



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD
ELECTRÓNICA: UNA ALTERNATIVA PARA
COMPRENDER LA REACTIVIDAD DE
METALACICLOS DE IRIDIO.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

P. L. Q. MARICELA FRAGOSO AGUILAR

DIRECTORES:

DR. CARLOS ZEPACTONAL GÓMEZ CASTRO

DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., 2019



Mineral de la Reforma, Hgo., a 28 de marzo de 2019

Número de control: ICBI-D/178/2019
 Asunto: Autorización de impresión.

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Química **Maricela Fragoso Aguilar**, quien presenta la tesis **“Teoría de Funcionales de la Densidad Electrónica: Una Alternativa para Comprender la Reactividad de Metalociclos de Iridio”** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	Dra. Noemí Andrade López	
PRIMER VOCAL:	Dra. Verónica Salazar Pereda	
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Itzia Irene Padilla Martínez	
TERCER VOCAL:	Dr. Carlos Zepactonal Gómez Castro	
SECRETARIO:	Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez	
PRIMER SUPLENTE:	Dr. René Velázquez Jiménez	
SEGUNDO SUPLENTE:	Dr. César Ignacio Sandoval Chávez	

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

Atentamente
 “Amor, Orden y Progreso”

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



ORSC/SEPC



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184
 Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos

A nuestra vida siempre llegan personas para quedarse o para irse, pero ambas vienen a enseñarnos cosas que en nuestra vida nos hace falta aprender y que a la vez nos ayuda a mejorar en lo personal, por eso es importante admitir la necesidad de ayuda para cumplir tus metas y objetivos, debido a esto es importante para mi agradecer a todos los que me han apoyado tanto personal como académicamente para concluir esta tesis, por lo cual este trabajo va dedicado a ellos.

Durante este camino recorrido he logrado concluir metas y objetivos, pero no habría podido concluirlos sin el apoyo y confianza de mis padres por eso les agradezco por compartir toda una vida de esfuerzos conmigo, por enseñarme a siempre dar lo mejor de mí y siempre ser una mejor persona, porque sin importar el tiempo y las circunstancias siempre estarán para apoyarme.

Gracias a mis hermanos Hugo y Ana por todo su apoyo palabras de aliento y por siempre estar en buenos y malos momentos los quiero mucho.

Es verdad que la llegada de un bebé da un giro por completo a la vida siendo la sensación más hermosa, maravillosa que una madre puede experimentar, disfrutar y gozar, ¡¡¡¡¡GRACIAS!!!! Zaíd por elegirme como tu mamá, te amo mucho, eres mi mayor motivación en la vida y en cada uno de mis proyectos por eso te dedico esta tesis ya que es nuestra primer meta que hemos concluido juntos, recuerda alcanzar tus metas sin importar los obstáculos presentes en el camino.

A mi compañero Gilberto por el apoyo brindado, por ayudarme a crecer personalmente.

Muchas veces suena raro que la escuela es nuestra segunda casa, pero la universidad se convierte en un segundo hogar, ahí es donde se encuentra un lugar de formación de principios y valores por eso quiero agradecer a las siguientes personas.

Dra. Vero infinitas gracias por incluirme en su grupo de investigación, por brindarme su sincera amistad, paciencia, enseñanzas, por todo el apoyo durante la carrera, por la enorme aportación, ayuda y apoyo para concluir esta tesis. Gracias Dra. por darme siempre de su tiempo para escucharme y ayudarme a mi crecimiento personal.

P.D. Regresaré a pagar los 4 ml de disolvente y los gramos de Ir (jejeje).

Dr Carlos, le agradezco el haber aceptado trabajar conmigo a pesar de no haber sido una buena alumna durante su asignatura en la carrera, gracias por la paciencia, dedicar tiempo, compartir su conocimiento, propuestas, su aliento y por todo el

apoyo para culminar esta tesis, así mismo quiero agradecer su amistad brindada, sus consejos y las pequeñas y amenas charlas.

A mis sinodales Dra. Noemí Andrade López, Dra. Itzia Irene Padilla Martínez, Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez, Dr. Cesar Ignacio Sandoval Chávez, Dr. Rene Velásquez Jiménez, gracias por tomarse el tiempo para la revisión y aportar en esta tesis, gracias por sus consejos y enseñanzas durante la carrera.

Los amigos son un parte importante en la vida ya que de ellos se aprende a valorar la amistad, confianza y honestidad por eso quiero a agradecer a las siguientes personas:

A Nadia y Karina, gracias por estos 13 años de amistad, por las vivencias, por ayudarme a crecer personalmente.

A Azarel, Lili, Reyna gracias por las cosas que compartimos juntas, por la ayuda que me brindaron y por ayudarme a ser mejor persona.

A Aldo E. gracias por tu sincera amistad, por enseñarme a perdonar y que eso a la vez es crecer en lo personal.

A Manuel A. Gómez Bonilla (Hanne-man) en primera quiero agradecer el que me hayas brindado tu amistad, ya que tú me enseñaste el valor de un amigo, de la confianza y la lealtad, también quiero agradecer el apoyo y ayuda incondicional durante la carrera no olvidare nunca tu frase “ponte a estudiar ponte a estudiar” Gracias por tu contribución a esta tesis amigo. Gracias por todo lo brindado mi mejor amigo.

A Amy y Axel migos!!!! Queridos, gracias por incluirme en su grupo de migos, por todas nuestras vivencias, por su apoyo en todo momento, consejos y ayuda. Gracias por todo lo que me brindaron en poco tiempo de conocerme.

A mi cuñada Elsa gracias por brindarme tu amistad, por las cosas que compartimos juntas, por el apoyo durante la carrera, por motivarme a seguir adelante y a creer en mí y en que puedo lograr mis metas.

A Alexia, Abril, Lore, Yoss y Nuly por su amistad y por la vivencias que compartieron conmigo.

i ÍNDICE.

ii. TABLA DE ABREVIATURAS	7
1. INTRODUCCIÓN	8
1.1. Química organometálica.....	8
2. ANTECEDENTES	10
2.1. Iridio	10
2.2. Complejos bimetálicos.	10
2.3. Coordinación del Iridio en sus estados de oxidación (I) y (III)	10
2.4. Sistemas aromáticos.	11
2.4.1. Benceno.....	11
2.4.2. Metalabencenos	12
2.4.3. Iridabencenos	13
2.5. Ligante de tipo Tp ^{Me2}	15
2.6. Estudio de las reacciones químicas.	16
2.6.1 Mecanismos de reacción.....	16
2.7. Estudio teórico de los mecanismos de reacción.....	18
2.7.1. La Química Cuántica.	19
2.7.2. Ecuación de Schrödinger	19
2.7.3. Métodos computacionales de cálculo molecular.....	20
2.7.4. Método Hartree-Fock	21
2.7.5. Métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT). ...	22
2.7.6. Método variacional.....	23
2.7.7. Métodos perturbativos	24
2.8. Superficie de energía potencial	25
2.8.1 Estudio y caracterización de la PES (superficie de energía potencial). .	28
3. JUSTIFICACIÓN	30
4. OBJETIVOS	31
4.1. Objetivo General	31
4.2. Objetivos Específicos	31
5. METODOLOGÍA	32
6. REACCIÓN DIELS-ALDER.	33
Introducción.....	34

6.1. Reacción de Diels-Alder	34
6.1.2. Reglas para reacción Diels-Alder	35
6.1.3. Estereoquímica <i>sin</i>	35
6.1.4. Reacciones de Diels-Alder que utilizan reactivos no simétricos.	35
6.1.5. Regla <i>endo</i>	36
6.2. Metalacicloadición [4+3]	36
7. ACTIVACIÓN DE ENLACES C-H	41
7.1. Introducción.....	42
7.2. Activación de enlaces C-H a través del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ frente a éteres y fenoles sustituidos.	42
7.2.1. Análisis computacional de la activación del enlace C-H	47
8. CARBENOS METÁLICOS	50
Introducción.....	51
8.1. Carbenos metálicos.....	51
8.1.1. Definición de un carbeno.	51
8.1.2. Carbenos de Fischer.....	52
8.1.3 Carbenos de Schrock	53
8.2. Síntesis de carbenos <i>N</i> -heterociclos basados en [Ir].	54
9. COMPLEJOS DE IRIDIO CON LIGANTES TP^{ME_2} Y ACAC	60
9.1. Introducción.....	61
9.2. Complejos de Ir (III) con ligantes Tp^{Me_2} , <i>acac</i> , y el estudio de su reactividad con electrófilos.	61
10. COMPLEJOS DE IRIDIO CON OXAZOLIDINAS	66
10.1. Introducción.....	67
10.2. Activación de aldehídos por complejos de iridio exocíclico (1)- η^4 - σ^2 -dieno derivado de 1,3-oxazolidin-2-onas.	68
10.2.1. Análisis mecanístico de las 1,3-oxazolidin-2-onas de iridio.....	69
11. METODOLOGÍAS TEÓRICAS APLICADAS	73
12. RESULTADOS Y DISCUSIONES	75
13. CONCLUSIONES	76
14. BIBLIOGRAFIA	77

ii. TABLA DE ABREVIATURAS

DFT	Teoría del funcional de la densidad.
THF	Tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O.
PES	Superficie de Energía Potencial por sus siglas en inglés (<i>Potencial Energy Superfice</i>).
<i>Ab initio</i>	Término latino para “desde el principio”, e indica un cálculo basado en principios fundamentales.
Me	metilo, -CH ₃ .
Et	etilo, -CH ₂ CH ₃ .
Ph	fenilo, -C ₆ H ₅ .
Tp ^{Me2}	Hidrotris(3,5-dimetil-pirazolil)borato, HB(CH ₃ Me ₂ N ₂) ₃
[Ir]	Tp ^{Me2} Ir.
α, β	Indicador de posición (primera, segunda) de un átomo o grupo respecto a otro átomo o grupo tomado como punto de referencia.
η	Indicador del número de átomos implicados en el enlace de un ligante con un metal.
L	Ligante donador de dos electrones.
h	Horas.
DA	Reacción Diels-Alder.
TS	Estado de transición por sus siglas en inglés (<i>Transition State</i>).
E ₀	Energía del estado fundamental.
V	Potencial externo.
Cp	Ciclopentadienilo.
Tp	Trispirazolil borato.
E _a	Energía de activación.
Acac	Acetilacetonato.
SCF	Campo auto consistente, por sus siglas en inglés (<i>Self Consistent Field</i>)

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química organometálica

Se considera a la química organometálica de los metales de transición, como un puente de unión entre la química orgánica clásica y la química inorgánica, debido al estudio de la interacción entre iones de metales inorgánicos con moléculas orgánicas. La química organometálica, es una parte de la química que estudia complejos que contienen enlaces metal-carbono. Es una de las áreas de investigación química más interesantes y de más rápido crecimiento. Abarca una amplia variedad de compuestos químicos y sus reacciones: compuestos que contienen enlaces σ y π entre átomos metálicos y carbono, compuestos en racimo, que contienen uno o más enlaces metal-metal y moléculas de tipo estructurales y reactividad inusuales o desconocidas.¹

En los últimos años, la química organometálica ha proporcionado métodos de síntesis muy efectivos particularmente en el campo de la química orgánica. Muchos compuestos organometálicos forman catalizadores útiles, por consiguiente, tienen un gran interés industrial. Así mismo una infinidad de reactivos organometálicos participan en la síntesis total de las numerosas moléculas, muchas de las cuales son biológicamente activas.²

Por otro lado la química inorgánica explora el concepto de “catálisis”.³ La catálisis es un área multidisciplinaria que tiene importantes aplicaciones que van desde la química de materiales hasta la bioquímica y la farmacéutica, que ha desempeñado un papel central en la química, la industria y en la sociedad moderna. El concepto de catálisis apareció aproximadamente hace 200 años. Sin embargo, el fenómeno de la catálisis se conoce y se utiliza desde hace miles de años, aunque sin desarrollar a profundidad su teoría y características. La catálisis generalmente se puede dividir en dos tipos de acuerdo con las relaciones entre las fases de los catalizadores y los reactivos, es decir, la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea.

En la catálisis homogénea, los catalizadores están en la misma fase que los reactivos, y con frecuencia que los productos. Esto favorece el contacto suficiente entre catalizador y los reactivos, resultando en una alta eficiencia catalítica. Muchos catalizadores homogéneos se componen de un átomo metálico de transición, estabilizados por los ligandos apropiados. Estos catalizadores tienen la ventaja de que, al modificar racionalmente a los ligandos, se pueden mejorar las propiedades y el rendimiento catalítico.

La catálisis heterogénea, por el contrario, cubre nominalmente todos los casos en que los catalizadores y reactivos se encuentran en diferentes fases. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la catálisis heterogénea se refiere a un catalizador sólido que cataliza una reacción de gas-gas o gas-líquido. Aunque los catalizadores heterogéneos suelen ser menos activos y/o selectivos en comparación con los catalizadores homogéneos, son bastante estables y fáciles de separar del sistema de reacción. Por lo tanto, la mayoría de las catálisis industriales se basan principalmente en procesos de catálisis heterogénea.

En este ámbito, los compuestos organometálicos han ocupado una posición central en la síntesis orgánica debido a su reactividad, la cual depende en gran medida del tipo de los ligantes unidos al metal. La mayoría de los compuestos organometálicos son altamente selectivos debido que al variar la naturaleza electrónica y estérica de sus ligantes se puede modular su reactividad y así lograr la selectividad permitiendo la preparación de complejos sin la participación de grupos protectores. Esto permite el diseño de estrategias novedosas para realizar reacciones catalizadas por metales de transición. Uno de los ejemplos de esta área en estudio son los reactivos de Grignard y los reactivos de boro para formación de enlaces carbono-carbono, la cual se ha podido mejorar debido a la participación de los catalizadores de metales de transición, permitiendo el desarrollo de métodos simples y útiles para lograr la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomos (los heteroátomos pueden ser N, O, S etc.)

Por otro lado, los iones de metales de transición pueden unirse a ligantes (L) dando lugar a compuestos de coordinación, o complejos ML_n , como en el caso de los conocidos aquo-iones $[M(OH_2)_6]^{2+}$ ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co$ o Ni), siendo la química organometálica un *subcampo* dentro de la química de coordinación en el que los complejos tienen enlaces tipo M-C. Las especies organometálicas tienden a ser más covalentes, y el metal suele estar en un estado de oxidación más bajo que en otros compuestos de coordinación. Algunos ligantes típicos que suelen enlazar a metales de transición en estados de oxidación bajos son CO, alquenos y arenos, como por ejemplo en $Mo(CO)_6$, $(C_6H_6)Cr(CO)_3$ o $Pt(C_2H_4)_3$.⁴

2. ANTECEDENTES

2.1. Iridio

El Iridio de símbolo "Ir" es un metal de transición que se caracteriza por ser duro, pesado y de color blanco caracterizado también como el metal más resistente a la corrosión, descubierto por el químico británico Smithson Tennant en 1804 y debe su nombre a la naturaleza iridiscente de algunos de sus compuestos.⁵ Se ubica en la tabla periódica en el grupo IX (B), periodo VI con configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^76s^2$. Los estados de oxidación más estables son Ir (I) e Ir (III). Es el elemento químico de número atómico 77. La masa atómica del iridio es 192.22. El Ir(III) presenta una configuración electrónica d^6 que en compuestos octaédricos y ligantes de campo alto tienen una escasa tendencia a disociarse. Para estados de oxidación (I), con configuración d^8 , existen especies diamagnéticas tanto como tetra como pentacoordinadas.⁵

2.2. Complejos bimetálicos.

En comparación con otros metales, los complejos bimetálicos de iridio usualmente no presentan enlace metal-metal, pero son puenteados por una variedad de tipos de ligantes. Los grupos puenteados más comunes son las difosfinas, un ejemplo de difosfinas es $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (Figura 1).⁶

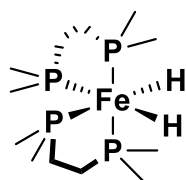
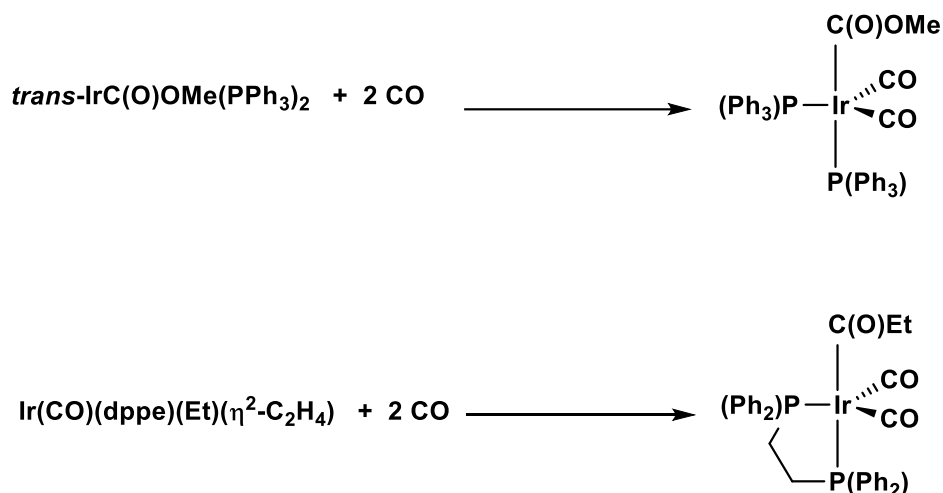


Figura 1. Estructura de la $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$.

2.3. Coordinación del Iridio en sus estados de oxidación (I) y (III)

Uno de los ejemplos de Ir con número de oxidación (I) son los complejos de iridio pentacoordinado (IrL_4X), por ejemplo, la reacción de complejos de indenilo, $\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$ con $\text{P}(\text{OMe})_3$ produce $\text{Ir}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2][\text{P}(\text{OMe})_3]_4$.

También se han reportado complejos tetracoordinados de Ir (IrL_3X) cuatro ligantes neutros y un ligante aniónico. Un ejemplo de este son los complejos de $\text{IrH}(\text{dieno})\text{L}_2$, en el cual se estudian reacciones de transferencia de hidrógeno de alcoholes a ciclohexanona. Así mismo se conocen estructuras de complejos pentacoordinados (Esquema 1).⁷



Esquema 1. Estructuras de complejos de Ir pentacoordinado.

Estas estructuras (Esquema 1) muestran preferencia por aceptación- π y ligantes más grandes en posición ecuatorial. Un estudio de complejos de iridio(III) pentacoordinado se han llevado a cabo, pero se ha concluido que el iridio no es estable cuando se encuentra pentacoordinado, debido a su naturaleza. Respecto a los complejos de iridio hexacoordinados son predominantemente de iridio(III), tales complejos son formados directamente por otros complejos de iridio(III) o desde una adición oxidativa a iridio.

2.4. Sistemas aromáticos.

2.4.1. Benceno.

En 1866,⁸ la estructura del benceno fue propuesta por Kekulé. Su "aromaticidad" y otras propiedades han sido temas muy discutidos en la química orgánica. El benceno es un compuesto denominado aromático por excelencia, y define características que debe cumplir un compuesto para considerarse aromático:

- Es una estructura cíclica y contiene un cierto número de enlaces π conjugados.
- Tiene átomos en el anillo con un orbital p sin hibridar, (sus átomos en el anillo presentan una hibridación sp^2).
- Sus orbitales p atómicos sin hibridar se pueden traslapar para formar un anillo continuo de orbitales paralelo.
- Presenta una estructura plana la cual permite un traslape efectivo.
- La deslocalización de los electrones π en el anillo disminuye la energía electrónica.
- Cumple con la regla de Hückel ($4n + 2$) donde n debe tomar valores enteros.

