CH}_2\text{-6}$  y en 0.96 ppm se asigna al  $\text{CH}_3\text{-7}$  ambos grupos correspondientes al etilo coordinado  $\eta^1$  al centro metálico.

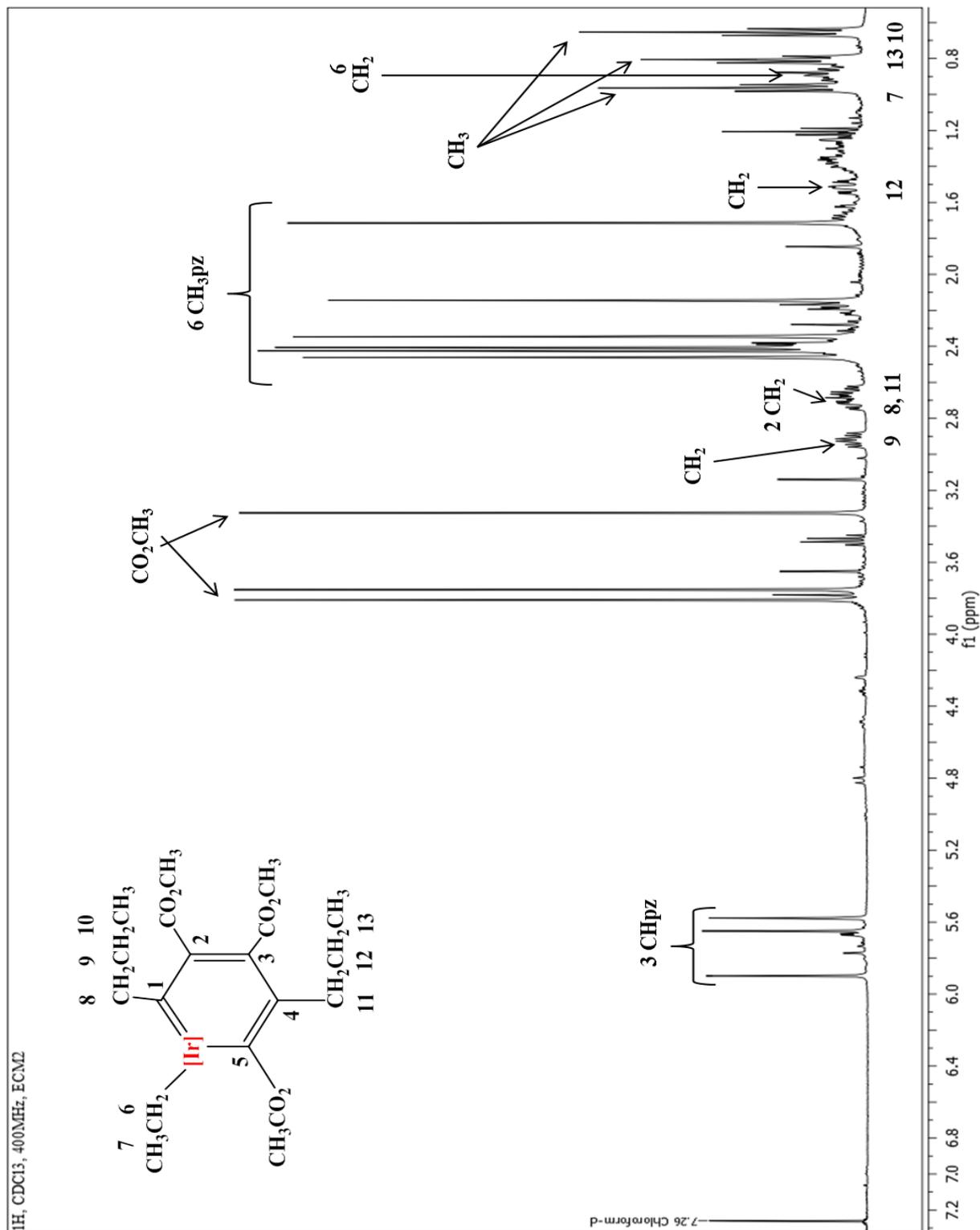


Figura 24. Espectro de <sup>1</sup>H del complejo **17** (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz).

### 5.3.2 Caracterización espectroscópica por RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y los diagramas de correlación HSQC y HMBC del complejo $[\text{Ir}](=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-)(\eta^1\text{-C}_2\text{H}_5)$ (17).