Sus propiedades aromáticas son más acentuadas, en comparación con otros heterociclos análogos, los cuales resultan de la sustitución formal de un grupo C-H del benceno por un heteroátomo isoelectrónico, dando lugar, por ejemplo, a la piridina, al fosfabenceno, al arsabenceno, al catión tiabenceno o al anión boratabenceno (Figura 2).

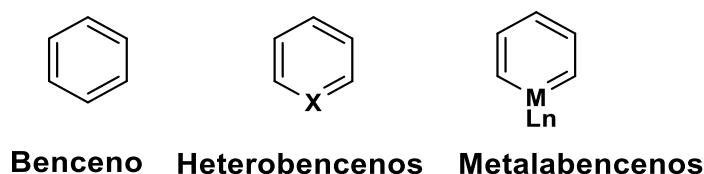


Figura 2. Benceno y heterociclos análogos a benceno.

2.4.2. Metalabencenos

Los metalabencenos⁹ son compuestos en el cual un grupo C-H del benceno se ha sustituido por un metal de transición con sus ligandos asociados. Estos conforman una familia de compuestos de muy reciente creación, de la cual se conoce muy poco a cerca de ellos. Durante los últimos 15 años este tipo de compuestos ha aumentado significativamente su interés, al mismo tiempo se han promovido diferentes rutas de preparación.¹⁰ En estudios recientes se buscó determinar si existen propiedades aromáticas incluyendo el estudio de su reactividad. Antes de su análisis y obtención en el laboratorio, en 1979 se predijo de forma teórica, la posible existencia de algunos tipos de metalabencenos.¹¹ Durante posteriores análisis se ha observado que la gran mayoría de los metalabencenos sustituidos conocidos tienen

sustituyentes de naturaleza donadora de electrones. Un ejemplo de metalabenceno se muestra en la (Figura 3).

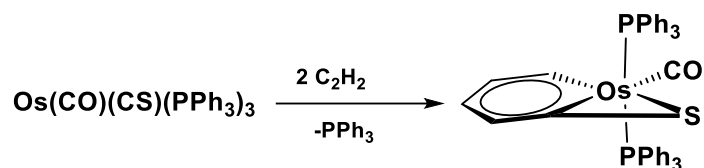
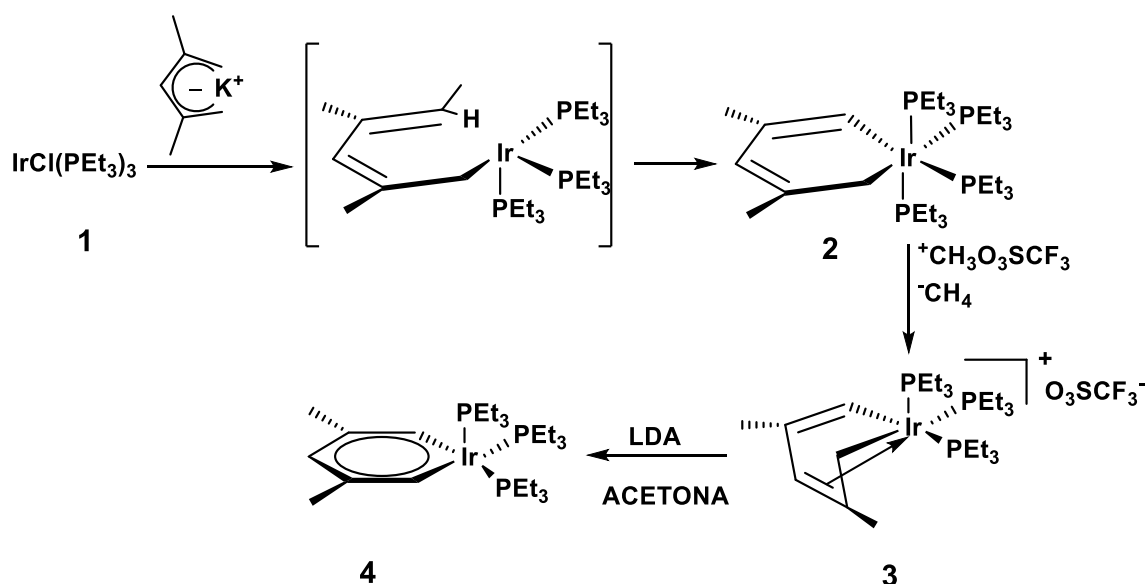


Figura 3 Osmabenceno descrito en 1982.¹²

2.4.3. Iridabencenos

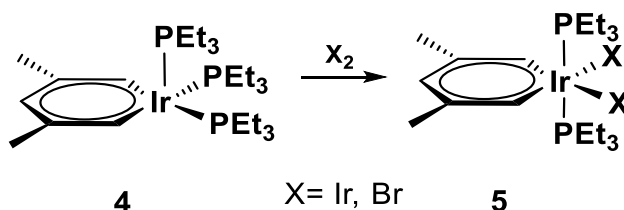
Bleeke y colaboradores en 1989¹³ sintetizaron el primer iridabenceno simétrico a partir del complejo inestable del ciclopentadienilo, el que por activación del enlace C-H genera el iridaciclohexadieno **2**, este adquiere su aromaticidad en dos pasos (abstracción del hidruro y desprotonación del ligante alquilo) para generar el iridabenceno **4** (Esquema 2).



Esquema 2. Síntesis propuesta de iridabenceno por el grupo de Bleeke.¹³

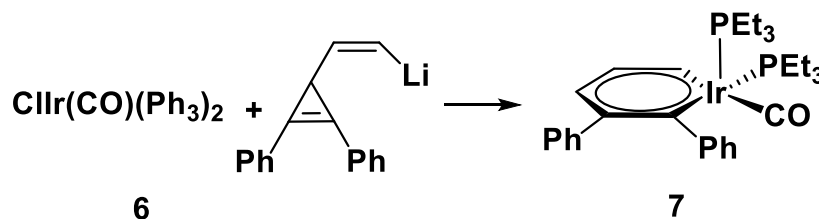
Un segundo ejemplo es la generación del metalabenceno **5** a partir de **4**. Por reacción con I_2 o Br_2 , se produce la oxidación del centro metálico de Ir(I) a Ir(III),

generando otros iridabencenos que también poseen 18 e⁻ en su capa de valencia del metal **5** (Esquema 3).



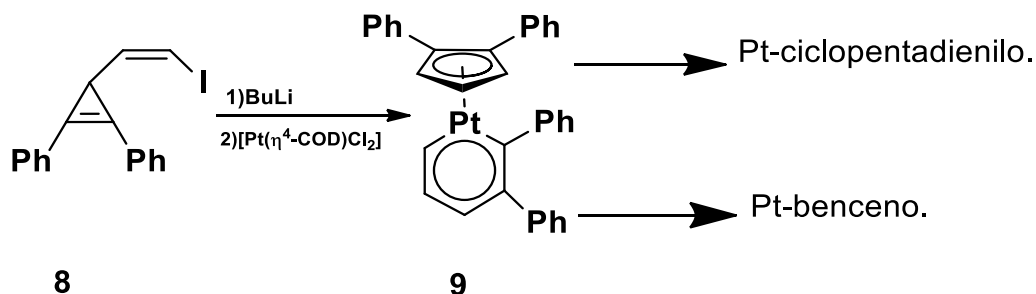
Esquema 3. Generación de iridabencenos con 18 e⁻ en la capa de valencia.

En 1999, se desarrolla una nueva síntesis de metalabencenos propuesta por Haley y colaboradores,¹⁴ en la cual utilizan como precursor los cinco átomos de carbono del 3-vinil-1-ciclopropeno (Esquema 4).



Esquema 4. Síntesis para la generación de metalabencenos propuesta por Haley.¹⁴

Con base en esta ruta sintética posteriormente el primer ejemplo de un platinabenceno, del cual sobresale por contener en su estructura dos de las posibles formas isómeras de la agrupación Pt-C₅R₅, un Pt-benceno y un Pt-ciclopentadienilo (Esquema 5).



Esquema 5. Ruta Sintética para la preparación de un platinabenceno.¹³

La revisión bibliográfica sobre complejos de Ir en estados de oxidación (I) y (III) considerando reportes que incluyen cálculos teóricos esto para entender los

mecanismos de reacción involucrados, tiene como propósito instruir y documentar al lector sobre las reacciones del Ir con estado de oxidación (I) y (III), dependiendo de la fuerza y labilidad del enlace Ir-L. Estos ligantes (L= H₂O, CO, THF, Ph₃CN) son de mayor importancia en los objetivos de esta investigación para saber la funcionalidad y de sus estructuras en la obtención de las nuevas especies ya reportadas en los artículos previos al estudio.

2.5. Ligante de tipo Tp^{Me2}

El ligante aniónico hidrottris(3,5-dimetil-pirazolil)borato, [HB(CH₃Me₂N₂)₃]⁻ o Tp^{Me2} es considerado como una especie voluminosa, más utilizado que en relación con el Cp, el cual se caracteriza por formar enlaces particularmente fuertes a los centros de Ir(III).¹⁶

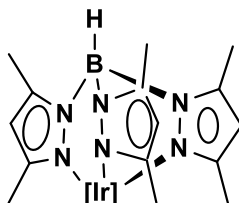


Figura 4. Ligante Tp^{Me2} coordinado a Ir.

El grupo B-H se caracteriza por ser reductor y susceptible de reaccionar como borohidruros aniónicos de fórmula HBR₃⁻, por tanto, la carga negativa del Tp^{Me2} está deslocalizada y el borohidruro se encuentra estéricamente protegidos por los grupos CH₃ de los pirazoles. Otros grupos que también pueden ser susceptibles a la reacción son los anillos pirazolilos, en enlaces C-H aromáticos como en los grupos CH₃, mediante especies electrofílicas. Por otro lado, los CH₃ cercanos al metal podrían experimentar procesos de metalación, las cuales son reacciones afines con el ligante Tp^R (R= H, CH₃..) más simple.¹⁷

Los enlaces Ir-C, son estables a la ruptura proteolítica incluso con ácidos fuertes y son particularmente inertes frente a procesos de eliminación.¹⁸ La estructura y reactividad del complejo de Ir(III) con el ligante Tp^{Me2} (denominado en adelante como [Ir] (Tp^{Me2}), (Figura 4) ha sido estudiado por métodos teórico-experimentales. Estos son el principal foco de atención en la presente monografía.

2.6. Estudio de las reacciones químicas.

Las reacciones orgánicas se pueden clasificar, de acuerdo con la forma en que se llevan a cabo y con los intermediarios que se encuentran involucrados. Para tener un estudio adecuado de las reacciones es indispensable escribir la ecuación completa, especificando tanto los reactivos como los productos. Asimismo, para saber si una reacción ocurre hacia la formación de productos es importante el estudio de su termodinámica, ya que la cantidad de reactivos y productos presentes en el equilibrio dependen de sus estabilidades relativas. Aun cuando el equilibrio pueda tender hacia la formación de un producto, es posible que la reacción no se lleve a cabo con gran rapidez, por tal motivo el estudio de su cinética es indispensable para la valoración de la velocidad de la reacción bajo diferentes condiciones y concentraciones de reactivos. La comprensión de la cinética ayuda a proponer mecanismos de reacción consistentes con el comportamiento observado. Por tanto, para comprender una reacción, también se debe conocer su mecanismo.

2.6.1 Mecanismos de reacción

Se caracteriza por ser una descripción detallada de los pasos a seguir entre los reactivos para formar los productos. Esta descripción incluye exactamente cuales enlaces químicos se rompen y cuales se forman, paso a paso, para generar los productos observados. El mecanismo incluye la termodinámica y la cinética de reacción.¹⁹

Desde el punto de vista termodinámico se deben considerar los cambios de energía que acompañan a las transformaciones físicas y químicas, los cuales permiten comparar la estabilidad de los reactivos y productos, y predecir cuales compuestos son favorecidos en el equilibrio.⁸

Desde el punto de vista cinético, este estudio contempla la rapidez de la reacción, que determina que productos se forman más rápido. Esta rapidez está directamente relacionada a la energía de activación (E_a) de las especies intermediarias inestables conocidas como estados de transición (Figura 5). La cinética también ayuda a predecir como cambiará la rapidez si cambiamos las condiciones de una reacción.

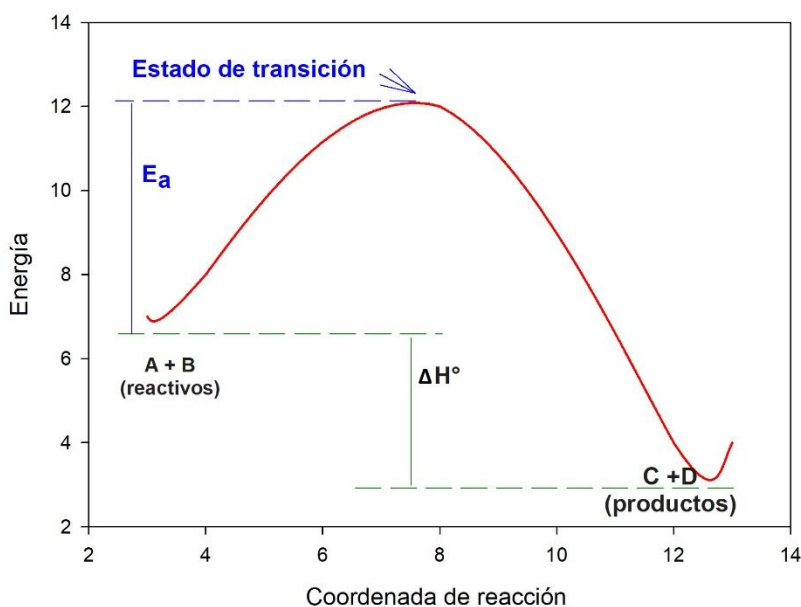


Figura 5. Diagrama de energía de reacción para una reacción exotérmica en un solo paso.⁸

Cuando un mecanismo explica satisfactoriamente una amplia gama de hechos y si además es consistente con los mecanismos propuestos para otras reacciones relacionadas, se pueden hacer predicciones y verificar experimentalmente las condiciones que permiten establecer si el mecanismo está bien fundamentado y pasa a formar parte de la teoría en química orgánica.

Un mecanismo de reacción es importante porque contribuye a instituir el marco dentro de cual se colocan los hechos observados. La comprensión del mecanismo facilita el conocimiento de un patrón en la compleja clasificación de las reacciones químicas. Muchas reacciones, aparentemente sin relación, tienen lugar a través del mismo mecanismo o por mecanismos análogos. Sabiendo como tiene lugar una reacción, es posible modificar las condiciones experimentales de manera racional, para que mejore el rendimiento del producto de interés y/o para cambiar por completo el curso de la reacción y obtener un resultado diferente.

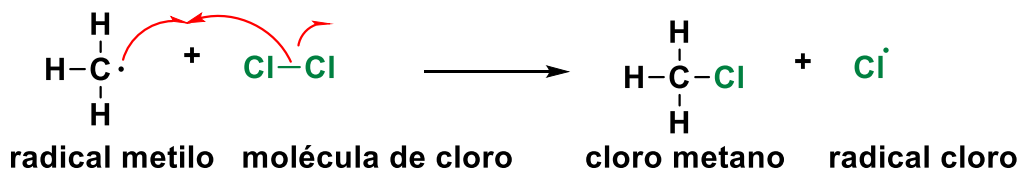
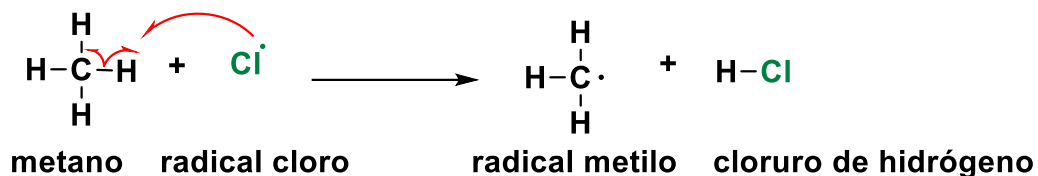
Un ejemplo de mecanismo es la reacción en cadena mediante radicales libres (Esquema 6)⁸

Mecanismo de reacción

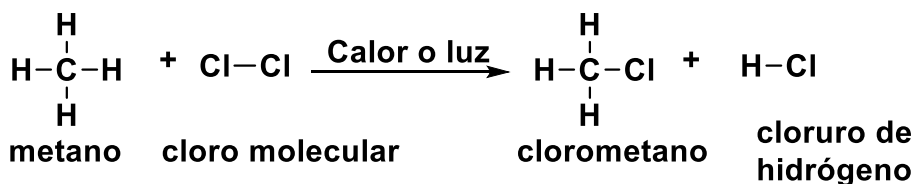
Paso 1: Iniciación (generación de radicales).



Paso 2: Propagación



Reacción global



Esquema 6. Reacción en cadena vía radicales libres⁸.

2.7. Estudio teórico de los mecanismos de reacción.

Existen en la actualidad una variedad de metodologías teóricas que permiten estudiar las especies intermediarias que aparecen en los mecanismos de reacción con fundamento en las leyes de la mecánica cuántica. El principal objetivo de estos métodos es describir la energética del proceso completo de transformación a partir de reactivos y hasta llegar a los productos, conocido como perfil de energía de la reacción. A continuación, se hace una breve introducción de dichos métodos.

2.7.1. La Química Cuántica.

La mecánica cuántica es una rama de la física que estudia el comportamiento de los sistemas microscópicos, entre los que encontramos a los electrones, los átomos y las moléculas. A diferencia de los sistemas macroscópicos, estas especies no pueden ser descritas utilizando las leyes de la mecánica clásica, por lo que, esta disciplina desarrolla una descripción más precisa de los sistemas electrónicos mediante una base teórica más robusta y sofisticada. Por su parte, la química cuántica aplica las teorías y postulados de la mecánica cuántica a los problemas estudiados en diferentes ramas de la química, permitiendo un entendimiento más profundo de sus propiedades y comportamiento.²⁰ Además, tiene la capacidad de hacer predicciones cualitativas de muchas propiedades electrónicas y moleculares. En la práctica, los resultados de estas teorías se implementan en programas computacionales que resuelven numéricamente las ecuaciones derivadas de la química cuántica y representan una solución aproximada del problema físico con una interpretación en el contexto de la química.

2.7.2. Ecuación de Schrödinger

La ecuación de Schrödinger es el objetivo central de estudio en la mecánica cuántica, ya que permite describir el comportamiento de cualquier sistema microscópico, (Ecuación 1). La solución de la ecuación de Schrödinger en la química cuántica nos permite determinar la función de onda asociada al sistema en estudio, la cual, por construcción, contiene toda la información que define el estado cuántico del sistema, por lo que a esta función también se le conoce como función de estado. La ecuación de Schrödinger tiene la siguiente forma:

$$\hat{H}\psi_n(r, R) = E_n\psi_n(r, R) \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$\hat{H} = \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U(r) \right) \quad \text{Ecuación (2)}$$

En donde \hat{H} se conoce como el operador Hamiltoniano, (Ecuación 2), Ψ_n es la función de onda y E_n se corresponde a la energía total del sistema. Es importante notar que esta ecuación tiene la forma de un problema de eigenvalores y eigenfunciones, en donde el resultado de “operar” (aplicar) \hat{H} a la función de onda (la eigenfunción) la modifica y el resultado es igual a una constante (el eigenvalor, E_n) multiplicada por la misma función, siendo esta constante la energía correspondiente al estado descrito por Ψ_n . El subíndice n describe la existencia de diferentes estados posibles (cada uno asociado a una energía) que satisfacen la

ecuación y que describen un espectro discontinuo de energías entre cada estado. n toma valores enteros (1, 2, ...). Esta característica está directamente relacionada con la naturaleza “cuántica” de los sistemas microscópicos.