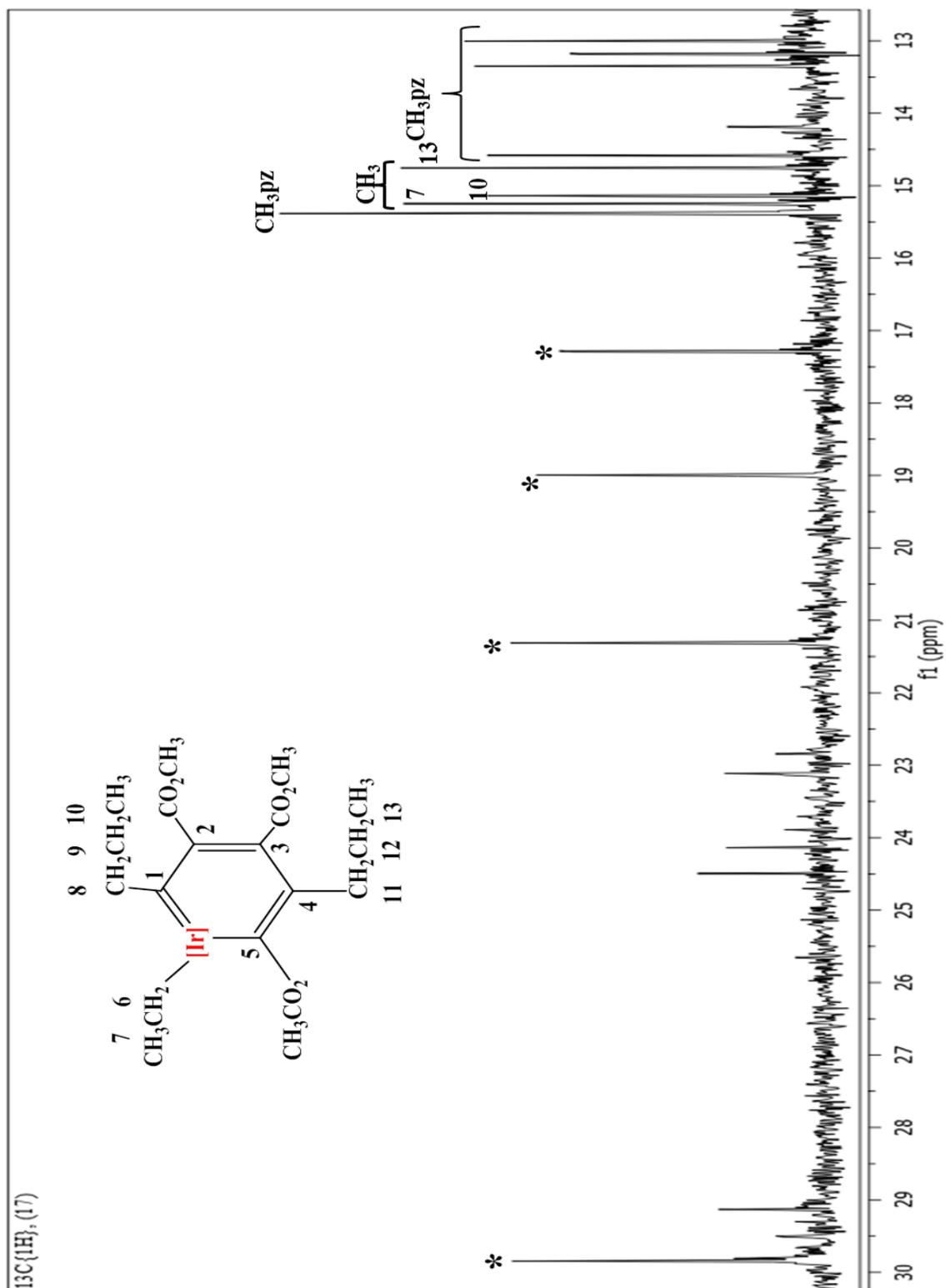
En el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (Figura 25) podemos ver a frecuencias altas la señal para el carbono carbénico en 260.86 ppm ( $\text{Ir}=\text{C}$ ), a continuación, en 191.1, 159.0, 131.4 y 129.2 ppm se muestran los carbonos cuaternarios del irida-benceno etiquetados como (C-5, C-4, C-3 y C-2, respectivamente). Los carbonos carbonílicos de los grupos carboxilato se observaron en 173.6, 169.0 y 163.3 ppm, a continuación, se observaron los  $\text{C}_{\text{qpz}}$  se observaron en la región de 153.6-143.2. Por último las señales de los  $\text{CH}_{\text{pz}}$  aparecen en 109.2, 107.1, 106.5 ppm,

Por otra parte en la figura 26 se observaron las señales correspondientes a los  $\text{CH}_3$  de los grupo propilo y etilo coordinado  $\eta^1$  al iridio en 15.3, 15.1 y 14.8 ppm, estos se etiquetaron como C7, C10 y C13 y los  $\text{CH}_3$  de pirazol observaron en 17.3, 15.4, 14.6, 13.4, 13.2 y 13.0 ppm. Cabe mencionar que los  $\text{CH}_2$  de los grupos propilo no se han asignado eficientemente debido a la baja disolución que presentó la muestra.

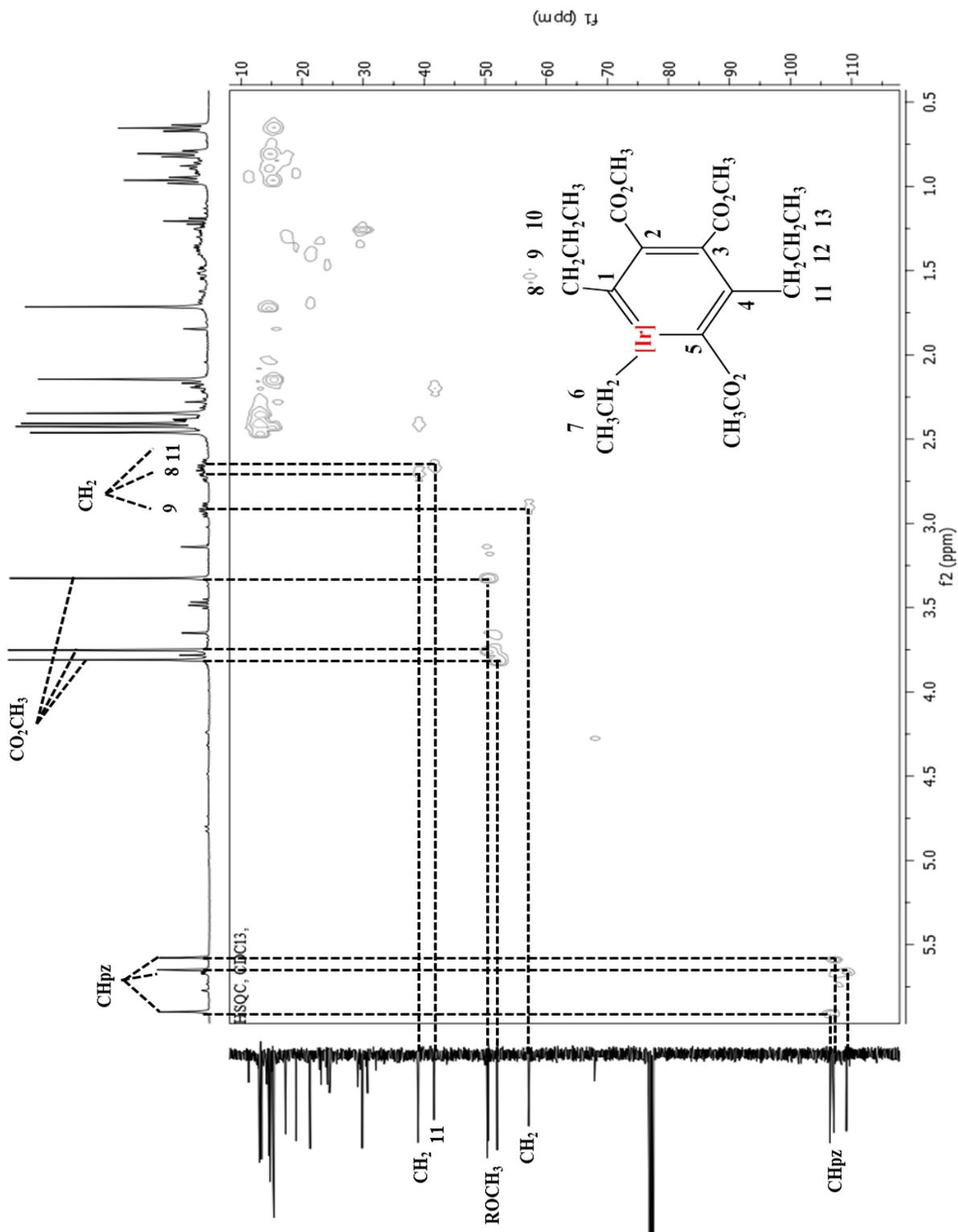
La asignación inequívoca de los carbonos cuaternarios de los grupos carboxilato, los cuaternarios del metalacilo y los C-H de pirazol, estos se asignaron con la ayuda de los diagramas de correlación HSQC y HMBC. En la figura 27 se muestra la ampliación correspondiente a las correlaciones de los protones de los C-H de pirazol con sus señales en  $^{13}\text{C}$ , así como las señales de los grupos  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  y los 4  $\text{CH}_2$  de los grupos propilo.

En la figura 28 podemos observar la ampliación del espectro HMBC en el cual se observaron las correlaciones  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  para asignar a los carbonos cuaternarios (Cq) de los anillos de pirazol y los grupos carbonilo de los carboxilatos.

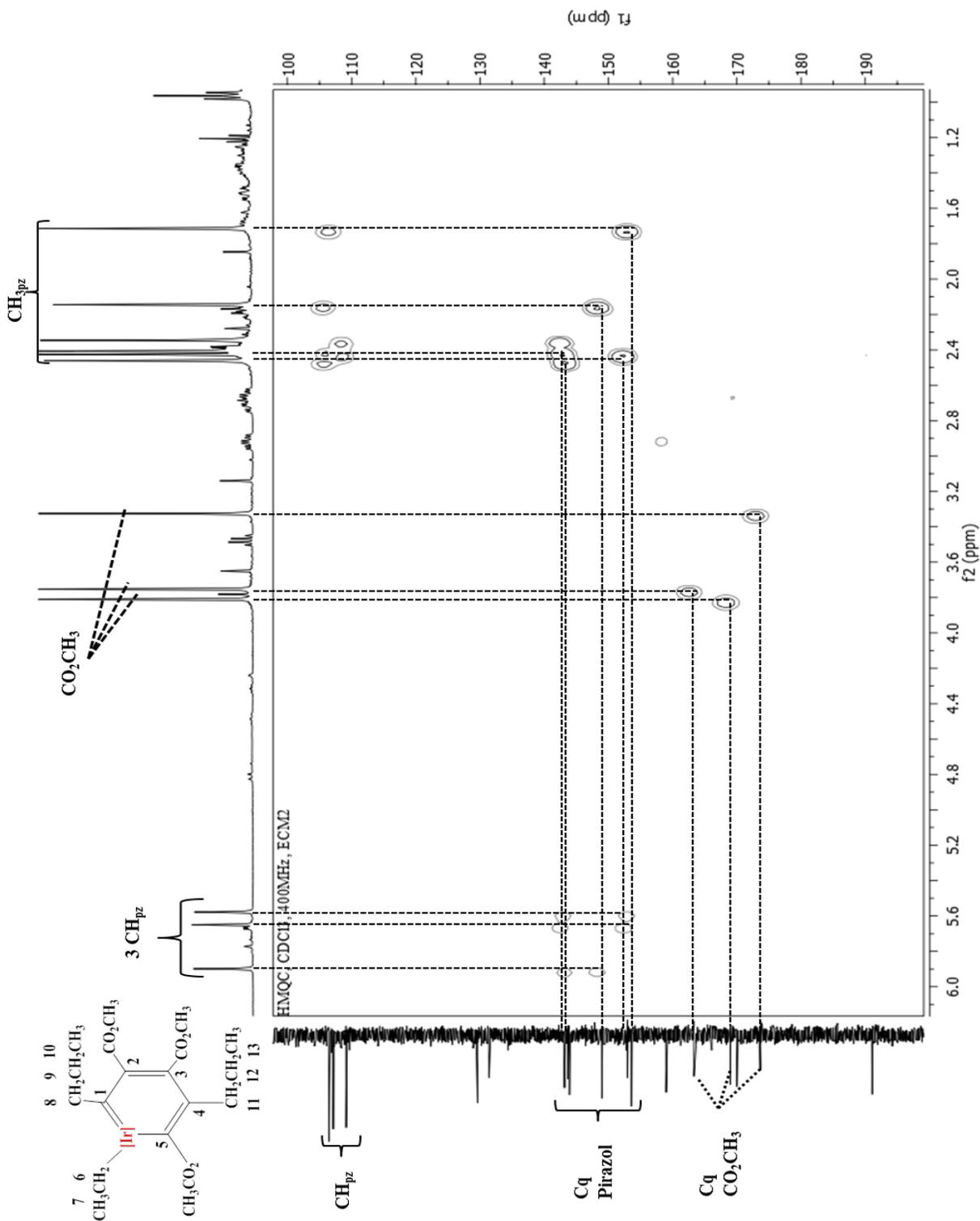




**Figura 26.** Ampliación del espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en la región alifática del complejo **17** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 101 MHz).