De manera precisa, la (Ecuación 1) corresponde a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (o en el estado estacionario). En general, las funciones de onda dependen tanto de las coordenadas espaciales de las partículas que conforman el sistema como del tiempo [$\Psi_n(r,t)$]. Aunque para la mayoría de las propiedades de interés en la química la solución estacionaria es suficiente y de enorme utilidad. Una vez resuelta la ecuación de Schrödinger, es decir, conociendo $\Psi_n(r)$ se puede conocer el “valor esperado” ($\langle o \rangle$) de cualquier propiedad “observable” del sistema aplicando la expresión, (Ecuación 3):

$$\langle o \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(r) \hat{O} \psi_n(r) dr \quad \text{Ecuación (3)}$$

En donde \hat{O} corresponde a un operador mecánico-cuántico asociado a la propiedad observable. Estos valores esperados corresponden a cantidades físicas que se pueden medir experimentalmente.

Existen diversos métodos computacionales que permiten resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares, los cuales son rutinariamente aplicados en la química cuántica para su estudio. A continuación, se hace una breve reseña de los métodos más importantes.

2.7.3. Métodos computacionales de cálculo molecular.

Debido a la presencia de varios núcleos en moléculas poliatómicas, los cálculos mecanocuánticos en moléculas son mucho más costosos en comparación con los cálculos para átomos o moléculas diatómicas. La función de onda electrónica de una molécula diatómica es una función de un parámetro solamente: la distancia internuclear. A diferencia de una molécula poliatómica en donde la función de onda electrónica depende de varios parámetros: las distancias de enlace, ángulos de enlace, y ángulos diedros de rotación entorno a enlaces simples (estos ángulos definen la conformación molecular). Para una molécula poliatómica, el tratamiento teórico completo incluye el cálculo de la función de onda electrónica considerando un intervalo para cada uno de estos parámetros que describan las conformaciones más estables (en equilibrio). Las distancias y ángulos de enlace de equilibrio se obtienen como aquellos valores que minimizan la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear.

Las cuatro aproximaciones de mayor relevancia para calcular la energía y otras propiedades moleculares son:

- a) Métodos basados en la función de onda.
- b) Métodos basados en la teoría del funcional de la densidad.
- c) Métodos semiempíricos.
- d) Métodos de mecánica molecular.²¹

Cabe mencionar que los dos primeros están basados de la manera más rigurosa posible en las leyes de la mecánica cuántica, los últimos dos consideran simplificaciones incorporadas a través del conocimiento de propiedades medidas experimentalmente o calculadas mediante métodos más sofisticados para reducir la complejidad de los cálculos computacionales. A su vez, los métodos computacionales se pueden clasificar en variacionales y perturbativos, como se explica más adelante.

2.7.4. Método Hartree-Fock

El método Hartree-Fock (HF), que es un método basado en la función de onda, utiliza un producto antisimetrizado de spín orbitales, para representar a la función de onda. La búsqueda de dicho producto de funciones ϕ , de un electrón minimizan $\int \phi^* \hat{H} \phi dr$ donde \hat{H} es el Hamiltoniano verdadero, y, por tanto, es un cálculo ab initio. Esta representación de la función de onda se conoce como determinante de Slater.

Al considerar un solo determinante en el método de HF se está despreciando la correlación electrónica. Los métodos que abordan este problema se conoce como métodos post-HF.

En este método, la función de onda HF es un determinante de Slater de Spin-orbitales ϕ_j , que se opera de manera análoga a la ecuación de Schrödinger (Ecuación 4), pero se busca minimizar la energía en un ajuste variacional de coeficientes en un procedimiento conocido como campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés).

$$\hat{F}(i)\phi(i) = \varepsilon_i\phi(i) \text{ Ecuación (4)}$$

Donde \hat{F} representa el operador de Hartree-Fock, el cual es el hamiltoniano de Hartree-Fock efectivo, y, ε representa el valor propio, que corresponde a la energía del espín-orbital.

2.7.5. Métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

La teoría del funcional de la densidad (DFT) intenta calcular la energía del estado basal (E_0) y otras propiedades moleculares a partir de la densidad electrónica del estado basal.

Un funcional $F[f]$ es una regla que asocia un número a cada función. Por ejemplo el funcional $F[f] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)f(x) dx$ asocia un número, obtenido por la integración de $|f|^2$ en todo espacio, a cada función cuadráticamente integrable $f(x)$. La integral variacional $W[\phi] = \langle \phi^* | \hat{H} | \phi \rangle / \langle \phi^* | \phi \rangle$ es un funcional de la función de variación ϕ y da un número para cada función ϕ que se comporta bien.

La función de onda electrónica de una molécula de n -electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín, debido a que el operador Hamiltoniano contiene solamente términos espaciales de uno y dos electrones, la energía molecular se puede escribir en términos de integrales que implican solamente seis coordenadas espaciales. Por tanto la función de onda de una molécula polielectrónica contiene más información que la que es necesaria, y carece de significado físico directo.²¹

El método basado en la teoría de los funcionales de la densidad tiene su fundamento en el teorema de Hohenberg-Kohn que establecen: (1) que la energía de cualquier estado basal de cualquier sistema electrónico está determinada por un funcional de la densidad electrónica. (2) Esta energía está acotado por el principio variacional en el que la energía "real" para un sistema electrónico tiene el mínimo valor posible para el estado basal.

La implicación de estos teoremas sugiere que es posible conocer la energía del estado basal para cualquier "sistema electrónico" a partir de la densidad electrónica la cual se define en un espacio tridimensional. En contraste, la función de onda permitiría conocer cualquier propiedad en el estado basal incluyendo a la energía, sin embargo, es un objeto matemático más complejo.²⁰

En 1964,¹⁸ Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado basal no degenerado, la energía molecular, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, una función de solamente tres variables. Por tanto, la energía electrónica del estado basal E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional.

Un problema práctico derivado de los teoremas de Hohenberg y Kohn es que no se conoce la naturaleza del funcional universal de la densidad, lo que limita la aplicabilidad de dichos teoremas.

Una solución a este problema se dio en 1965^{20,21} cuando Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 . Este método consiste en la aplicación del método de Kohn-Sham que utiliza la aproximación de una combinación lineal de orbitales atómicos y resuelve ecuaciones de manera análoga al método de Hartree-Fock.

Una Ψ para un sistema de n electrones contiene $3n$ coordenadas, tres para cada electrón, (cuatro si se considera el espín). La densidad electrónica se considera como, (Ecuación 5):

$$\rho(\vec{r}) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}_1, s_2, \vec{r}_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N)|^2 \quad \text{Ecuación (5)}$$

Mientras que la complejidad de la función de onda se incrementa con el número de electrones, la densidad electrónica tiene el mismo número de variables independiente del tamaño del sistema. El único problema es que aunque ha sido probado que cada densidad diferente produce una energía de estado basal diferente, el funcional que conecta estas dos cantidades es desconocido.²²

El objetivo del método DFT es designar funcionales que relacionan la densidad electrónica con la energía.²² Todos los términos excepto la repulsión núcleo-núcleo son funcionales de la densidad. La energía funcional puede ser dividida en tres partes: energía cinética, $T[\rho]$, atracción entre núcleos y electrones, $E_{ne}[\rho]$ y repulsión electrón-electrón.

2.7.6. Método variacional

El método de variación (o variacional) es de mayor relevancia en la mecánica cuántica debido a que constituye la base de la mayoría de los cálculos efectuados sobre átomos y moléculas. No solo permite efectuar cálculos para moléculas complejas, sino que también permite comprender la naturaleza de los átomos y de los enlaces químicos. Este método es de suma utilidad ya que permite obtener las energías de los átomos y moléculas en sus estados basales.

Este principio indica que la energía calculada por medio de la (Ecuación 6), con cualquier función de prueba, no puede ser inferior a la energía verdadera para el estado basal del sistema. Si la función elegida fuera la eigenfunción verdadera,

entonces se obtendría la energía exacta. De lo contrario, la energía calculada sería superior a la energía verdadera.

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad \text{Ecuación (6)}$$

Por tanto, para calcular energías confiables por el método de variación, es mejor elegir funciones de onda de prueba ajustables que se relacionen lo más aproximadamente posible al sistema de estudio.

Uno de los procedimientos utilizados en el método de variación es el procedimiento de interacción de configuración (CI) el cual implica la adición de funciones de onda correspondientes a estados electrónicos excitados.²³ Este método, al igual que otros conocidos como "post-Hartree-Fock", parten de la función de onda obtenida mediante el método de Hartree-Fock e incorpora la descripción de estados excitados mediante el uso de combinaciones lineales de determinantes de Slater para representar a la función de onda. Esto mejora considerablemente el nivel de precisión de las propiedades calculadas, pero a un costo computacional mucho mayor.

2.7.7. Métodos perturbativos

Es un método empleado para tratar las energías de repulsión interelectrónicas, consiste en comenzar con una solución exacta de la ecuación de Schrödinger para un sistema conocido y después agregar términos adicionales para tratar con el sistema real.

En este método se le llama ecuación no perturbada $\hat{H}^0 \psi^0 = \hat{E}^0 \psi^0$, la teoría de perturbación de primer orden en un solo término \hat{H}' conocida como perturbación, se suma al hamiltoniano para el sistema no perturbado.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

La perturbación se puede relacionar con energías potenciales interelectrónicas. El procedimiento es obtener una solución aproximada expresando la eigenfunción como una serie de potencias en un parámetro ficticio.²³ los métodos perturbativos, que también son métodos post-Hartree-Fock basados en función de onda, permiten mejorar el nivel de precisión de los cálculos a medida que se incorporan de manera sucesiva perturbaciones de mayor orden. No obstante, al igual que como ocurre para los métodos de interacción de configuraciones, los métodos perturbativos en la práctica son demasiado costosos en términos computacionales como para poder estudiar la mayoría de los sistemas químicos de interés que contengan más de 10

átomos. Por este motivo el método del funcional de la densidad representa el mejor equilibrio entre calidad de los resultados obtenidos y tiempo de cómputo, convirtiéndolo en el método de elección para el estudio de mecanismos de reacción.

2.8. Superficie de energía potencial

En el contexto de la química cuántica, el concepto de superficie de energía potencial (PES) surge del empleo de la aproximación de Born-Oppenheimer en la que se separan los términos electrónicos de los nucleares en la ecuación de Schrödinger, para reducir la complejidad del problema a resolver. Esta aproximación se basa en el hecho de que las masas de los electrones son de varios órdenes de magnitud menores a la de los núcleos, por lo que se puede considerar que los electrones se “mueven” alrededor de las posiciones nucleares fijas.

Como resultado de aplicar esta aproximación, la ecuación de Schrödinger para un sistema molecular se puede separar en dos ecuaciones, una de las cuales describe las contribuciones de los núcleos mientras que la segunda contiene solo términos electrónicos y se conoce como ecuación de Schrödinger electrónica.

Esta ecuación describe el comportamiento de los electrones de una molécula en el contexto de posiciones atómicas fijas, por lo que la ecuación se resuelve para cada configuración atómica de interés, permitiendo obtener la energía (potencial) electrónica. La superficie de energía potencial para un sistema molecular describe esta energía electrónica como función de coordenadas moleculares (o posiciones atómicas).

Se pueden considerar distintos tipos de PES dependiendo de la complejidad del sistema molecular y también del contexto químico en que se estudia. Por ejemplo, para moléculas diatómicas es común graficar la curva de energía potencial como se muestra en la (Figura 6). Esta grafica describe como varia la energía potencial como función de la distancia interatómica. En la sección de metodología se describe el procedimiento para generar esta y otras curvas de energía potencial. Algunas características relevantes de esta gráfica son la distancia de equilibrio y el límite de disociación. La primera corresponde a la distancia en la que la energía alcanza un mínimo, mientras que la segunda corresponde al límite en el que la energía se vuelve independiente de la distancia. A valores pequeños de r , la energía aumenta rápidamente, mientras que a distancias mayores la energía potencial se vuelve constante. La curva de energía potencial es una versión unidimensional de las PES que se estudian comúnmente en la química, que por lo regular son $\sim 3N$ -dimensionales, siendo N el número de átomos en la molécula.

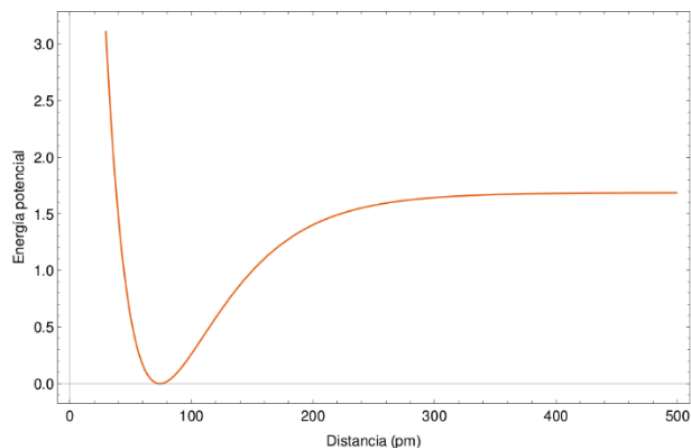


Figura 6. Curva de energía potencial para la molécula de H₂.

En la (Figura 7) se muestra la curva de energía potencial que corresponde a la rotación del enlace C-C del 1,2-dicloroetano, en donde se pueden encontrar diferentes mínimos y máximos de energía al rotar el ángulo diedro Cl-C-C-Cl. En 180° se encuentra el “mínimo global” que corresponde a la conformación *anti* de menor energía, mientras que en 60 y 300° se encuentran dos “mínimos locales” correspondiente a conformaciones “alternadas”. Los máximos cercanos a 120 y 240° corresponden a conformaciones “eclipsadas” entre átomos de Cl y de H, mientras que en el máximo a 0° (o 360°) los dos átomos Cl se encuentran “eclipsados”.

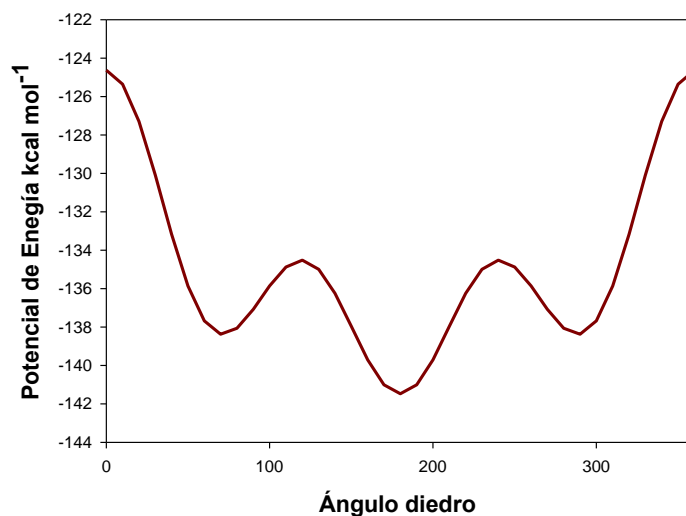


Figura 7. Curva de energía potencial para la molécula del 1,2-dicloroetano.

El estudio de sistemas moleculares o reacciones químicas más complejas requiere considerar PES de alta dimensionalidad (hipersuperficies), en las que una representación gráfica no es posible. Por este motivo es común utilizar

representaciones simplificadas o aproximadas para que puedan ser graficadas. Dos ejemplos de este tipo de graficas se muestran en la (Figura 8), donde se representa la energía como función de dos coordenadas moleculares, una distancia y un ángulo de enlace.

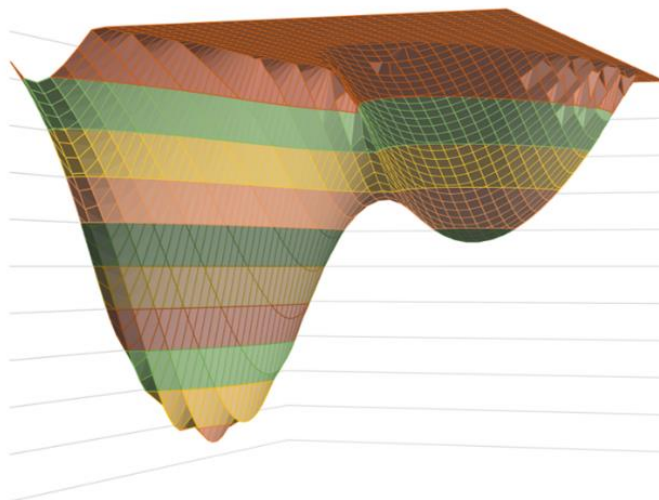


Figura 8. Representación gráfica de la PES.

La termodinámica de un mecanismo de reacción suele describirse utilizando perfiles o curvas de energía libre en relación a la coordenada de reacción, que correspondería a la ruta seguida sobre la superficie de energía libre que conecta a los reactivos y productos pasando por estados de transición minimizando la energía. En la (Figura 9) se muestra un ejemplo de la β -eliminación que se lleva a cabo en un halogenuro.

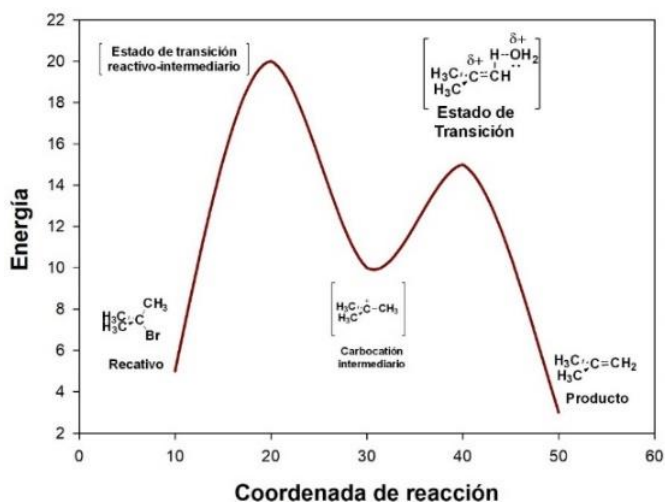


Figura 9 Coordenada de reacción de la β -eliminación en un halogenuro.

2.8.1 Estudio y caracterización de la PES (superficie de energía potencial).

Los métodos de función de onda, así como los métodos basados en la DFT utilizan tanto la aproximación de Born-Oppenheimer como el método de campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés) para obtener una descripción aproximada de la función de onda o la densidad electrónica. A este procedimiento se le suele llamar cálculo SCF o de punto simple, en el sentido de que se considera solamente una configuración fija de las posiciones de los núcleos. El resultado del cálculo SCF representa un punto de la PES, por lo que la descripción completa de la PES requeriría un número indeterminado de cálculos SCF. Para fines prácticos y en el contexto de la química, no es necesario calcular la PES completa, en lugar de esto se localizan y describen diferentes tipos de “puntos críticos” de la PES y se considera su relevancia en la química. El procedimiento de la clasificación de los puntos críticos se le conoce como “caracterización”.

La caracterización de los puntos críticos de la PES sigue criterios matemáticos muy bien definidos, los cuales se evalúan mediante el cálculo del gradiente y del Hessiano de la energía. El primero se define como el vector que contiene las derivadas parciales de la energía con respecto a cada una de las coordenadas “internas” moleculares (q_i). El Hessiano es una matriz que contiene las segundas derivadas parciales de la energía con respecto a las mismas coordenadas.