**Figura 27.** Ampliación del espectro HSQC en la región alifática del complejo **17** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).

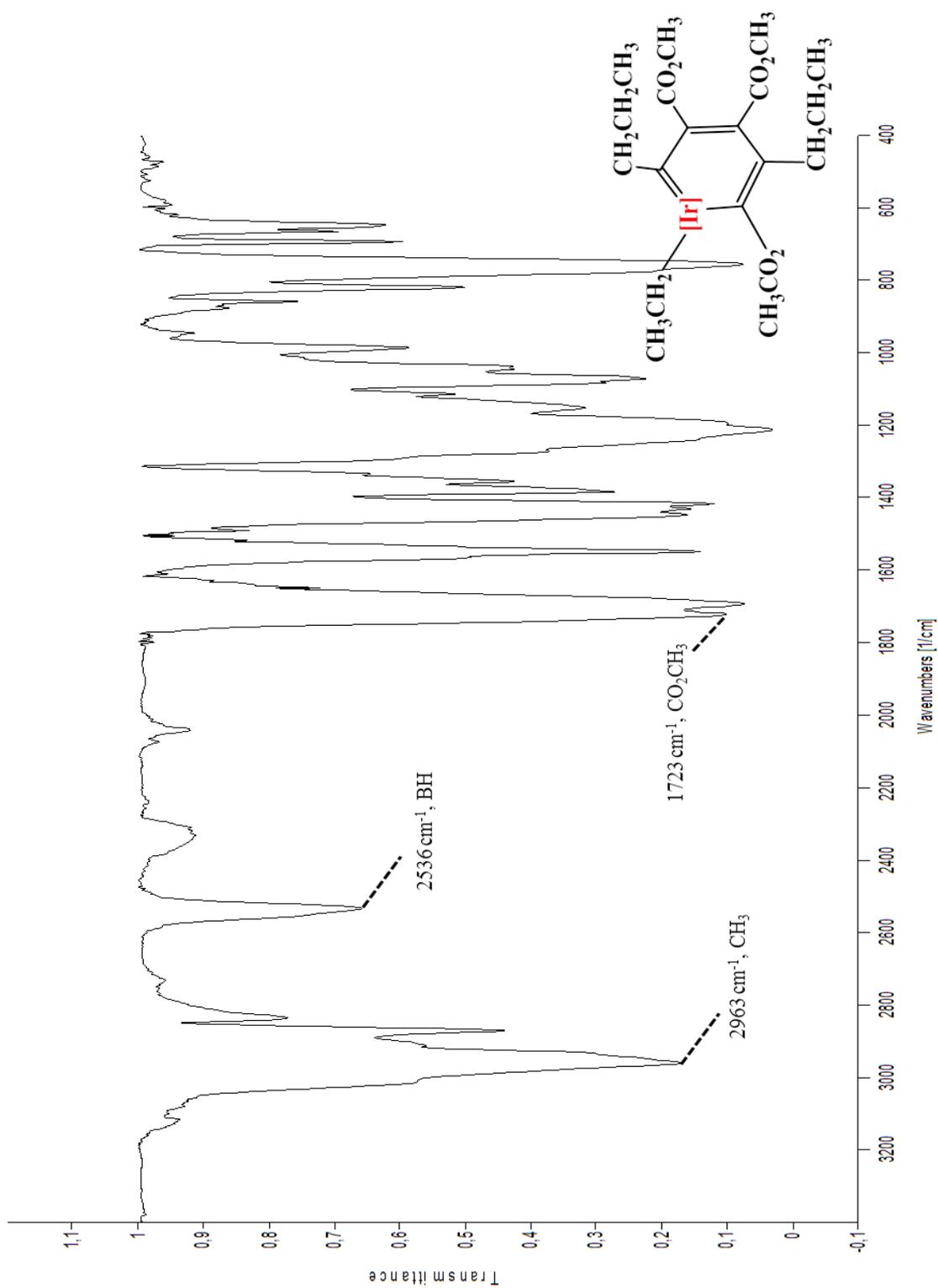


**Figura 28.** Ampliación del espectro HMBC en la región alifática del complejo **17** ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz).

### 5.3.3 Caracterización espectroscópica en el IR del complejo [Ir]((=C(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)-C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)=C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-C(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)=C(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-(η<sup>1</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) (17).

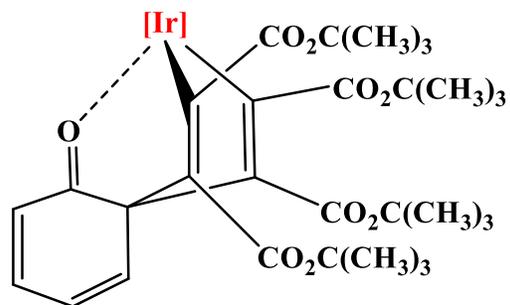
La figura 29 muestra las señales para el complejo **17** en el infrarrojo, a  $\text{cm}^{-1}$  podemos observar la banda característica para los grupos CH<sub>3</sub>, la banda para grupo B-H se observa  $\text{cm}^{-1}$ .y a  $\text{cm}^{-1}$  podemos observar la banda de los grupos CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> la cual se le atribuye a grupos carboxilo, éster y cetona.

El espectro de IR del complejo **17** (figura 29), mostró en 2963  $\text{cm}^{-1}$  las bandas características para los grupos CH<sub>3</sub> de los grupos carboxilato y los metilos de los anillos de pirazol y los grupos propilo, otra banda importante es la correspondiente al grupo B-H que se observo en 2536  $\text{cm}^{-1}$ , característica para este tipo de complejos. Otros grupos funcionales que podemos observar son las correspondientes a los grupos CO de los carboxilato del metalaciclo en 1723  $\text{cm}^{-1}$ .



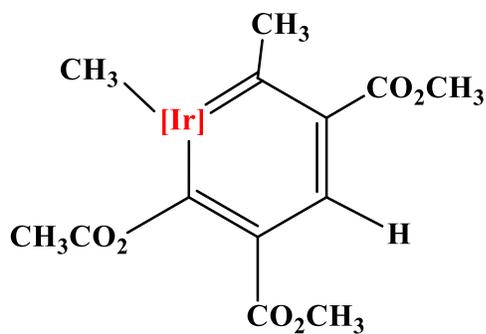
**Figura 29.** Espectro en el IR para el complejo 17.

## 5.4 Análisis comparativo con estructuras ya reportadas.



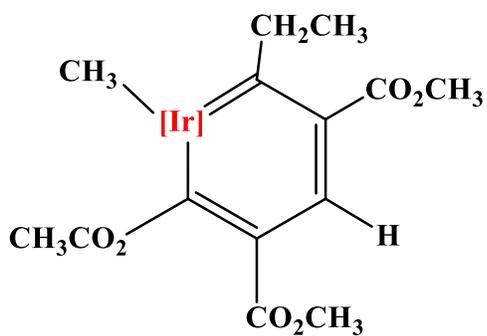
13

Pacheco-Cuvas, H.M., Tesis de Licenciatura, "Compuestos organometalicos de iridio con ligantes TpMe2. Estudio y reactividad con acetilendicarboxilato de diterc-butilo", Pachuca, 2005.



19

Redón-Marquez, N. Tesis de doctorado, "Reactividad de alquinos frente a complejos de iridio", Sevilla, 2005.



20

Redón-Marquez, N. Tesis de doctorado, "Reactividad de alquinos frente a complejos de iridio", Sevilla, 2005.

Con base a los datos reportados de los complejos anteriormente mencionados <sup>[14, 15]</sup>, fueron de gran utilidad para llevar a cabo nuestro estudio y proponer las estructuras **15**, **16** y **17**. El análisis detallado por comparación con los sistemas análogos, se muestran en la tabla 1. Esta decisión fue debida a que los sistemas que sintetizamos lamentablemente no cristalizaron y para apoyar las estructuras propuestas para nuestros complejos las cuales se elucidaron por las técnica de RMN e IR, comparamos con los desplazamientos de los compuestos ya mencionados, debido a que de estos si se obtuvieron los cristales adecuados para su difracción.

En los casos de los complejos derivados de la reactividad del metil-2-hexinoato **15**, **16** y **17** estos fueron análogos a los complejos **13**<sup>[14]</sup>, **19** y **20**<sup>[15]</sup> y. Como se puede observa los desplazamientos químicos para RMN de <sup>1</sup>H de los complejos **15-17** (sintetizados), **19-20** (reportados) en donde los CH<sub>pz</sub> se encuentran en un rango de entre 5.9 a 5.55 ppm; no obstante el complejo **15** es el único que muestra protones de un grupo aromático a diferencia de **17**, **23** y **24** esto se debe a las condiciones utilizadas durante la síntesis. Para los CH<sub>3</sub> de pirazol se observan desplazamientos químicos en las proximidades de 2.40 (**15**), 2.42 (**17**), 2.41 (**19**), 2.43 (**20**) ppm, respectivamente.

Desplazamientos químicos análogos se observan para las señales de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de los CH<sub>pz</sub> para los CH<sub>3pz</sub> al compararse con los complejos **17**, **19** y **20**. El desplazamiento químico para el carbono carbénico se observa una diferencia de aproximadamente 10 ppm para los reportados en los complejos **17**, **19** y **20**.

Al comparar los desplazamientos químicos del complejos **13** con complejo **16**. Este no muestra una similitud y esto se debe la diferencia de los grupos alquilo, en nuestro caso son grupos etilo y el complejo 18 contiene en su estructura grupos *terc*-butilo. Solo la señal de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} para el grupo CO que se encuentra entre las proximidades de 210 ppm. Y la señal asignada como C<sub>qFA</sub> la cuales aparece en 66.9 ppm.

Los complejos carbénico **15**, **19** y **20** presentan un diferencia en desplazamiento químico en los carbonos cuaternarios debido al diferente ambiente químico en el que se encuentran inmersos, esto es, debido a los grupos sustituyente que se tienen unidos, por ejemplo los grupos carboxilato al atraer densidad electrónica desplazan a frecuencias altas a los carbonos

cuaternarios o se observan a campos bajos, sin embargo los grupos alquilo al ser donadores pobres de densidad electrónica desplazan a los carbonos cuaternarios a frecuencias bajas campos bajos, estos se puede ver en la tabla 1 en los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para los complejos.

**Tabla 1.** Desplazamientos químicos en RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los complejos **13**, **15**, **16**, **17**, **19**, y **20**

RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , 400 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)				
Señales Características	Complejo <b>13</b>		Complejo <b>16</b>	
$\text{CH}_{\text{pz}}$ (ppm)	5.69		5.74, 5.68	
$\text{CH}_{3\text{pz}}$ (ppm)	2.44, 2.36, 1.73, 1.65		2.46, 2.39, 2.37, 1.89, 1.73, 1.67	
$\text{CH}_{\text{co}}$ (ppm)	7.51, 7.01, 6.42, 6.37		7.32, 6.94, 6.50, 6.31	
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( $\delta$ , 101 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)				
Señales Características	Complejo <b>13</b>		Complejo <b>16</b>	
$\text{C}_{\text{qFA}}$ (ppm)	66.9		66.9	
$\text{CO}$ (ppm)	208.8		210.5	
$\text{CH}_{\text{co}}$ (ppm)	146.7, 144.9, 121.4, 120.9		143.6, 143.2, 121.1	
$\text{C}_{\text{q}}$ , $\text{CR}=\text{CR}$ (ppm)	145.7, 132.7		164.2, 117.3	
RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , 500 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)				
Señales Características	Complejo <b>15</b>	Complejo <b>17*</b>	Complejo <b>19</b>	Complejo <b>20</b>
$\text{CH}_{\text{pz}}$ (ppm)	5.83, 5.72, 5.55	5.90, 5.65, 5.58	5.84, 5.80, 5.65	5.82, 5.76, 5.65
$\text{CH}_{3\text{pz}}$ (ppm)	2.40, 2.07, 1.90, 1.40	2.46, 2.42, 2.35, 2.14, 1.71	2.43, 2.41, 2.19, 2.07, 0.99	2.44, 2.43, 2.39, 2.17, 2.13, 1.09
$\text{CH}_{\text{Ph}}$ (ppm)	7.3, 6.76, 6.66	-	-	-
$\text{CO}_2\text{CH}_3$ (ppm)	3.79, 3.19	3.81, 3.75, 3.33	3.87, 3.79, 3.25	3.87, 3.78, 3.25
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ( $\delta$ , 101 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C)				
Señales Características	Complejo <b>15*</b>	Complejo <b>17</b>	Complejo <b>19</b>	Complejo <b>20</b>
$\text{CH}_{\text{pz}}$ (ppm)	107.5, 107.1, 106.3	109.2, 107.1, 106.5	108.1, 107.9, 105.5	108.1, 107.9, 105.3
$\text{CH}_{3\text{pz}}$ (ppm)	14.7, 13.4, 12.7	15.4, 14.6, 13.4, 13.2, 13.0	15.4, 14.9, 13.1, 13.0, 12.9, 12.6	15.1, 13.7, 13.0, 12.8, 12.6
$\text{CH}_{\text{Ph}}$ (ppm)	137.3, 124.7, 123.8, 122.0	-	-	-
$\text{C}_{\text{q}}$ , $\text{CO}_2\text{CH}_3$	176.6, 169.8	173.6, 169.0,	179.9, 166.0, 165.4	179.2, 166.5, 165.5

---

---

(ppm)		163.3		
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (ppm)	52, 50.6	51.9, 50.4	52.1, 51.9, 50.7	52.1, 52.0, 50.8
Ir=C (ppm)	232.2	260.8	272.7	283.4
C <sub>q</sub> , CR=CR (ppm)	63.5, 63.1	191.1, 159.0, 131.4, 129.6	217.6, 153.7, 139.5, 132.0	210.7, 152.8, 139.9, 131.0

\* ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)

\* ( $\delta$ , 126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)

## 6. CONCLUSIONES.

Durante la realización de este trabajo se logró sintetizar 3 nuevos complejos de iridio(III) **15**, **16** y **17** mediante la reactividad del compuesto  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) frente a metil-2-hexinoato. Lo que dio como resultado carbenos cíclicos de la sub-clase Fischer que provienen de las subsecuentes activaciones C-C y C-H. (**15** y **17**).

La formación de los metalaciclohexatrienos, se llevó a cabo mediante la reacción de ciclooligomerización de los alquinos con metales de transición, además de las subsecuentes activaciones de los grupos fenilo del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**) que se forma como subproducto de la reacción. El complejo **16** se formó debido a la coordinación del metil-2-hexinoato con el complejo de  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**), el cual se forma como producto de reacción debido al benceno presente en el medio y el  $\text{N}_2$  atmosférico, así es posible que mediante el calentamiento este complejo pierda a la molécula de  $\text{N}_2$  debido a la labilidad que presenta esta, dejando una vacante de coordinación para nuestro ligante.

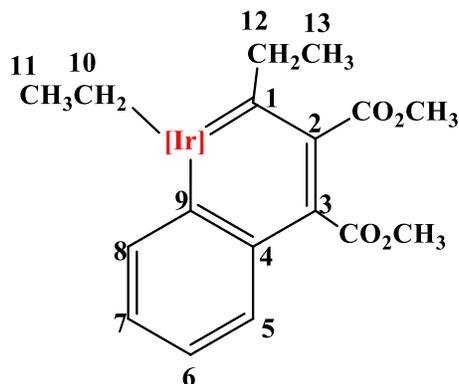
La utilización de benceno y cloruro de metileno como disolvente conllevan a la generación de complejos de diferente estructura, esto debido a las activaciones que lleva a cabo cada uno, en el caso de benceno la generación del complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{N}_2)(\text{Ph})_2]$  (**3**) como subproducto de la reacción y por el cual se generan los complejos **15** y **16**. Y en el caso de cloruro de metileno podemos observar solo la reactividad del alquino utilizado frente al complejo  $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**2**) debido a que el disolvente en cuestión no presenta ninguna reactividad con las moléculas anteriores y solo sirve como medio de disolución.

## 7. PARTE EXPERIMENTAL.

Los análisis de los compuestos incluidos en este trabajo de investigación se efectuaron a cabo en un espectrómetro Bruker modelo DRX-500, un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian Vnmrs 400 MHz. Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  están referenciados con respecto al trimetilsilano electrónico, mientras que las muestras se prepararon en cloroformo-*d*. Mientras que la espectroscopia de Infrarrojo (IR) se obtuvo de un espectrómetro PerkinElmer Spectrum GX FT-IR System

La asignación de los protones y carbonos de las estructuras propuestas se basan en los análisis de  $^1\text{H}$ , además de los experimentos mono y bidimensionales  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , HSQC y HMBC.

Todos los experimentos para la obtención de nuevos complejos de iridio, se realizaron bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  utilizando las técnicas convencionales de Schlenk. Los disolventes y reactivos líquidos utilizados se purificaron, destilaron, secaron y desgasificaron antes de usarse. El alquino utilizado (metil-2-hexinoato) es marca Aldrich, mientras que los demás reactivos fueron sintetizados en el laboratorio por las metodologías ya establecidas.

**Complejo 15****Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocó 1 eq. (300 mg, 0.550 mmol) del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (**2**) con 2 eq. de metil-2-hexinoato (147.15  $\mu\text{L}$ /1.100 mmol) disueltos en 2 mL de benceno como disolvente. La mezcla de reacción se agitó y calentó en un baño de aceite a 60 °C durante 24h.

Transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el exceso de disolvente a presión reducida, obteniéndose un crudo color ámbar. El complejo **15** se purificó mediante cromatografía de sílica-gel utilizando una mezcla de hexano/éter etílico (80:20).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Sólido color Amarillo canario

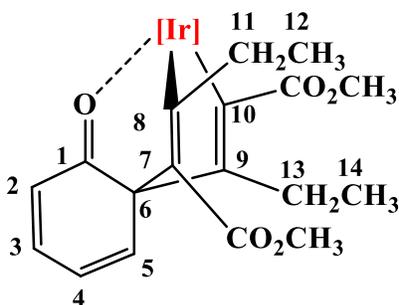
P.M.: 777.73 g/mol.

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** ( $\text{CH}_3$ ) 2970, (BH) 2529, ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1720.

**$^1\text{H}$  RMN ( $\delta$ , 500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):** 7.39 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ph}}$ , H-5), 6.76 (dd, 2 H,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.0$ ,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ph}}$ , H-7, H-8), 6.66 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_{\text{ph}}$ , H-6), 5.83, 5.72, 5.55 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 3.79, 3.19 (s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 2.67 – 2.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -12), 2.41, 2.39, 2.07, 1.90, 1.40 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ <sub>pz</sub>), 1.31 (dt, 2 H,  $^1J_{\text{H-H}} = 12.4$ ,  $^2J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ -10), 1.02 (t, 3 H,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ -11), 0.65 (t, 3H,  $^2J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ -13).

---

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\delta$ , 126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): 232.2 (Ir=C), 176.6, 169.8 (Cq,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 154.5, 151.3, 150.4, 143.0, 142.92, 142.84 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 149.1, 144.9 ( $\text{C}_{\text{qph}}$ ), 137.3, 124.7, 123.8, 122.0 ( $\text{CH}_{\text{Ph}}$ , C7, C5, C6, C8), 107.5, 107.1, 106.3 ( $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 63.5 (C-3), 63.1 (C-2), 52.0, 50.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 43.3 ( $\text{CH}_2$ -12), 17.6 ( $\text{CH}_2$ -10), 15.4 (s,  $\text{CH}_3$ -11), 14.72, 14.68, 14.5, 13.4, 12.7, 12.66 ( $\text{CH}_3$ <sub>3pz</sub>), 13.8 ( $\text{CH}_3$ -13).

**Complejo 16****Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocaron (300 mg, 0.550 mmol) del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (**2**) con 2 eq. de metil-2-hexinoato (147.15  $\mu\text{L}$ /1.100 mmol) en 2 mL de benceno como disolvente. La mezcla de reacción se agitó y calentó en un baño de aceite a 60 °C durante 24h.

Transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el exceso de disolvente a presión reducida, obteniéndose un crudo color ámbar. El complejo **16** se purificó mediante cromatografía de sílica-gel utilizando una mezcla de hexano/éter etílico (80:20).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

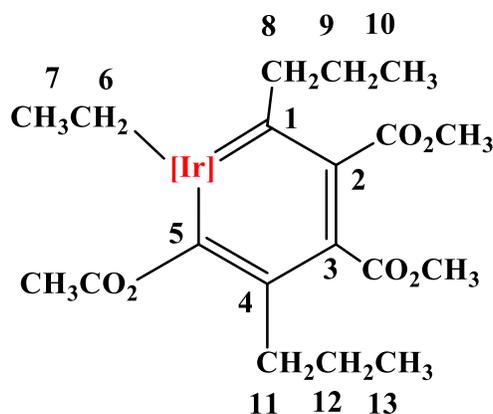
Sólido color morado

P.M.<sub>teórico</sub>: 805.74 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** (CH<sub>3</sub>) 2960, (BH), 2526 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1723, (CO) 1694

**<sup>1</sup>H RMN ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** 7.32 (d, 1 H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.8 Hz, CH<sub>CO</sub>-2), 6.94 (dd, 1 H, <sup>1</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.3, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 6.0, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 1.3 Hz, CH<sub>CO</sub>-3), 6.50 (dd, 1 H, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.8, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 5.8 Hz, CH<sub>CO</sub>-4), 6.31 (d, 1 H, <sup>3</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 9.4 Hz, CH<sub>CO</sub>-5), 5.74, 5.69, 5.68 (s, 1H, CH<sub>pz</sub>), 3.64, 3.11 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.46, 2.39, 2.37 (s, 3 H, CH<sub>3pz</sub>), 2.18 – 2.12 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.89, 1.73, 1.67 (s, 3 H, CH<sub>3pz</sub>), 1.17 – 1.11 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 0.78 (t, 3 H, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.55 (t, 3 H, <sup>2</sup>*J*<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\delta$ , 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):** 210.5 (CO, C-1), 174.2, 170.5 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 164.2 ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-8}$ ), 152.9, 151.3, 150.5 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 146.9 ( $\text{CH}_{\text{RC}=\text{O}}$ , C-2), 143.6 ( $\text{CH}_{\text{RC}=\text{O}}$ , C-3), 143.6, 143.2, 142.4 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-10}$ ), 134.7 ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-9}$ ), 121.1 ( $\text{CH}_{\text{RC}=\text{O}-4, 5}$ ), 117.5 ppm ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-7}$ ), 106.5 ( $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 106.1 ( $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 69.9 ( $\text{C}_{\text{qFA}}$ , C-6), 51.4, 50.2 ( $\text{OCH}_3$ ), 41.5 ( $\text{CH}_2$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 16.0 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 15.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ), 13.5, 13.3, 13.1, 12.7, 12.6 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

**Complejo 17****Síntesis:**

En un matraz Schlenk se colocó 1 eq. (300 mg, 0.550 mmol) del complejo  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (**2**) con 2 eq. de metil-2-hexinoato (147.15  $\mu\text{L}$ /1.100 mmol) en 2 mL de cloruro de metileno como disolvente. La mezcla de reacción se agitó y calentó en un baño de aceite a 60 °C durante 24h. Transcurrido el tiempo de reacción se evaporó el exceso de disolvente a presión reducida, obteniéndose un crudo color ámbar. El complejo **17** se purificó mediante cromatografía de sílica-gel utilizando una mezcla de hexano/éter etílico (80:20).