Las coordenadas internas corresponden al conjunto de grados de libertad (variables) de las que depende la energía, estas se derivan de las posiciones (coordenadas cartesianas) de los átomos en una molécula. Del conjunto de $3N$ coordenadas cartesianas (donde N es el número de átomos), tres grados de libertad describen movimientos traslacionales de la molécula y otros tres (o dos para moléculas lineales) describen movimientos rotacionales, los cuales no tiene un efecto en la energía potencial del sistema. De esta manera, se requieren de $3N-6$ ($3N-5$ en moléculas lineales) variables para describir la energía potencial del sistema, estos grados de libertad describen movimientos vibracionales en los cuales se modifican las posiciones relativas de los átomos cambiando su configuración que, en otras palabras, “deforman” la estructura molecular y tienen un efecto en la energía potencial del sistema.

Los puntos críticos de la PES por definición tienen todas las componentes del vector gradiente igual a cero. Estos puntos corresponden a puntos extremos (máximos y mínimos), puntos de inflexión y puntos de silla, en la PES. Para distinguir entre estos tipos de puntos críticos es necesario además diagonalizar la matriz Hessiana para obtener sus eigenvalores. Cuando todos los eigenvalores son positivos, significa que el punto crítico en un estudio corresponde a un mínimo en la PES, mientras

que, si todos los eigenvalores son negativos corresponden a un máximo. El caso de eigenvalores igual a cero corresponde a puntos de inflexión, mientras que, cuando se tienen algunos eigenvalores positivos y otros negativos se tiene un punto de silla. Estos últimos se interpretan como puntos críticos en los que la energía es un mínimo para algunas variables o coordenadas internas y un máximo para el resto. Se muestra un ejemplo de una superficie de energía potencial con dos mínimos conectados por un punto de silla.

Una vez definido el procedimiento para caracterizar los puntos críticos de la PES, consideremos aquellos puntos críticos que son relevantes para el estudio de la química. Los mínimos de energía corresponden a especies estables, llámese productos, reactivos, intermediarios, confórmeros, etc. Por su parte, los puntos de silla, que son un máximo en una sola coordenada y un mínimo en el resto (sólo tienen un eigenvalor negativo), corresponden a estados de transición. Estos puntos, también conocidos como puntos silla de primer orden son estados intermediarios inestables en procesos químicos que conectan a los estados más estables, por lo que son de enorme relevancia en la química.

Un tercer elemento a considerar es el “camino de reacción”, que conecta a los puntos mínimos con los puntos de silla de primer orden en la PES y que corresponde a la trayectoria que siguen los sistemas moleculares para llevar a cabo transformaciones químicas.

3. JUSTIFICACIÓN

Actualmente se cuentan con numerosas herramientas teóricas y computacionales que pueden tener un enorme beneficio y utilidad en el ámbito químico, en particular en la comprensión de los mecanismos reactivos y catalíticos que normalmente se estudian en un laboratorio de química. Sin embargo, tanto el desarrollo teórico como los métodos computacionales resultan por lo regular inaccesibles para la mayoría de los investigadores, en el sentido de que su formación está más enfocada al desarrollo de técnicas experimentales y no utilizan de manera cotidiana las herramientas teóricas disponibles. Además de que dichas metodologías se han vuelto “artesanales” por lo que se requiere de mucho tiempo y experiencia para poder aprovechar el beneficio que estas ofrecen.

Por lo anterior, en el presente trabajo se propone llevar a cabo una revisión de diversos trabajos teórico-experimentales con la finalidad de resaltar los beneficios expuestos anteriormente, de resumir, simplificar y explicar de manera accesible las metodologías teóricas aplicadas a entender la reactividad de metalaciclos de Ir con Tp^{Me_2} . Asimismo, resumiremos la información teórica más relevante y útil para el estudio de estos mecanismos.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Llevar a cabo una revisión bibliográfica enfocada a trabajos dirigidos para entender las reacciones de los complejos de Ir en la generación de metalaciclos mediante métodos teóricos y resumir la aportación y la utilidad de estos métodos en los mecanismos estudiados.

4.2. Objetivos Específicos

- Describir las metodologías computacionales que han sido utilizadas para estudiar los mecanismos de reacción en complejos de Ir en procesos de activación de enlaces de sustratos orgánicos.
- Explicar los mecanismos de reacción asociados a las activaciones de enlaces C-C y C-H de sustratos orgánicos.
- Seleccionar una metodología computacional representativa para el cálculo de complejos de iridio.
- Aplicar la metodología seleccionada para verificar en cálculos computacionales que dicha metodología sea adecuada para el sistema en estudio.

5. METODOLOGÍA

Revisión bibliográfica

En este trabajo se presenta un análisis sobre diversos estudios de reacciones organometálicas de complejos de Ir (I) y (III) y que se mencionan a continuación:

- Metalacicloadición [4+3], activación.
- Activación de enlaces C-H a través del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ frente a éteres y fenoles sustituidos.
- Síntesis de carbenos *N*-heterociclos basados en [Ir].
- Complejos de Ir (III) con ligantes Tp^{Me_2} , *acac*, y el estudio de sus reacciones con electrófilos.
- Activación de aldehídos por complejos de iridio exocíclico (1)- η^4 - σ^2 -dieno derivado de 1,3-oxazolidin-2-onas.

Dichas reacciones según sea el caso se complementan mediante métodos computacionales DFT. De tal manera que el lector conozca el aporte de la química computacional.

Cálculos teóricos.

El cálculo de superficies de energía potencial (PES) se llevó a cabo aplicando distintas metodologías dependiendo del tipo de PES. Para la curva de energía potencial de una molécula diatómica (H_2) se utilizó un potencial analítico de tipo Morse (Ecuación 7) empleando los parámetros $D=7.61 \times 10^{-19}$ J, $\beta=0.0193$ pm⁻¹ $l_0=74.1$ pm,²⁴ utilizando el programa Mathematica versión 11.

$$V(l) = D(1 - e^{-\beta(l-l_0)})^2 \quad \text{Ecuación (7)}$$

El cálculo de la curva de energía potencial en función del ángulo diedro se llevo a cabo utilizando el programa Spartan 08, aplicando el método semiempirico PM3 y restringiendo el ángulo diedro Cl-C-C-Cl de la molécula dicloroetano en valores de 0 a 360° con intervalos de 10°. El cálculo de la superficie de energía potencial en tres dimensiones se llevo a cabo utilizando el programa Gaussian 09, utilizando el funcional PBE y una base 6-31G(d,p), para el sistema HBrO restringiendo la distancia O-H y el ángulo de enlace H-O-Br con incrementos de 0.05 Å y 5°, repectivamente. Para los cálculos de complejos de iridio se adoptó esta misma metodología utilizando el pseudopotencial LANL2DZ para el átomo de Ir.

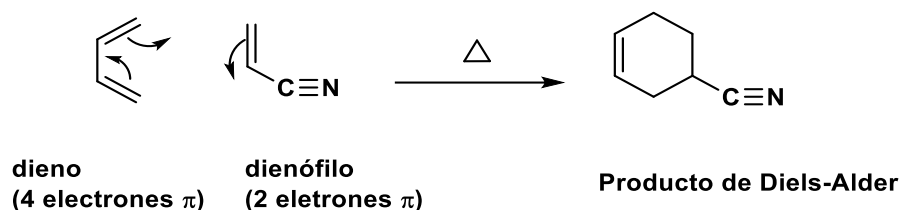
6. REACCIÓN DIELS- ALDER.

Introducción

6.1. Reacción de Diels-Alder

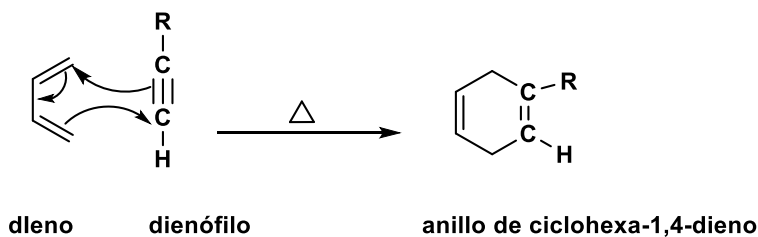
En 1928,²⁵ los químicos Alemanes Otto Diels y Kurt Alder descubrieron que los alquenos y los alquinos con grupos atractores de densidad electrónica se adicionan a dienos conjugados para formar anillos con seis miembros, (Esquema 7).

La reacción Diels-Alder es una herramienta de síntesis útil que ha proporcionado una de las mejores maneras de preparar anillos con seis miembros con una funcionalidad diversa y estereoquímica controlada.



Esquema 7. Reacción de Diels-Alder.

A la reacción Diels-Alder se le llama ciclo adición [4+2] debido a que se forma un anillo por la interacción de los cuatro electrones π en el dieno con los dos electrones π del alqueno o alquino. Dado que el alqueno o alquino pobre en densidad electrónica es propenso a reaccionar con un dieno, se le denomina dienófilo. Esta reacción convierte los enlaces π en dos enlaces sigma, como se muestra en el (Esquema 8)



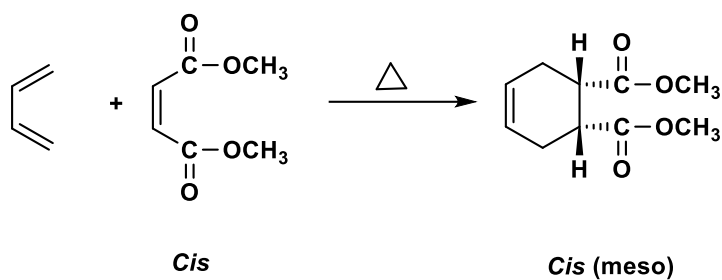
Esquema 8. Ciclo adición [4+2] Diels-Alder.

La reacción de Diels-Alder es parecida a una reacción nucleófilo-electrófilo. Donde el dieno es rico en densidad electrónica y el dienófilo es pobre. La presencia de grupos donadores de densidad electrónica (-D), como los grupos alquilo o los grupos alcoxi (-OR), pueden aumentar aún más la reactividad del dieno.

6.1.2. Reglas para reacción Diels-Alder

6.1.3. Estereoquímica *sin*

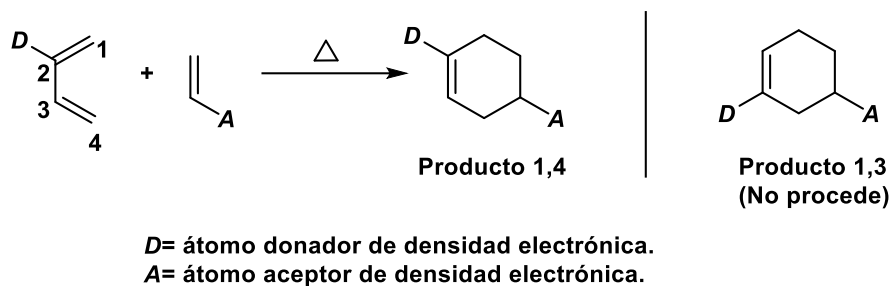
La reacción Diels-Alder es una adición *sin* con respecto al dieno y al dienófilo. El dienófilo se adiciona a una cara del dieno y el dieno se adiciona a una cara del dienófilo, (Esquema 9).



Esquema 9. Adición *sin* Diels-Alder.

6.1.4. Reacciones de Diels-Alder que utilizan reactivos no simétricos.

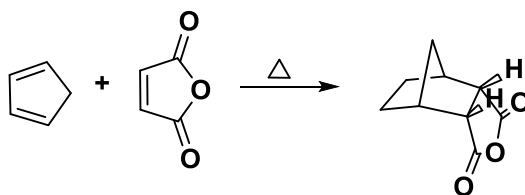
Cuando el dieno y el dienófilo están sustituidos de manera no simétrica, la reacción Diels-Alder por lo regular da un solo producto en vez de una mezcla aleatoria. En los productos principales de una reacción Diels-Alder no simétrica, los grupos donadores de densidad electrónica del dieno y los grupos electroattractores de densidad electrónica del dienófilo tienen una relación 1,2 o 1,4 en los productos, pero no una relación 1,3 (Esquema 10).



Esquema 10. Reacción Diels-Alder no simétrica.

6.1.5. Regla *endo*

Cuando el dienófilo tiene un enlace π en su grupo atractor de densidad electrónica (como un grupo carbonilo o un grupo ciano), los orbitales p en ese grupo atractor de densidad electrónica se aproximan a uno de los átomos de carbono centrales (C2 o C3) del dieno. Esta proximidad da como resultado un traslape secundario: un traslape de orbitales p del grupo atractor de densidad electrónica con los orbitales p del C2 y el C3 del dieno. El traslape secundario ayuda a estabilizar el estado de transición. En un producto bicíclico, el sustituyente electroatractor de densidad electrónica ocupa la posición estereoquímica más cercana a los átomos centrales del dieno. A esta posición se le llama *endo* debido a que el sustituyente parece estar dentro de la cavidad formada por el anillo de seis miembros. En el (Esquema 11) se muestra un ejemplo de reacción Diels-Alder tipo *endo*.



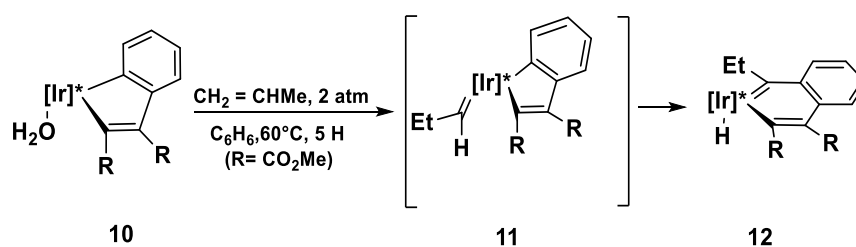
Esquema 11 Reacción Diels-Alder tipo *endo*.

6.2. Metalacicloadición [4+3]

La descripción del mecanismo de cicloadición de Diels-Alder, así como las diferentes variantes han permitido un gran número de procesos sintéticos que se traduce en muchos descubrimientos tanto a nivel experimental como teórico. Un ejemplo es la ciclometalación [4+3],²⁶ estudiada en complejos $Tp^{Me_2}Ir(III)$ ²⁷. En la

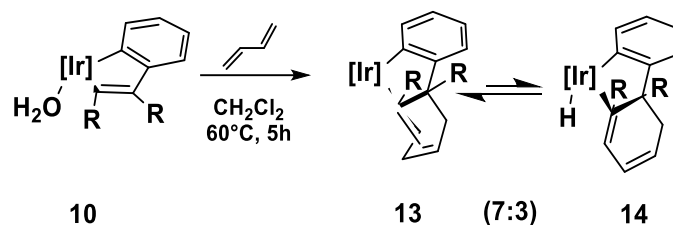
cual mediante evidencia experimental y cálculos DFT, reportan la obtención en el laboratorio de productos tipo Diels-Alder y caracterizan el mecanismo mediante argumentos teóricos. Para la parte teórica utilizaron el programa Gaussian 09 utilizando el funcional wB97d, utilizando el conjunto de bases 6-31+G(d,p) para los átomos C, H, B y O; mientras que para el Ir se utilizó el conjunto de base Lanl2dz y un potencial efectivo de Core (de núcleo).²⁷ En este y en el resto de los trabajos revisados se caracterizan los puntos estacionarios de superficie de energía potencial y se determinó una ruta de reacción para el mecanismo estudiado.

El objetivo de dicho trabajo fue estudiar la reactividad del butadieno y 2,3-dimetilbutadieno hacia un complejo metalacíclico alquenilico de Ir(III). Esto en relación con la reactividad hacia olefinas reportada para tales complejos para la obtención de productos Diels-Alder,²⁸ como se muestra en el (Esquema 12).



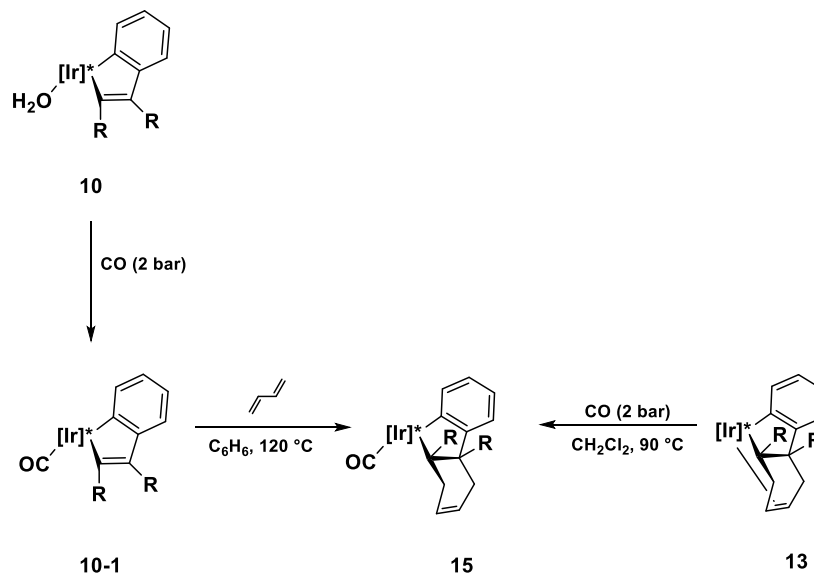
Esquema 12. Formación de β -iridanaftaleno (**12**) de la reacción del aducto acuoso **10**-H₂O en presencia de propeno.

En esta reacción se llevó acabo la isomerización de propeno-propilideno promovida por iridio, seguida de la inserción migratoria quimio-estereoselectiva de carbeno en el enlace Ir-C y α -H eliminación. A diferencia de esto, la reacción de **10** con butadieno en condiciones similares produce una mezcla en equilibrio (7:3) de las especies isoméricas **13** y **14**, las cuales no son análogas al producto **12** (Esquema 13) y que corresponden a los productos Diels-Alder.



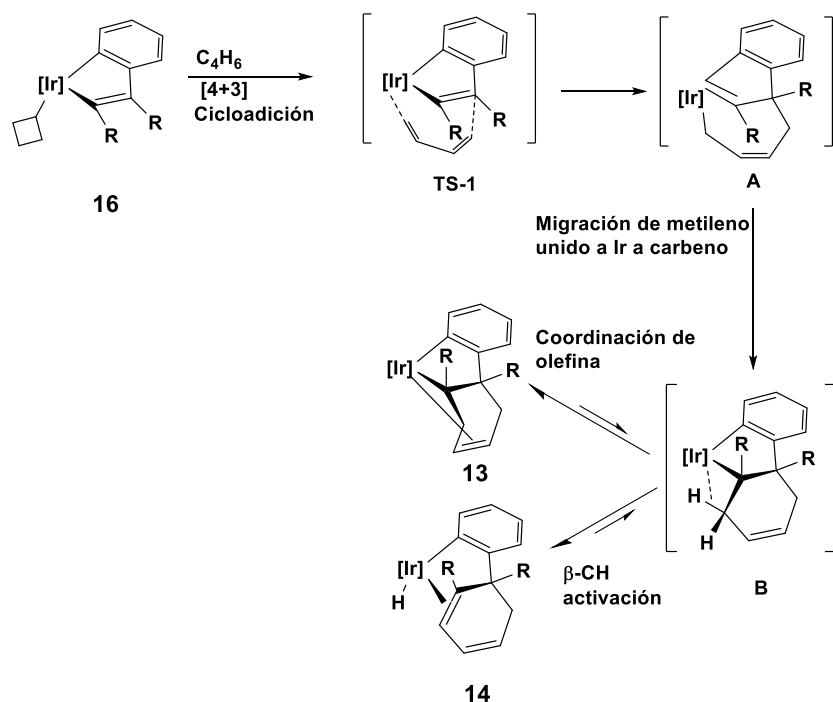
Esquema 13. Reacción análoga de aducto acuoso **10** en presencia de butadieno.

En el esquema anterior se muestra la obtención del complejo **13** como producto Diels-Alder del dieno y la mitad del alqueno, en el cual nuevamente se generó el enlace C=C desplazando a la molécula de agua como ligante lábil, mientras que el complejo **14** es una especie estrechamente relacionada que deriva formalmente de **13** por disociación de olefinas y del proceso de β -H eliminación. De aquí parte un interesante estudio en el cual midiendo la reactividad del complejo **13** en CH_2Cl_2 a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene el complejo **15** (Esquema 14). Sin embargo, un estudio a la par fue realizado donde a partir del calentamiento en condiciones más severas del derivado carbonilado **10-1** en benceno a $120\text{ }^\circ\text{C}$ inicialmente los autores esperaban la generación del complejo **15** sin embargo la caracterización espectroscópica muestra su nula formación, concluyendo que el ligante CO difícilmente se puede descoordinar del centro metálico.



Esquema 14. Reacción clásica de ciclo adición [4+2] con ligante CO.

Para este sistema se propuso el siguiente mecanismo de reacción considerando la cicloadición [4+2] como base principal, con base en los cálculos teóricos que se muestran más adelante.²⁷ Si se parte del complejo **10**, durante la reacción se genera la especie activa intermedia **16** con 16 e⁻. Esta especie, reacciona inmediatamente con la molécula de butadieno presente (**A**) y a través de la migración del grupo metilénico hacia el enlace carbénico genera la especie (**B**). De aquí que se proponen dos vías para la generación de **13** y **14**. Inicialmente la formación de **13** proviene de la coordinación η^2 de la olefina que forma parte del metalaciclo. La formación de **14** proviene de la activación β C-H del grupo metilénico seguido de la migración de un átomo de hidrógeno dando paso a la formación del hidruro complejo (**14**) (Esquema 15). Para fundamentar dicho mecanismo se realizó el estudio mediante cálculos teóricos.²⁵



Esquema 15. Mecanismo propuesto para la formación de la mezcla equilibrada de complejos **13** y **14**.

Considerando lo anterior, se realizaron estudios computacionales para corroborar cada uno de los pasos que forman parte del mecanismo propuesto y cuáles serían las especies que intervienen en la formación del productos, en él se incluyen los

estados de transición que conectan a productos estables en la superficie de energía potencial (Figura 10). Estos resultados aportan las barreras energéticas que tienen que superar los reactivos para obtener productos o estados intermedios y que están directamente relacionados a la cinética de las reacciones. También mediante cálculos computacionales compararon la estabilidad de los productos y calcularon la barrera energética del equilibrio para explicar la proporción observada de la mezcla obtenida.

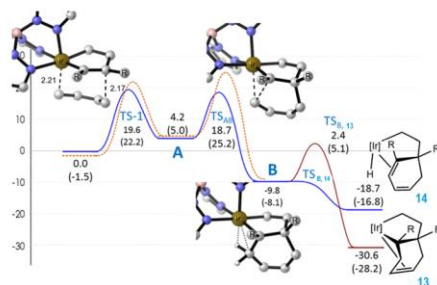


Figura 10. Perfil de energía calculado por DFT. (Tomado y modificado del material suplementario).²⁷

A pesar de que los autores evaluaron la posibilidad de que la reacción siguiera un mecanismo de metalacicloadición [4+2], los resultados computacionales confirmaron que esos intermedios no conectaban a los reactivos con los productos observados, por lo que descartaron tal posibilidad. En cambio, mediante la inspección de los orbitales frontera que se muestran en el (Figura 11), fue posible inferir el mecanismo de metalacicloadición [4+3], que reportaron en dicho trabajo.²⁷ Otra conclusión importante derivada de los cálculos teóricos es que algunos dienos que comúnmente son utilizados en cicloadiciones Diels-Alder, como es el caso del ciclopentadieno, no condujo a los productos Diels-Alder esperados debido a factores estéricos. Esto muestra claramente el papel de los cálculos teóricos como guía para contrastar hipótesis químicas y muestra su utilidad como una herramienta que complementa la evidencia experimental que se obtiene en el laboratorio.

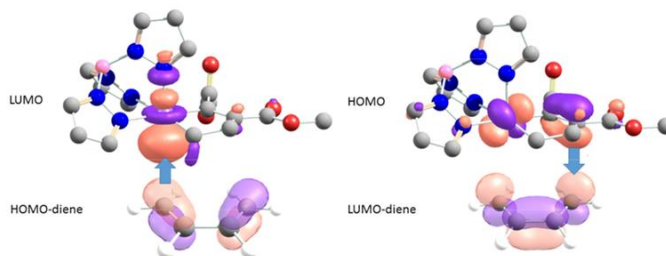


Figura 11. Orbitales frontera (tomado del material suplementario).²⁷

7. ACTIVACIÓN DE ENLACES C-H.

7.1. Introducción

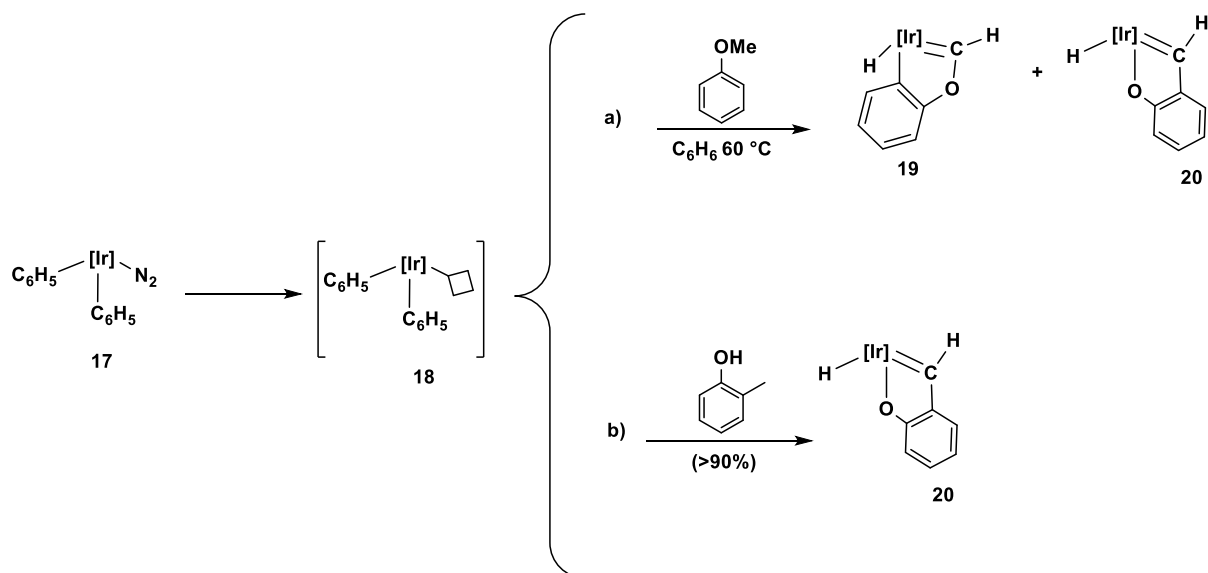
Se sabe que las reacciones de los hidrocarburos en presencia de complejos metálicos ocurren a bajas temperaturas y pueden ser selectivas. Cuando nos referimos a "la activación" de una molécula, queremos decir que la reactividad de esta molécula aumenta debido a alguna acción. ¿Cuál es entonces la "activación de un σ -covalente ordinario"? Es razonable proponer que activar un enlace σ como el enlace C-H es aumentar la reactividad de este enlace hacia un reactivo. Como consecuencia, el enlace es capaz de dividirse para producir dos partículas en lugar de la primera especie. En muchos casos, esta ruptura de un enlace saturado está implícita cuando se usa el término "activación". Sin embargo, la división del enlace es en realidad una consecuencia de su activación, y sería más correcto referirse específicamente a la "división del enlace C-H" en estas situaciones.

La principal función de una activación C-H es reemplazar el enlace C-H fuerte por un enlace débil y funcional. Mediante estudios se ha corroborado que la activación de una especie insaturada puede ser inducida mediante la coordinación de una partícula al enlace insaturado, esto conlleva a una adición o ruptura de enlace. Es sabido que algunos de estos ejemplos son los enlaces π de las olefinas y árenos los cuales se pueden activar a través de la complejación π . Por otro lado, se tienen a los complejos saturados los cuales no cuentan con esta ventaja.

En esta revisión bibliográfica se ha considerado algunos procesos mediante los cuales los complejos metálicos llevan a cabo incisión sobre enlaces C-H en hidrocarburos.²⁹

7.2. Activación de enlaces C-H a través del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ frente a éteres y fenoles sustituidos.

Un estudio teórico-experimental^{30,31} de gran interés fue el de la reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ **17** frente a sustratos orgánicos como el metoxibenceno (anisol) y metilfenol. Cabe mencionar que en presencia de anisol se aislaron dos productos isoméricos de Ir cuya formación de estos dependen exclusivamente del sustrato orgánico (Esquema 16).



Esquema 16. Formación del hidruro alquilideno derivado.

Por lo tanto, al hacer reaccionar el complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ **17** con metoxi benceno se obtuvieron dos productos isoméricos **19** y **20**, sin embargo cuando se utiliza como sustrato al metilfenol solo uno de los isómeros se obtiene **20**. En el primer caso inciso (a) se sabe que el complejo de $[(\text{Tp}^{\text{Me}_2})\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)]$ al someterse a reacciones térmicas en benceno se observa la salida de la molécula de nitrógeno coordinada, por tanto da paso a la presencia de una especie de 16e^- **18**.³² Con base en el mecanismo se propone inicialmente la triple activación del enlace C-H (de dos enlaces alifáticos y una reacción de *orto*-metilación) hasta la formación de un hidruro carbeno estabilizado por un heteroátomo dando la formación de **19** y su isómero **20** (Esquema 16). Así mismo la utilización de *o*-metil-fenol, por las características mismas del sustrato orgánico, al tratarse de un alcohol funcionalizado modifica la reactividad hacia el complejo de iridio, obteniendo solo el complejo **20**, (Esquema 16).^{31,33,34,35} Cabe mencionar que el estudio por cálculos teóricos confirmó el equilibrio que se presenta en la reacción, así como los factores que determinan la estabilidad de los isómeros, considerando también al complejo **21** que tiene una estructura similar a **19** (Esquema 17).



Esquema 17. Productos de la triple activación.

En la ruta sintética mencionada, en presencia de anisol (metoxi-benceno), una vez formada la especie reactiva intermedia de 16 e⁻ **18** y una posterior escisión del enlace O-CH₃ da lugar a la formación de un nuevo enlace C-C se observa durante la activación del enlace C-H, dando como productos **19** y **20**. Este último también se obtiene a partir **17-N₂** (Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂N₂) en presencia de 3,5-dimetilanisol o el 4-fluoranisol, donde utilizaron a la reactividad del anisol como modelo de estudio para la triple activación.

Esta activación del enlace C-H tanto alifático como aromático del anisol, fenol, etilfeniléter (C₆H₅OEt) **C** (Figura 12), así como complejos análogos u otros derivados, han sido estudiados mediante métodos DFT.³⁵

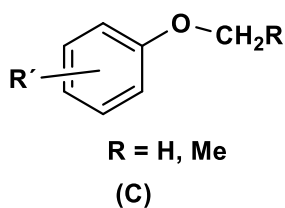
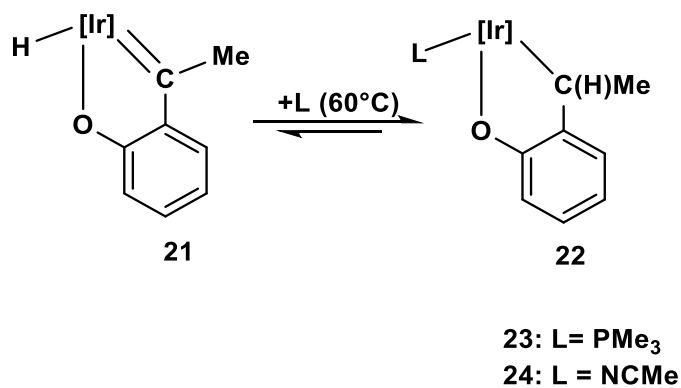


Figura 12. Etilfeniléter.

Los resultados experimentales reportados para la activación de enlace C-H tomando en consideración la especie insaturada activa del tipo [(Tp^{Me2})Ir(□)(C₆H₅)₂] (□ = vacante de coordinación) y en presencia de éteres análogos al anisol como es el etil-fenil éter da lugar a producto parecido estructuralmente a **19** y **20**, cuyo complejo se etiqueta como **21** donde la diferencia de estos complejos son sobre el fragmento carbénico el cual contiene en su estructura un grupo metilo. La proporción del isómero es prácticamente igual a las que presentan los isómeros obtenidos en la reacción con anisol.

Con la finalidad de evaluar la reactividad sobre el complejo **21**, observaron que en presencia de bases de Lewis como (NCMe y PMe₃), el hidruro complejo se puede intercambiar por una base de Lewis dando lugar a la formación del nuevo complejo de acetonitrilo y/o fosfina.

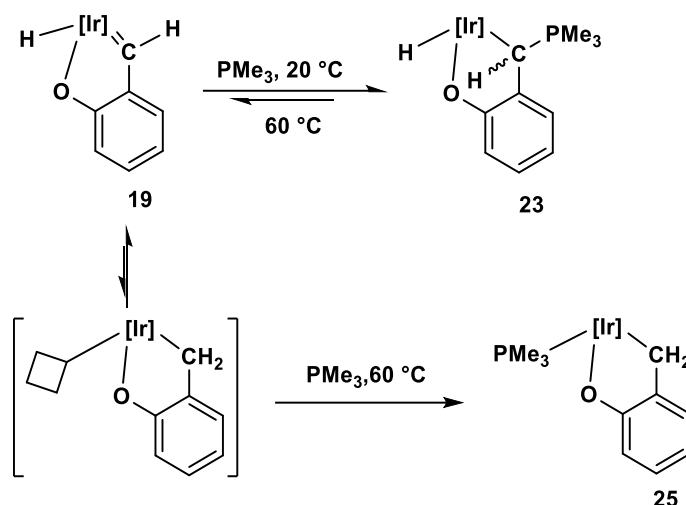


Esquema 18. Reacción de complejo **21** con algunas bases de Lewis.

Si se parte del complejo **21** en presencia NCMe como disolvente este conduce a la generación de un nuevo aducto **24**. Bajo esas mismas condiciones llevaron a cabo la reactividad del aducto **23** en presencia de PMe₃ estos complejos se lograron separar mediante la técnica de cromatografía de sílica gel.

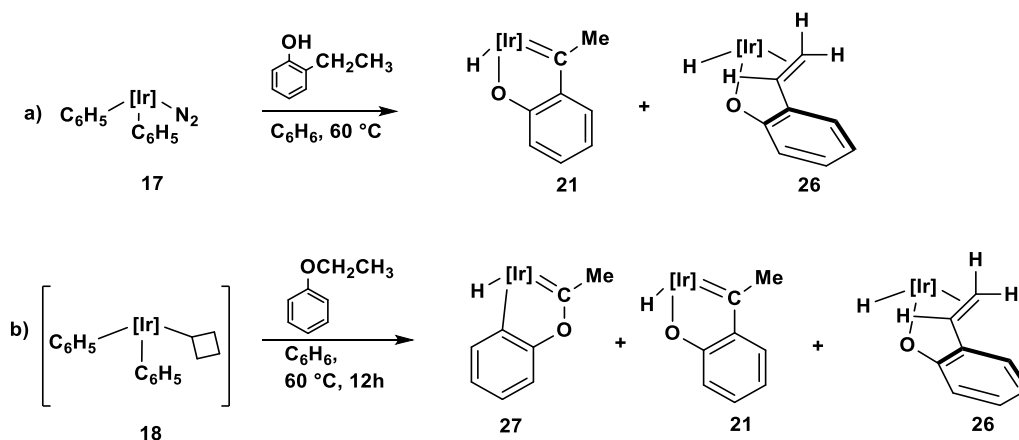


Por otro lado, a partir de las diferentes rutas sintética reportadas, se obtuvo un nuevo compuesto **25**. Cuando se hace reaccionar el complejo **19**, en presencia de PMe₃ en ciclohexano a 20 °C se observa por espectroscopia de RMN en una y dos dimensiones la presencia de **23** como producto cinético, sin embargo, un cambio en las condiciones de reacción de **19** a 60 °C se obtiene el producto termodinámico **25** (Esquema 19). Observando que ambas especies pasan a través de la especie de 16 e⁻ [(Tp^{Me2})Ir(□)(C₆H₅)₂] (**18**).



Esquema 19. Reacción de hidruro alquilideno **19** con PMe_3

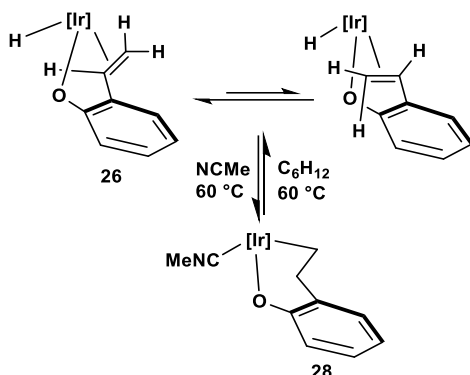
Otra ruta de una reacción análoga es aquella que parte de la especie de Ir(III) (**17-N₂**) en presencia de 2-etilfenol, genera el hidruro alquilideno **21** deseado como el producto principal de reacción, acompañado en pequeña cantidad de un complejo el cual fue identificado como su tautómero de hidruro de alqueno **26**.



Esquema 20. a): Síntesis directa del compuesto **21** a partir de **17-N₂** y 2-etilfenol que muestran también la formación de isómero **26** como producto cinético
 b) Reacción de la activación global de fenol por la especie intermedia de 16 e^- (**18**).

Cabe mencionar que también demostraron que partiendo del complejo **26** en presencia de NCMe se genera el nuevo complejo **28**, este resultado fue debido a la

migración del hidruro al átomo de carbono interno del enlace alqueno del compuesto **26** (Esquema 21).

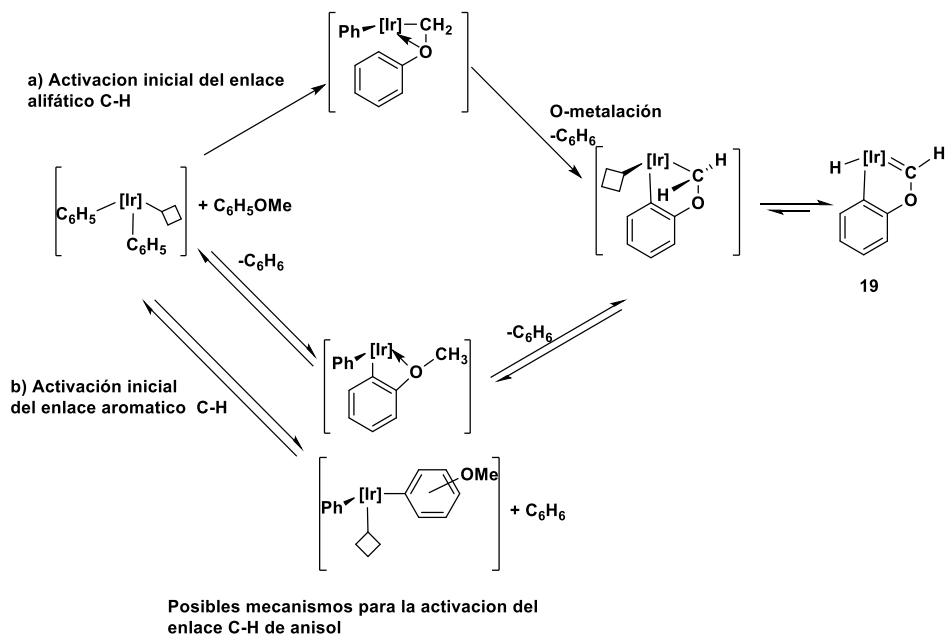


Esquema 21. Reacción del complejo de hidruro de alqueno **26** con acetonitrilo.