**Datos espectroscópicos y analíticos:**

Solido color verde oscuro.

P.M.<sub>teórico.</sub>: 853.83 g/mol

**IR (KBr)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):** (CH<sub>3</sub>) 2963, (BH), 2536 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1723.

**<sup>1</sup>H RMN ( $\delta$ , 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** 5.90, 5.65, 5.58 (s, 1 H, CH<sub>pz</sub>), 3.81, 3.75, 3.33 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.96 – 2.88 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>-9), 2.76 – 2.62 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>-8, CH<sub>2</sub>-11), 2.46, 2.43, 2.40, 2.35, 2.14, 1.71 (s, 3 H, CH<sub>3pz</sub>), 1.56 – 1.47 (m, CH<sub>2</sub>-12), 0.96 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>-7), 0.88 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 9.4, 4.8 Hz, CH<sub>2</sub>-6), 0.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>3</sub>-13), 0.65 (t, <sup>2</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>-10).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN ( $\delta$ , 101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):** 260.9 (Ir=C), 191.1 ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-5}$ ), 173.6, 169.0, 163.3 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 159.0 ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-4}$ ), 153.6, 153.0, 149.0, 143.8, 143.2 ( $\text{C}_{\text{qpz}}$ ), 131.4 ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-2}$ ), 129.6 ( $\text{C}_{\text{qC}=\text{C}-3}$ ), 109.2, 107.1, 106.5 ( $\text{CH}_{\text{pz}}$ ), 57.1 ( $\text{CH}_2-9$ ,  $\text{CH}_2-12$ ), 51.9, 50.4 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 41.6 ( $\text{CH}_2-11$ ), 39.0 ( $\text{CH}_2-8$ ), 19.0 ( $\text{CH}_2-6$ ), 17.3, 15.4 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ), 15.3 ( $\text{CH}_3-7$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3-10$ ), 14.8 ( $\text{CH}_3-13$ ), 14.6, 13.4, 13.2, 13.0 ( $\text{CH}_{3\text{pz}}$ ).

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Morrison, R. T., Boyd, N. R. *Química Orgánica* 5<sup>o</sup> Edición. Edit. Addison Wesley Longman, México, 1998.
- [2] Astruc Didier, *Química Organometálica*, Edit. REVERTÉ, España, 2003.
- [3] a) Crabtree H. R., Peris Fajarnés Eduardo, *Química organometálica de los metales de transición*, edit. Universitat Jaume I, España, 1997. b) W. H. Knoth, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*, 1566. c) E. O. Fischer, A. Maasbol, *Angew. Chem Int. Ed.*, **1964**, *3*, 580. d) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 6796. e) P. J. Brothers, W. R. Roper, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1923. f) K. H. Doetz et al., "*Transition Metal Carbene Complexes*" Verlag Chemie Weinheim, **1983**.
- [4] Paneque M., Posadas C.M., Poveda M.L., Rendón N., Santos L.L., Álvarez E., Salazar V., Oñate E., Mereiter K. *Organometallics* **2007**, *26(14)*, 3403.
- [5] Toshimichi O., Syun-ichi Y., Yasunori Y., Norio M. *Organometallics* **2000**, *19(4)*, 365.
- [6] Álvarez E., Gómez M., Paneque M., Posadas C.M., Poveda M.L., Rendón N., Santos L.L., Rojas-Lima S., Salazar V., Mereiter K., Ruiz C. *Journal of the American Chemical Society*. **2003**, *125(6)*, 1478-1479.
- [7] Alvarado, Y.; Boutry, O; Gutiérrez, E.; Mongue, A.; Nicasio, M.C.; Pérez, P.J.; Poveda, M.L.; Ruiz, C.; Bianchi, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 860.
- [8] Gutiérrez Puebla, E.; Mongue, A.; Nicasio, M.C.; Pérez, P.J.; Poveda, M.L.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2225.
- [9] (a) Paneque, M.; Poveda, M.L.; Salazar, V.; Taboada, S.; Carmona, E.; Gutiérrez Puebla, E.; Mongue, A.; Ruiz, C. *Organometallics* **1999**, *18*, 139. (b) Paneque, M.; Poveda, M.L.; Carmona, E.; Salazar, V. *Dalton Trans.* **2005**, *8*, 1422.
- [10] Alías, F.M.; Daff, J.P.; Paneque, M.; Poveda, M.L.; Carmona, E.; Pérez, P.J.; Salazar, V.; Alvarado, Y.; Atencio, R.; Sanchez-Delgado, R. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5132.
- [11] Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [12] Gutierrez, E.; Monje, A.; Nicasio, M.C.; Poveda, M.L.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 791-792.

[13] (a) Fendrick, C.M.; Marks, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 425. (b) Bruno, J.W.; Marks, T.J.; Day, V. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7357. (c) Erker, G.J. *Organomet. Chem.* **1977**, 134, 189.

[14] Pacheco-Cuvas, H.M., Tesis de Licenciatura, “Compuestos organometalicos de iridio con ligantes  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$ . Estudio y reactividad con acetilendicarboxilato de *diterc*-butilo”, Pachuca, **2005**.

[15] Redón-Marquez, N. Tesis de doctorado, “Reactividad de alquinos frente a complejos de iridio”, Sevilla, 2005.

[16] Pagola Santander J.L. Tesis de Licenciatura “Síntesis y estudio de reactividad de compuestos organometalicos de iridio con ligantes polidentados del tipo  $\text{Tp}^{\text{H}}$  y  $\text{Tp}^{\text{Me}_2}$  en presencia del 2-acetil-5-metiltiofeno”, Pachuca, **2001**.

[17] Ariza Castolo A. et. al “Ejemplos Prácticos del uso de la Resonancia Magnética Nuclear en Química”, edit. Cinvestav, México D.F. **2006**.