Con base en los estudios realizados los autores consideran que el complejo **26** en disolución puede llevar a cabo un proceso de isomerización a través de diferentes vías de reacción, esto sugiere que la formación de los isómeros de hidruro de carbeno **19** y **20** son resultado de la activación C-H del anisol, mientras que la formación de **21** y **27** se obtienen a partir de un proceso de isomerización mediante la activación C-H del fenol.

7.2.1. Análisis computacional de la activación del enlace C-H

A continuación, los autores proponen el siguiente mecanismo para la formación del complejo **19** (Esquema 22). Con base en la propuesta llevan a cabo el análisis computacional en donde se involucran las diferentes especies y concluyen con la formación de **19**. Estos cálculos se llevaron a cabo utilizando Gaussian 03 y NWChem aplicando un esquema tipo ONIOM, en el que diferentes niveles de teoría se aplican en diferentes regiones del sistema. En este caso la región QM emplea el funcional BHandH (nivel DFT) y para la parte MM se utilizó el campo de fuerza “UFF” (universal force field). Este último método es una aproximación mucho más económica computacionalmente y se aplica para la parte que sea menos relevante para el proceso en estudio. Esta estrategia se empleó también en otros trabajos que se describen más adelante; a esta estrategia haremos referencia como ONIOM(BHandH:UFF), En los cálculos DFT se empleó un conjunto de base 6-31G(d) para todos los átomos excepto Ir, ya que para este átomo se aplicó un potencial de núcleo efectivo LANL2DZ.



Esquema 22. Mecanismo propuesto para la formación de **19**

Con base en lo anterior, llevaron a cabo el estudio sobre el cálculo de los perfiles de energía de las diferentes especies hacia su correspondiente *inter*-conversión de los complejos **21** a **26** (Figura 13). Así mismo, analizaron los factores que determinan sus estabildades relativas.

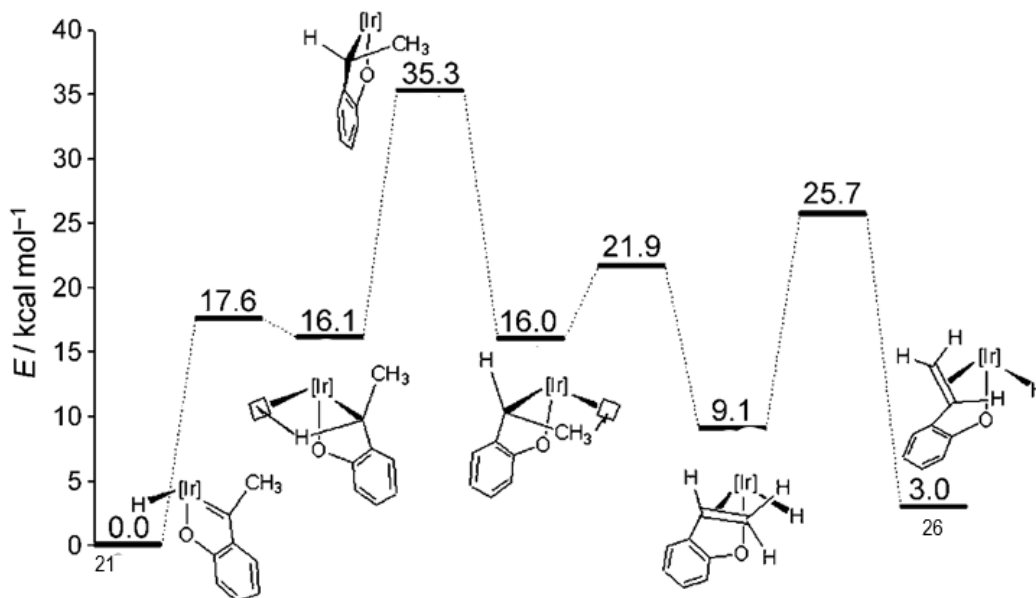


Figura 13. Perfil de energía potencial para la interconversión de las especies **21** y **26**.³¹

En diagrama del perfil de energía (Figura 13), los autores proponen que debido a la naturaleza del enlace C-H este se rompe ocasionando la activación inicial del enlace aromático que puede ocurrir en presencia o en ausencia del átomo de oxígeno del éter, mediante la coordinación hacia el centro de iridio.

Basándose en este estudio sobre la activación del enlace aromático C-H de benceno, anisol y otras moléculas aromáticas, y de dos enlaces C-H alifáticos a lo largo de dos posibles mecanismos lograron seguir la coordinación anisol-iridio a través de su átomo de oxígeno, (Esquema 16) como una activación arílica seguido de la activación alquílica factible en el carbeno **19**.

Por otro lado se utilizaron los cálculos teóricos para comparar la estabilidad de la activación C-H, siguiendo los equilibrios teóricos que apoyan la obtención de inserciones migratorias de carbeno y olefina en el enlace Ir-H de los complejos en el estudio involucrando la eliminación α y β -H.³⁵

8. CARBENOS METÁLICOS.

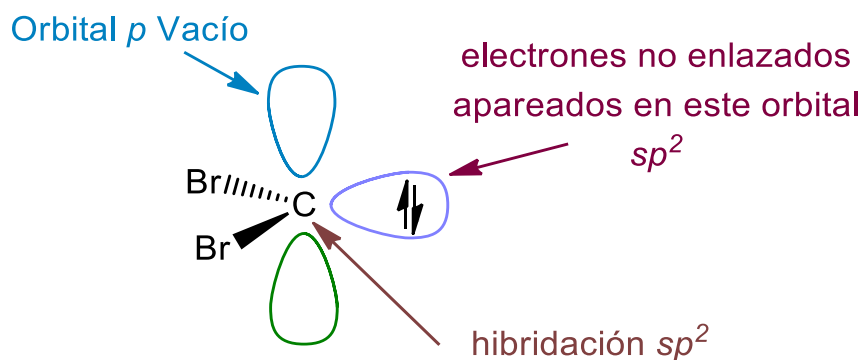
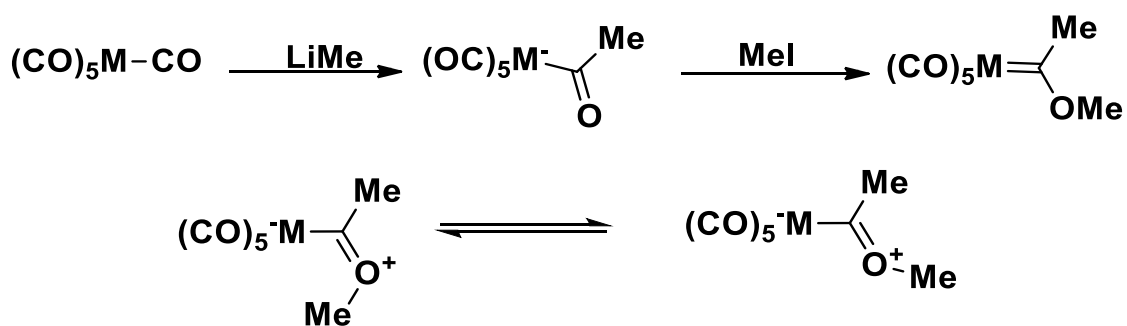


Figura 14. Estructura carbénica.

La adición más común del carbeno es su adición a dobles enlaces para formar anillos de ciclopropano.

8.1.2. Carbenos de Fischer

En 1964² Fischer descubrió los primeros complejos de carbenos, los cuales se formaban por ataque de un reactivo alquilolítico a un carbonilo metálico, con una posterior metilación del producto resultante. De acuerdo con el (Esquema 24), el sustituyente -OMe estabiliza el orbital p vacío del carbono del carbeno por donación π de uno de los pares solitarios del oxígeno. La forma resonante que es probablemente la dominante en los carbenos de Fischer estabilizados por heteroátomos.

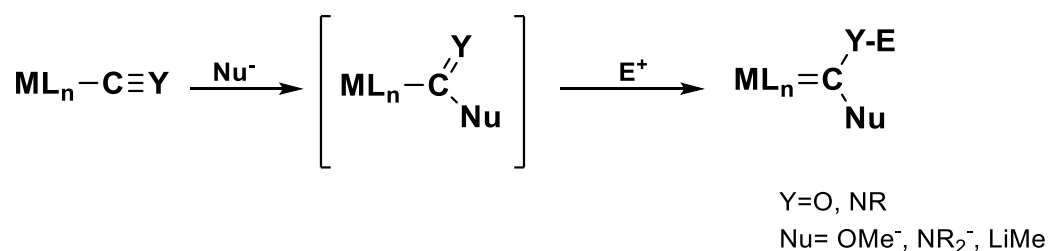


Esquema 24. Carbeno tipo Fischer.

Cada uno se representa de forma diferente el enlace del grupo CR₂ al metal. La coordinación L_nM=CR₂, tiene carácter de Fischer en complejos de bajo estado de oxidación, con metales de transición situados a la derecha de la serie, que tengan ligantes L aceptores- π , y sustituyentes R dadores- π , como -Me o -NMe₂ sobre el carbono carbénico. Este tipo de carbeno se comporta como si tuviera una carga parcial positiva δ^+ por lo que son electrofílicos.

8.1.3 Carbenos de Schrock

Los carbenos de Schrock son complejos de alquilo de metales en alto estado de oxidación, especialmente aquellos de metales situados a la izquierda de la serie de transición los cuales pueden sufrir una abstracción del protón α para generar un carbeno nucleofílico de tipo Schrock.



Esquema 25. Carbeno tipo Schrock.

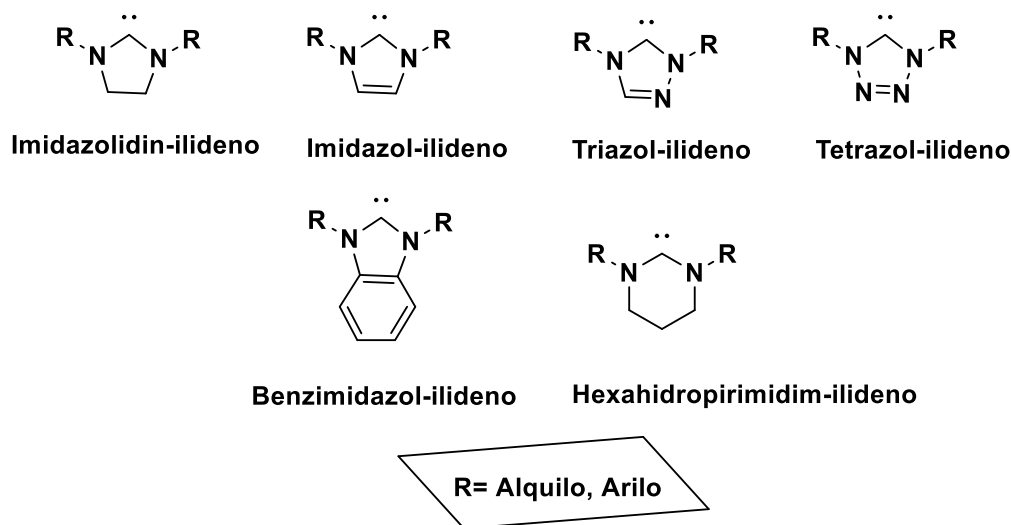
Los carbenos de tipo Schrock son aquellos que están coordinados a complejos en alto estado de oxidación, con metales situados a la izquierda de la serie de transición, que tiene ligantes con poco carácter aceptor- π y sustituyentes *R* sobre el carbeno con poco carácter dador- π . En este caso el carbeno tiene carácter nucleofílico, ya que tiene una carga parcial negativa δ^- sobre el carbono.

Por otra parte, la carga del átomo del carbeno queda determinada en parte por la energía de los orbitales M($d\pi$). Los metales situados a la derecha de la serie de transición, al ser electronegativos, tiene orbitales M($d\pi$) más estables. La presencia de ligantes L aceptores- π produce una mayor estabilización de los niveles M($d\pi$). Los metales situados más a la izquierda de la serie de transición, que son electropositivos, tienen orbitales M($d\pi$) más inestables (el mayor carácter electropositivo implica que el electrón se pierde más fácilmente, lo que implica que los orbitales correspondientes son menos estables): los metales d^0 tienen un gran carácter dador- π .

8.2. Síntesis de carbenos *N*-heterociclos basados en [Ir].

Este estudio surge en los últimos años³⁶ debido al interés de los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC) ya que estos forman parte de una familia de ligantes más utilizados catalíticamente, en comparación con los ligantes de ciclopentadienilo y fosfina. Los piridienilos son una interesante subclase de NHCs los cuales se caracterizan por ser capaces de formar carbenos.

Uno de los métodos que han sido aplicados para la obtención de estos compuestos es a partir de precursores de sal de piridinio. Una de las características de los piridienilos y los *N*-heterociclos es que estos experimentan reordenamientos inducidos por metales que conducen a carbenos *N*-heterocíclicos. En el (Esquema 26) se muestran algunos ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos.



Esquema 26. Ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos.

Los estudios de piridilidenos a partir de fragmentos de $[\text{Tp}^{\text{H}}\text{Ir}(\text{R})(\text{R})]$, (Tp^{H} = hidrotris(pirazolil)borato donde R y R' = alquilo o arilo), estos se basan en la observación de isomerización de piridina, 2-piridina y polipiridinas a NHCs. A través del estudio de reacciones de complejos de piridina hacia el eteno, propeno y acetileno para la generación de nuevas estructuras de piridilideno iridacíclicas que provienen de la formación de enlace C-N. Cuyos acoplamientos C-N resultaron ser reversibles, dando lugar a la participación de intermediarios fenil piridilo (**29-a**) (Figura 15).

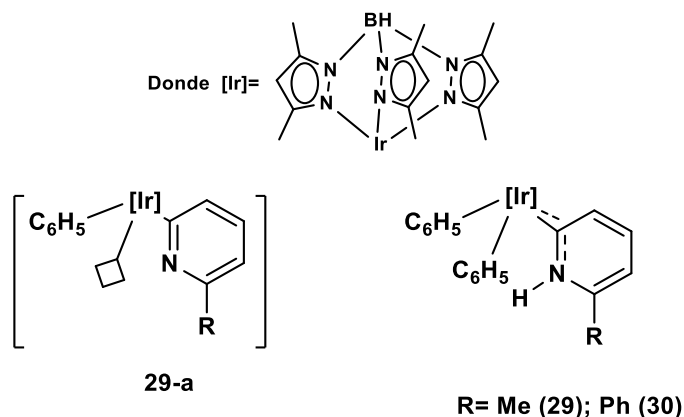
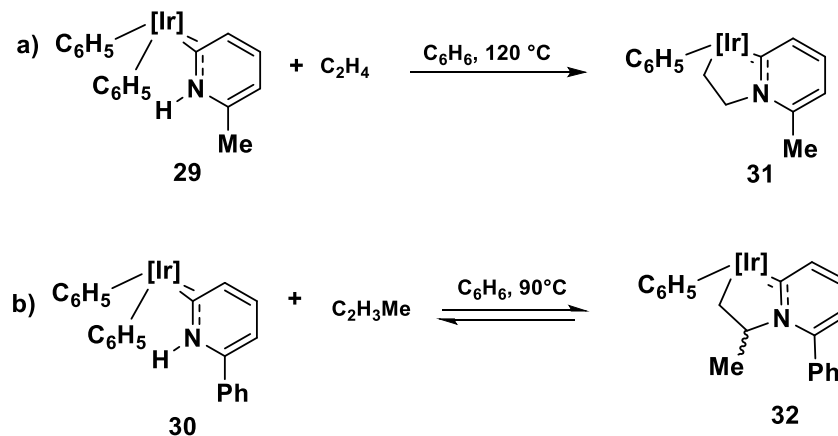


Figura 15. Complejos N-Heterocíclicos.

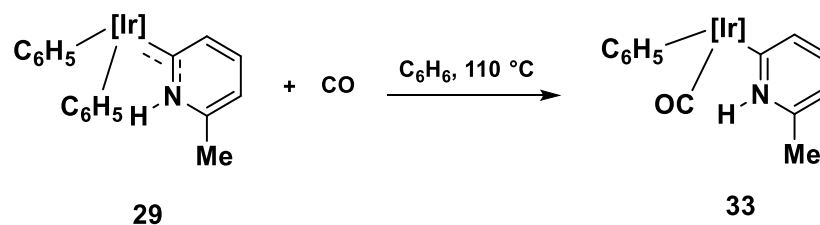
Mediante diferentes síntesis de reacción se han obtenido estructuras metalacíclicas como son la formación de los complejos **31** y **32**, las cuales forman enlaces C-N, formándose en el átomo de carbono de la olefina sustituida. Cabe mencionar que en presencia de propeno la reacción fue reversible (Esquema 27) inciso (b), debido a que se puede eliminar fácilmente esta y generar limpiamente complejos de piridilideno, siendo un comportamiento contrastante, debido a que el enlace N-C(Me)H son relativamente más débil que el enlace N-CH₂ en el compuesto **31** inciso (a) (Esquema 27).



Esquema 27. a) Síntesis de piridilideno iridacíclico **31**. b) formación reversible de los pirididenos metalacíclicos **32**.

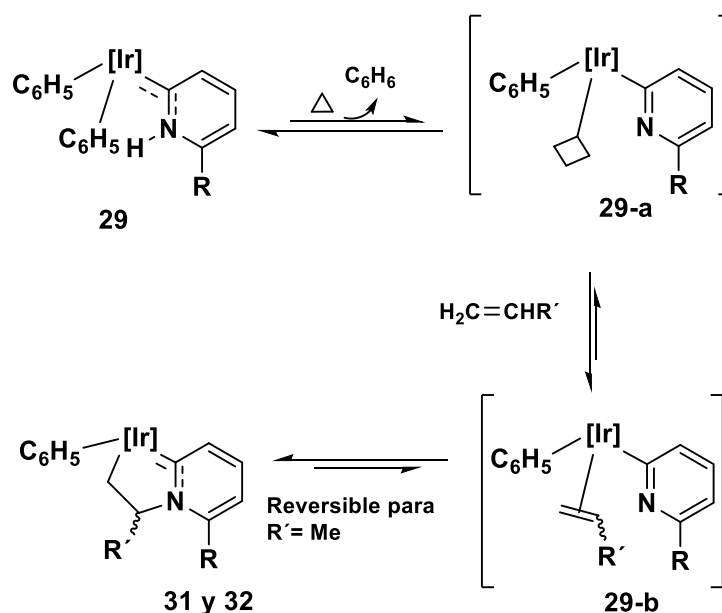
Respecto a la formación de los complejos **31** y **32** estos se originan a partir del intermediario **D** (especie reactiva de 16 e⁻) que proviene del complejo **29** y a través de la eliminación reversible de una molécula de fenilo (C₆H₅).

Por otro lado, la utilización de los compuestos **31** y **32** mediante la presurización de CO proponen una nueva síntesis para la formación del nuevo aducto de carbonilo **33** y la eliminación de una molécula de benceno (Esquema 28).



Esquema 28. Reacción de complejo **29** con monóxido de carbono.

Con base en lo anterior, debido a que el átomo de carbono del carbonilo metálico no es suficientemente electrofílico para formar un anillo de lactama, conlleva a la formación de los compuestos **31** y **32** (Esquema 29).



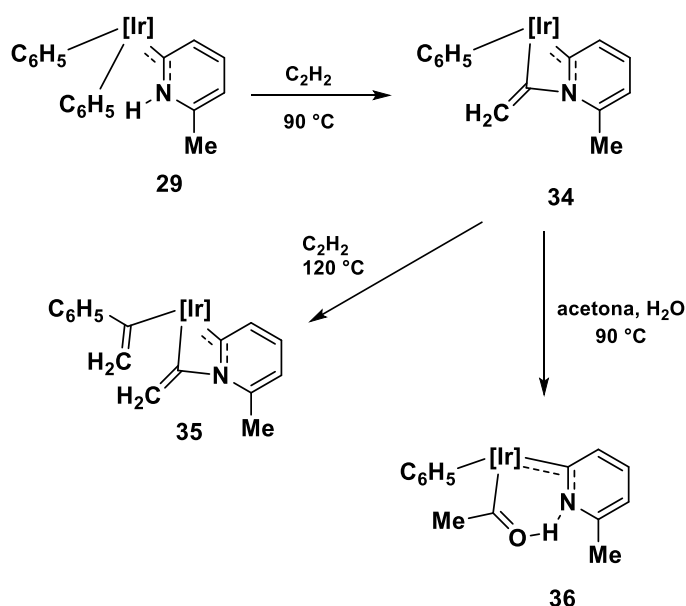
Esquema 29. Mecanismo propuesto para la formación de piridilidenos **31** y **32**.

La migración inicial de hidrógeno del grupo N-H a uno de los enlaces Ir-C₆H₅ dieron como resultado final la generación de un complejo σ-benceno, el cual puede estar coordinado a partir del átomo de N del intermediario **29-a**, y este a la vez se

encuentra obstruido por la tensión del piridilo que tiene una energía más alta que el complejo σ -Benceno. De tal manera que el aducto C_2H_4 **29-b** tiene una estabilidad comparable a la del compuesto **29**.

Una vez formado este producto el ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno-piridilo sobre el ligante vinilo que conforma el metalaciclo coordinado, presenta una barrera más pequeña que el paso correspondiente a la transferencia N-H.

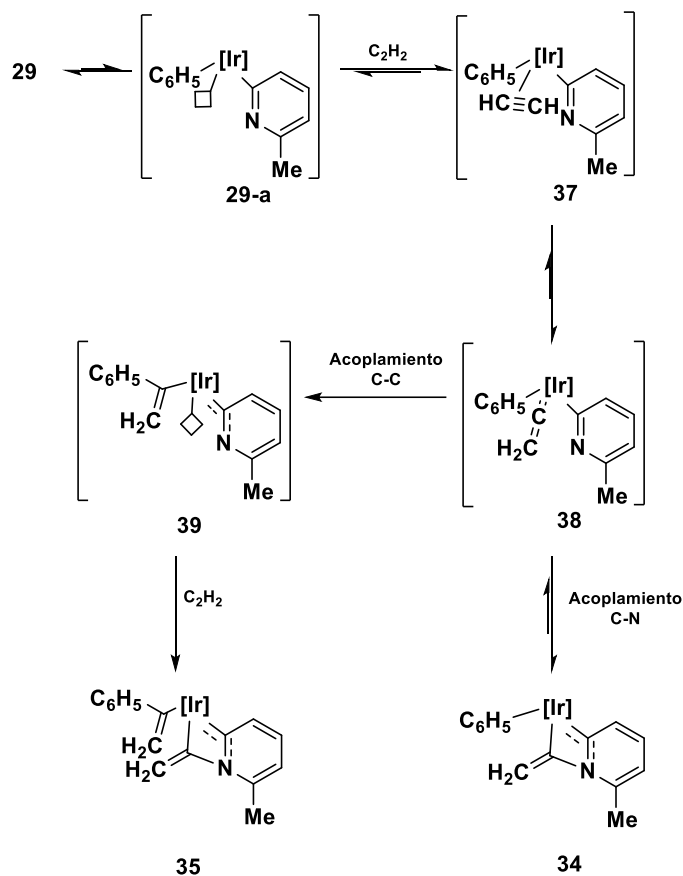
De acuerdo con la reactividad de los piridilidenos metálicos con hidrocarburos insaturados, el sustrato ideal para este estudio fue el uso de acetileno. Cuando el complejo derivado de la picolina **29**, reacciona con acetileno C_2H_2 en benceno C_6H_6 (Esquema 30) este genera la formación del producto organometálico **34** en él se observa la formación de un anillo de 4 miembros, para esta reacción utilizaron como disolvente acetona, sin embargo debido a la presencia de humedad conlleva a la formación de un nuevo complejo que consiste en la formación de un metalaciclo de 6 miembros conformado por un puente de hidrógeno piridínico y el grupo cetónico **36**. Sin embargo, el estudio abarca una segunda vía de reacción y esta es partir del complejo **34** en presencia de acetileno (C_2H_2) el cual conlleva a buen término a la formación de un complejo alquenilico **35**.



Esquema 30. Reacción múltiple a partir de **29**, en presencia de C_2H_2 , y H_2O .

Así mismo, si se parte del complejo **34** en presencia de acetileno a través del intermediario **29-a** lo cual proponen la posible generación del complejo **37** y su

respectivo tautómero de vinilideno **38**. Los autores proponen que el acoplamiento C-C da paso a la especie activa de 16 e⁻ **39**. Esta última puede llevar a cabo la activación de una molécula de acetileno dando lugar a la formación de **35**. O bien, también consideraron que para la formación de **34**, este se lleva a cabo a través del acoplamiento C-N de la piridina coordinada dando lugar a la formación del metalaciclo y un subsecuente ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno del grupo pirilideno hacia el átomo de carbono carbénico.³⁷



Esquema 31. Mecanismo simplificado para la formación de los compuestos **34-35**.

Se utilizaron cálculos a nivel DFT para describir el mecanismo de reacción estudiado. En este se obtuvo un mecanismo intramolecular asistido por el ligante y el reordenamiento de acetileno-vinilideno. Inicialmente se lleva a cabo la migración de un átomo de hidrógeno del acetileno unido al átomo de nitrógeno piridílico para producir especies de acetilida-piridilideno en una reorganización la cual requiere de superar una barrera energética de 12.2 kcal mol⁻¹. Estos cálculos se realizaron

utilizaron el programa Gaussian 03 empleando el funcional BHandH y el conjunto de bases 6-31G(d,p), aplicando también el potencial de Core efectivo LANL2DZ para describir el átomo de Ir. En este caso también se aplicó la estrategia ONIOM(BHandH:UFF). El perfil de energía resultante se muestra en la (Figura 16).

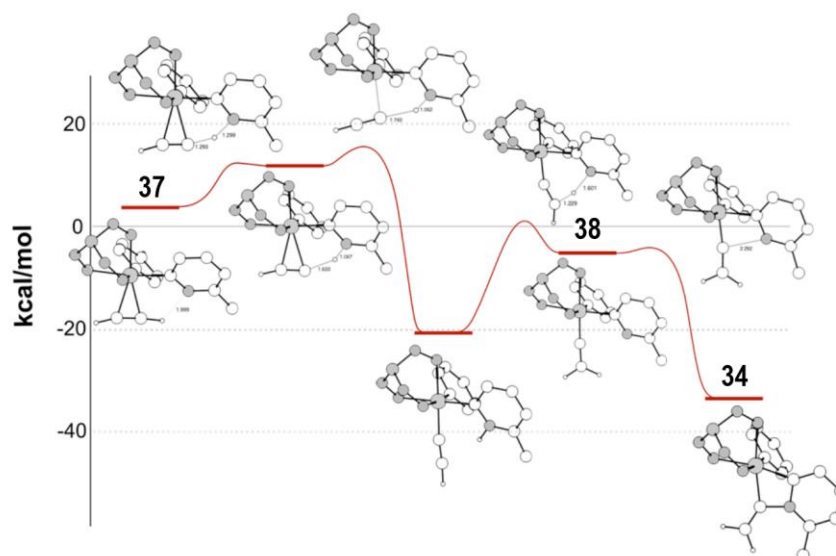


Figura 16. Mecanismo intramolecular asistido por el ligando para el rearreglo de acetileno-pirilideno.³⁷

Por lo tanto, en una segunda redistribución prototrópica devolvería el átomo de hidrógeno de acetilida-pirilideno al ligante del acetiluro preferentemente en su átomo de carbono para proporcionar el intermediario vinilideno mostrándose en una energía de 9 kcal mol⁻¹, más estable que su isómero *p*-alquino. Mientras que el acoplamiento CN no presenta prácticamente barreras para la formación del metalacido **34**.

En este paso, la reorganización de acetileno a vinilideno toma un papel importante debido a la interacción intramolecular que facilita la reacción de protonación/desprotonación. De acuerdo con los cálculos DFT, se observa que las barreras energéticas de los pirilidenos terminales resultantes de la tautomerización de piridinas 2-sustituidas mediante la reacción C₂H₂, C₂H₄ y C₂H₃CH₃ confirma la formación de los pirilidenos metalacidos. Estas reacciones que se han llevado a cabo a través de compuestos intermedios piridilo con especie intermedia del tipo **29-a** que activan el hidrocarburo o estructuras derivadas del mismo, hacia el ataque nucleofílico por el átomo de nitrógeno del piridilo.

9. COMPLEJOS DE IRIDIO CON LIGANTES TP^{ME2} Y ACAC.

9.1. Introducción

La teoría de quelatación ha promovido fundamentos científicos que han contribuido a la explicación de la coloración de algunos lagos, por ejemplo el lago alizarin y de cromo, dicha coloración se debía a la presencia de complejos O-O-dihidroxiazoo presente en el agua.

A la unión de un ión metálico con una especie electrodonadora, se le conoce como complejo o compuesto de coordinación. Si esta combinación se lleva a cabo en presencia de un agente que tiene dos o más grupos donadores, y estos tienen la capacidad de formar uno o más anillos, al complejo se le nombra quelato o quelato metálico. Por lo tanto, al grupo donador se le conoce como agente quelante.

El enlace entre el aceptor y el agente quelante puede ser de tipo iónico o covalente, esto depende del metal y el grupo donador para llevar a cabo la formación de dicho complejo.

Un ejemplo de ligante donde la coordinación hacia el centro metálico se realiza a través de los dos átomos de oxígeno son los acetilacetonatos (acac), ver (Figura 16).

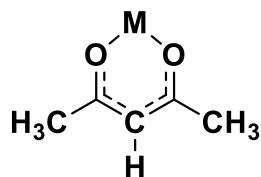


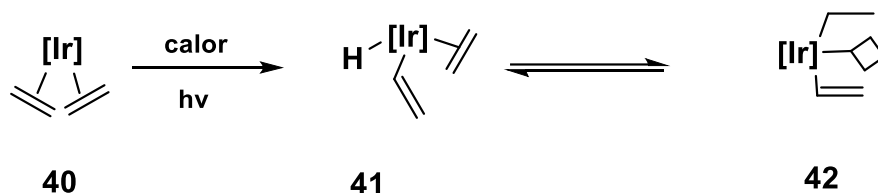
Figura 16. Estructura del acetilacetonato metálico.

Estos ligantes quelatos son estabilizados debido a la tautomería ceto-enol la cual presenta la especie 2,4-pentadiona en donde el equilibrio favorece a la forma enol.

9.2. Complejos de Ir (III) con ligantes Tp^{Me_2} , *acac*, y el estudio de su reactividad con electrófilos.

Los compuestos heterolepticos de iridio(III) han sido de gran interés para investigaciones debido a su aplicación exitosa en varios campos, incluidos los materiales de alta tecnología, aplicaciones biomédicas y catálisis homogénea.³⁸ Su interés reside en la excelente formación de los complejos de Ir (III),³⁹ mediante la reacción de los complejos de bis(etileno) $[Tp^{Me_2} Ir(C_2H_4)_2]$ (Tp^{Me_2} = hidrottris(3,5-dimetil pirazolilborato) en presencia de 2,4-pentadiona en exceso. Debido a su alta actividad catalítica los complejos de iridio de tipo Tp^R (tris-pirazolilborato, R=H, CH₃..) se encuentran entre los más destacados para la activación de enlaces C-H.

En el (Esquema 32) se muestra un forma para generar el intermediario de 16e⁻ **42** que se utiliza para este tipo de activaciones.

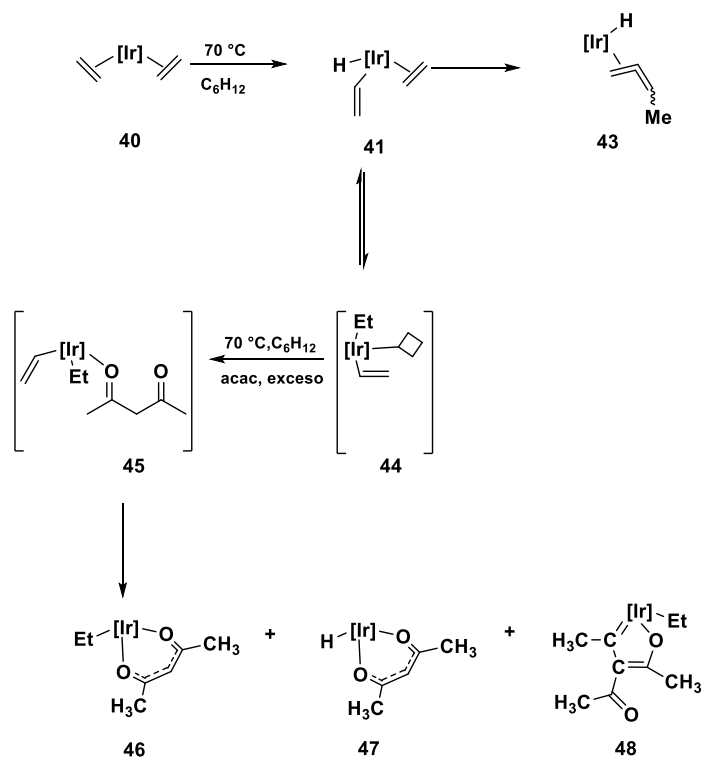


Esquema 32. Generación del intermediario activo de 16e⁻ **42** a partir del [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] **40**.

El ligante acetilacetato (acac) resulta de gran interés para esta revisión bibliográfica, debido a que se ha demostrado que una gran cantidad de complejos de iridio ciclometalados, que contienen a este ligante, presentan condiciones eficientes para la activación del enlace C-H, en comparación con los ligantes donadores N, C, o P utilizados generalmente para la activación de C-H. Por otro lado, los complejos que contienen ligantes donadores de O pueden tener potencial debido a su mayor estabilidad térmica, prótica y oxidante dado el carácter covalente del enlace oxígeno-iridio y la baja basicidad del agua.

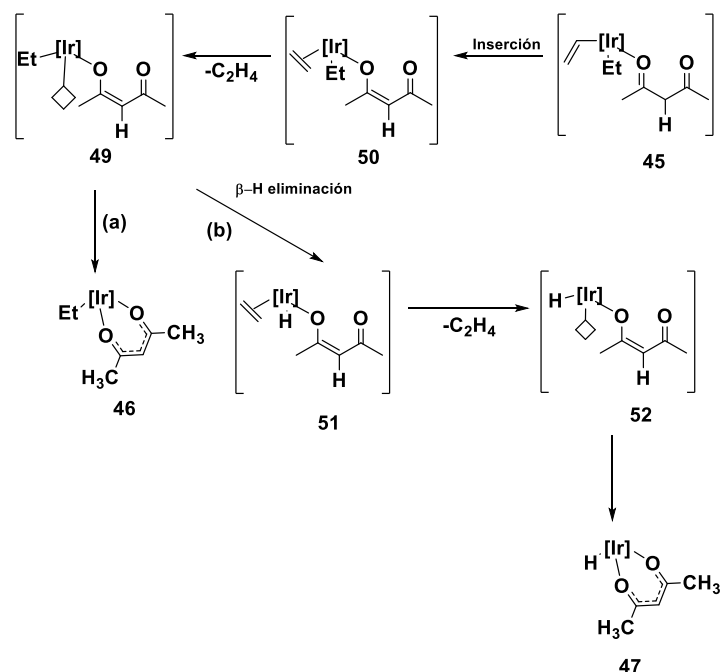
Teniendo en cuenta las características conocidas tales como la capacidad donadora π , la electronegatividad y la dureza de los ligantes de oxígeno, se pueden esperar diferencias electrónicas hacia el centro metálico que involucra cambios significativos en la química en comparación con los ligantes con grupos donadores basados en ligantes N, P y C.

La caracterización de tres nuevos complejos organometálicos del tipo [Tp^{Me2}Ir(acac)(Et)] **46**, [Tp^{Me2}Ir(acac)(H)] **47** y [Tp^{Me2}Ir(C₇H₉O₂)(Et)] **48** fueron generados a partir del complejo [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] **40** con un exceso de 2,4-pentadiona (acac). Con base en los estudios experimentales realizados los autores reportan rendimientos del 37, 20 y 13% respectivamente, cuya relación depende de la cantidad de acac presente en la mezcla, (Esquema 33) ³⁹



Esquema 33. Síntesis de complejos **46-48** generado desde el intermediario **45**.

Estos complejos son el resultado de la adición oxidativa que ocurre a través del equilibrio entre el complejo **41** dando lugar a la especie activa intermedia de $16e^-$ (**44**). Este intermediario tiene una vacante disponible que en su momento puede ser ocupada por el ligante *acac* para generar una especie intermedia O-monodentada y generar el intermediario **45**. Esta especie inmediatamente sufre la inserción del átomo α -hidrógeno central hacia el fragmento vinílico para dar lugar al intermediario **50**. Para la especie etiquetada como **50** se propone la pérdida de una molécula de etileno obteniendo una segunda especie activa de $16e^-$ etilo-Ir(*acac*) (**49**) cuya vacante es inmediatamente ocupada por la segunda mitad del (*acac*) RC(O) dando paso al complejo **46** y **47**. (Esquema 34)



Esquema 34. Mecanismo propuesto para la formación de 46 y 47

Por otro lado, otra ruta sintética que parte del complejo **49**, seguida de una β -eliminación del grupo etileno, posteriormente lleva a cabo la activación del enlace C-H a través de la especie activa hidruro-etileno **51**. Simultáneamente, una segunda eliminación de etileno da lugar al intermediario insaturado **52**, que finalmente se transforma en el complejo hidruro metálico **47**.

Los estudios mediante cálculos teóricos DFT reportados para un sistema modelo de la reacción, permite confirmar la formación de **46** y **47**. En donde el ligante Tp^{Me_2} y 2,4-pentadiona se remplazó por el malonaldehído más simple para la localización de los estados de transición más relevantes. Los cálculos DFT fueron realizados utilizando los programas DeMon2k y Gaussian 09 empleando los funcionales VWN y PBE con los conjuntos de base DZVP+SDD y 6-31G(d)+SDD. El perfil de reacción obtenido se muestra en la (Figura 17).

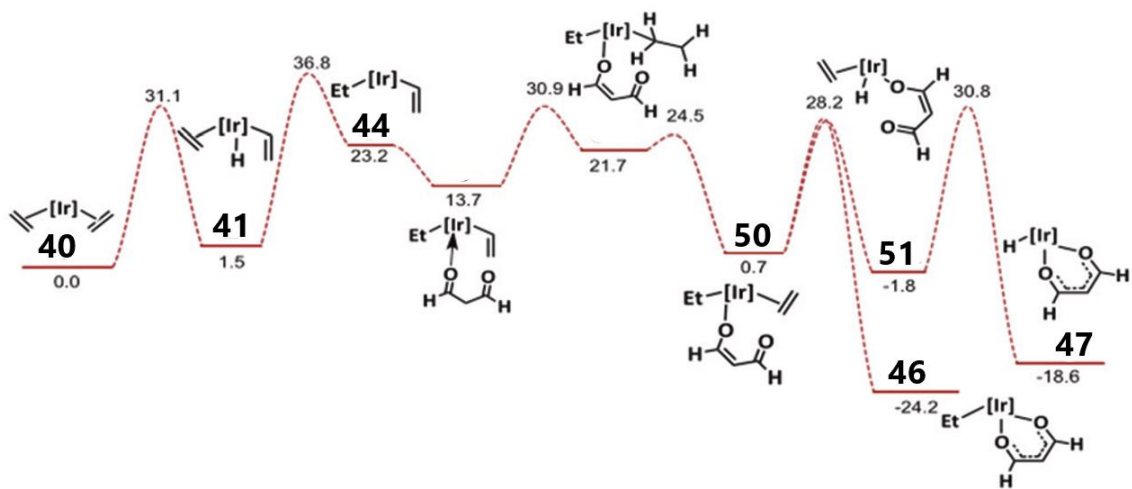
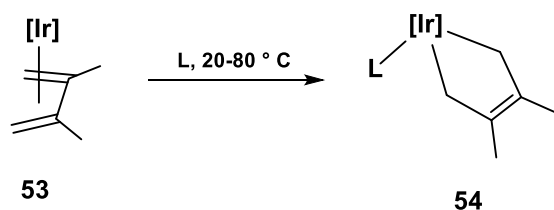


Figura 17. Perfil de energía de los compuestos 46 y 47.³⁹

10. COMPLEJOS DE IRIDIO CON OXAZOLIDINAS.

10.1. Introducción

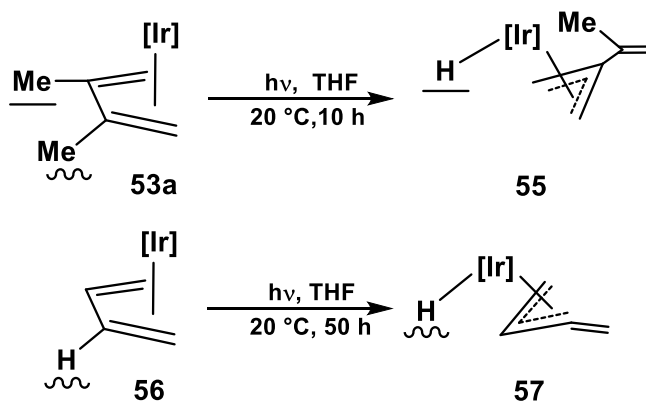
Se conocen estudios acerca de complejos de metales de transición en donde estos tienen la capacidad de promover la formación o ruptura de enlaces C-C o C-H frente a moléculas orgánicas.⁴⁰ Dichos complejos, como los derivados de la agrupación $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir(III)}$, han demostrado ser muy activos en este tipo de reacciones. Como ejemplo se tienen las activaciones del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)]$, **53**, el cual contiene 2,3-dimetil-1,3-butadieno coordinado de forma $\eta^4:\pi^2$. Dicho complejo reacciona con una gran variedad de bases de Lewis para formar diversos aductos de Ir(III) de 18 e⁻. De aquí que se conoce que con un exceso del ligante (L, > 10 eq) se obtienen aductos de estructura general **54**, cuya coordinación va del dieno $\eta^4:\pi^2$ y pasa a $\eta^2:\sigma^2$ -diilo (Esquema 35).⁴¹



- 54a:** L = PMe_3
- 54b:** L = CO
- 54c:** L = SC_4H_8
- 54d:** L = C_2H_4

Esquema 35. Formación de las especies $\eta^2:\sigma^2$ -diilo

Por lo que comprobaron que los complejos de dieno presentan una reactividad diferente a otras olefinas, tal es el caso del etileno. Ejemplo de esto es la transformación que sufre el derivado de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, el cual experimenta una activación térmica de enlaces C-H para formar un hidruro-vinil derivado. Mientras otros dienos conjugados simplemente no se activan con facilidad ver (Esquema 36).⁴²



Esquema 36. Activación fotoquímica C-H de complejos $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\eta^4\text{-1,3-dieno})]$.

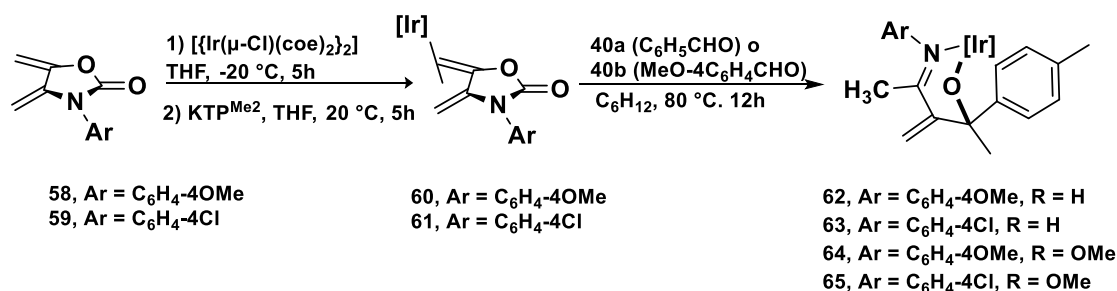
Con base en lo anterior se mencionan los estudios que realizaron Paz y colaboradores acerca de la activación de dienos análogos como las oxazolidinonas para generar complejos del tipo $[Tp^{Me_2}Ir(\text{oxazolidinonas})]$.

10.2. Activación de aldehídos por complejos de iridio exocíclico (1)- η^4 - σ^2 -dieno derivado de 1,3-oxazolidin-2-onas.

El interés de la química sintética y la síntesis total de productos naturales, ha llevado al estudio de la descarboxilación de aldehídos.⁴³ La pérdida del grupo carbonilo promovido por los metales de transición, se ha establecido como una transformación sintética útil.

Los compuestos de Ir se destacan por la amplia gama de catalizadores metálicos ya que catalizan con destreza las reacciones de descarboxilación. Los aldehídos pueden realizarse de manera eficiente mediante complejos $Tp^{Me_2}Ir$ (III) (Tp^{Me_2} =hidrotris(3,5-dimetilpirazolilborato).

En este estudio se analizan los cálculos DFT de los $Tp^{Me_2}Ir(\text{dieno})$ los cuales han sido estudiados con benzaldehído, anisaldehído con el fin de producir especies hemiaminales de Ir(III) bicíclico. Los mecanismos propuestos fueron corroborados mediante estos cálculos, en donde la metodología empleada considera los funcionales VWN y PBE con una base 6-31G(d,p). Además se utilizó el método de solvatación implícita "poralizable continuum model" (PCM).⁴⁴



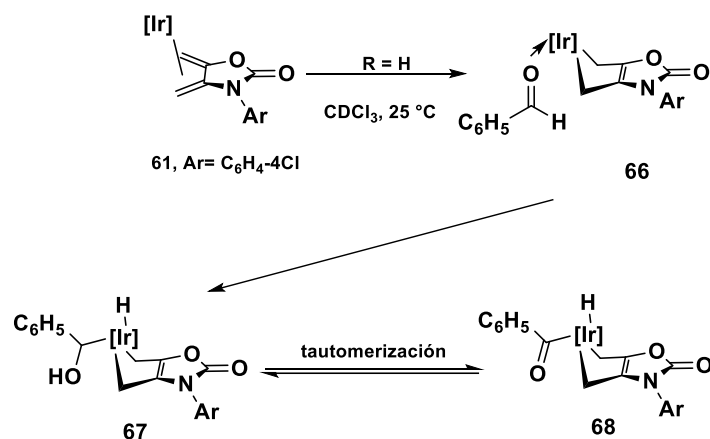
Esquema 37. Preparación de complejos *hemi*-aminal Ir(III) bicíclico **62-65**.

Tomando en cuenta las características estructurales bicíclicas, la transformación es muy compleja e implica no solo un acoplamiento del átomo de carbono carbonilo del aldehído con el resto de dieno, sino también la descarboxilación del anillo de oxazolidin-2-ona y la orto-metilación del anillo fenil aldehído.

Siendo de gran importancia el estudio de reactividad de los complejos de [Ir]-dieno exocíclico, con aldehídos aromáticos con diversos sustituyentes de demanda de electrones. Estudios demuestran que han obtenido carbenos bicíclicos de tipo Fisher en presencia de *p*-dimetilamino y benzaldehído.⁴³

10.2.1. Análisis mecanístico de las 1,3-oxazolidin-2-onas de iridio.

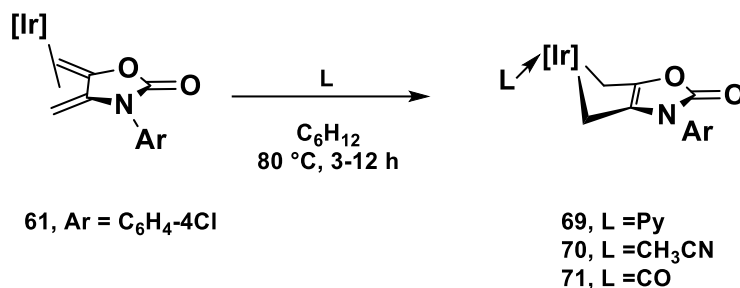
Los complejos de [Ir]-dieno en presencia de aldehídos aromáticos se pueden desviar a carbenos de tipo Fischer, (Esquema 38).



Esquema 38. Formación de intermediarios de reacción **66** y **67**.

Mediante estudios experimentales, han obtenido un complejo intermediario de aldehído de Ir (III) **66**. Este derivado de [Ir]-butadieno muestra un modo de unión $\eta^1:\eta^1$. El intermediario **66** a su vez experimenta una transformación inmediata a la formación de una especie carbénica **67**, siendo posible la formación de esta especie carbénica debido a la migración del átomo de protones del grupo formilo de **66** hacia el átomo de oxígeno para formar una especie hidroxicarbenica. Generándose una especie intermediaria **68** a través de la activación C-H siendo su tautómero de la especie carbénica **67**, (Esquema 39).

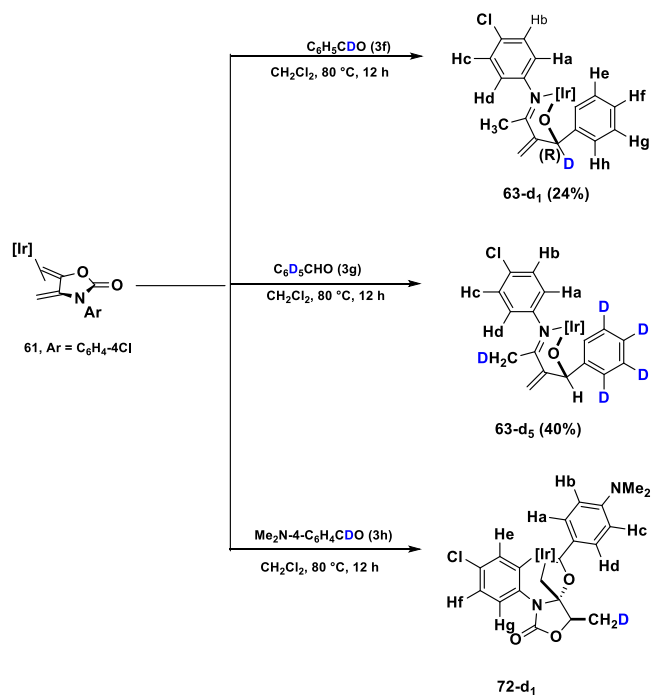
Por otra parte, han reportado una ruta sintética para corroborar las especies **66** y **67** utilizando diferentes bases de Lewis (L), donde se observó una reacción lenta con CH₃CN. El orden de reactividad fue CO > C₅H₅N > CH₃CN de acuerdo a los datos cinéticos ya reportados.



Esquema 39. Ruta sintética en presencia de bases de Lewis

Debido a la reactividad de aldehídos aromáticos con complejos exocíclico-dieno ya estudiados, son reconocidos como intermediarios en el mecanismo de formación del aducto η^1 -aldehído **66**.

Por otra parte, se analizan las diferentes reacciones llevadas a cabo mediante aldehídos marcados con deuterio los cuales se hacen reaccionar con el complejo **61** bajo condiciones de reacción ya propuestas para la obtención de complejos bicíclicos, (Esquema 40).

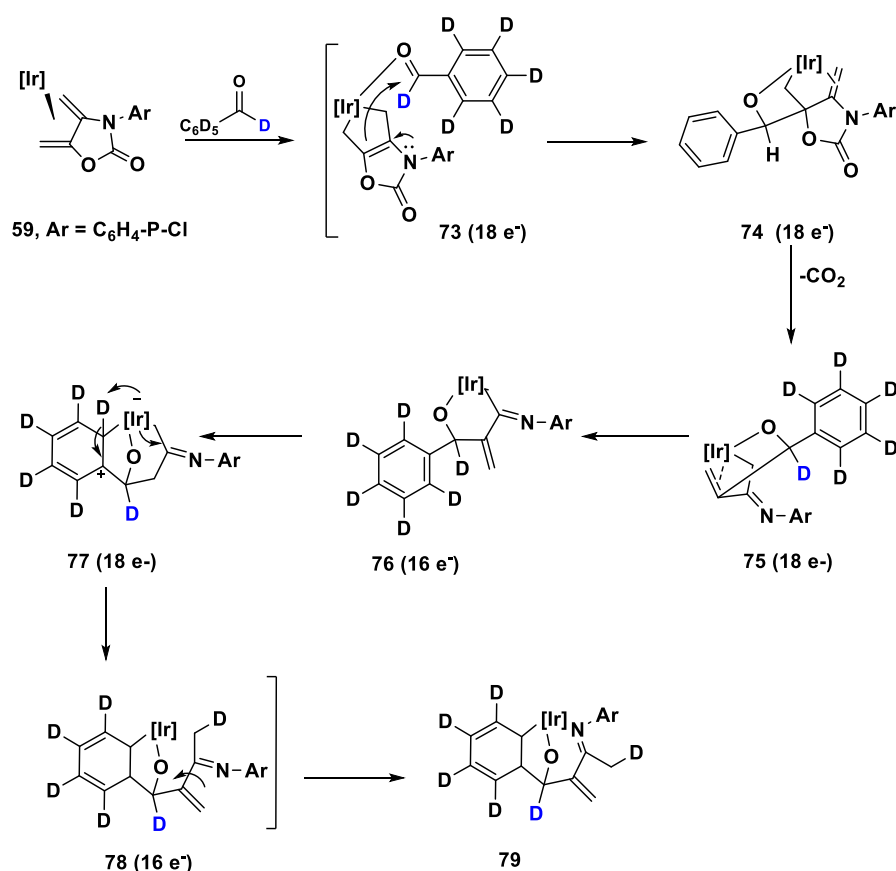


Esquema 40. Reacción de **61** con diversos aldehídos marcados con deuterio.

Observándose como único producto deuterado el complejo **63-d₁**, el cual es localizado en el puente de carbono oxabicclico. Mientras que en el complejo **63-d₅**, el anillo de benceno tiene solo cuatro deuterios, notando que el átomo de deuterio de benceno faltante lleva acabo un reordenamiento para colocarse en el grupo metilo unido al resto del imino.

Finalmente, en la última reacción del complejo **61** con benzaldehído en presencia de deuterio, conduce a la obtención de un complejo de iridio-carbeno **72-d₁**, estableciéndose el deuterio en el grupo metilo insertado en el anillo de oxazolidin-2-ona.

Con estas reacciones se confirmó que la formación de carbenos bicíclicos es cinéticamente preferida en lugar de una ruta de descarboxilación. A la vez confirmando los mecanismos de reacción para la formación de los complejos **63** y **72** mediante complejos de Ir(III) en presencia de aldehídos.



Esquema 41. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de complejos tipo **63**.

El inicio del mecanismo se da a través de la generación del aducto η^1 -aldehído **73** como primer intermediario, seguido de un ataque nucleofílico al aldehído carbonílico que produce el intermediario **74**, que debido a una descarboxilación adicional y la descoordinación generada en la especie **75** proporciona un intermediario de 16 e⁻ **76**, mediante la inserción del resto del fenilo aldehídico en el centro del iridio genera la especie **77**, el cual recupera su aromaticidad después de presentar una ruptura del fragmento R-CH₂-Ir **78**, la coordinación del grupo imino completa la esfera de coordinación del centro del Ir, generando el biciclo apropiado de 18 e⁻ de acuerdo al aldehído deuterado de partida.

11. METODOLOGÍAS TEÓRICAS APLICADAS.

En la siguiente tabla se muestra una recopilación de los detalles metodológicos aplicados en los trabajos descritos en las secciones anteriores.

Tabla 1. Resumen de metodologías computacionales aplicadas en los trabajos revisados.

Propiedades	Metalación [4+3]	Activación de enlaces C-H	Síntesis de carbenos N-heterociclos	Síntesis de complejos de Ir(III)	Activación de aldehídos
Funcional	WB97xD ⁹	BHandH ⁴⁵ ,	BHandH	VWN/ DZVP + SDD PBE ⁴⁶	PBEPBE VWN
Base	6-31G*	6-31G*	6-31G*	6-311G* GEN-A2 + SDD	6-31G**; 3-21G/GEN- A2 ^{47,48}
Seudo Potencial	LanL2DZ ⁴⁹	LanL2DZ ⁴⁹	LanL2DZ ⁴⁹		
Exploraciones (PES)	Si	Si	Si	Si	Si
Correcciones u otros	ONIOM ⁵⁰ (UFF) ⁵¹	ONIOM ⁵⁰	ONIOM ⁵⁰ (UFF) ⁵¹		PCM ⁴⁴
Programa	GAUSSIAN 09 ⁵²	GAUSSIAN 03	GAUSSIAN 03	DeMon 2K GAUSSIA N 09 ⁵²	GAUSSIAN 09 ⁵² DeMon 2K

En todos los casos los autores aplicaron métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, principalmente utilizaron el programa Gaussian. En algunos casos se empleó el programa deMon2k para llevar a cabo algunas tareas específicas. Por ejemplo, suele ser común llevar a cabo las optimizaciones geométricas iniciales utilizando un nivel de teoría que permita un cálculo eficiente en términos de precisión y tiempo de cálculo, mientras que para el cálculo de estados de transición o propiedades moleculares se suele utilizar una metodología más rigurosa.

En este resumen también se puede observar que en todos los casos se llevó a cabo una exploración de la superficie de energía potencial o del perfil energético, seguido a lo largo de la ruta de reacción. Esta información es la más útil para entender los mecanismos catalíticos de los complejos de iridio. Otro esquema de cálculo muy utilizado se denomina ONIOM, utilizando métodos de cálculo más rigurosos en la cercanía de dicho centro. A medida que se incrementa la distancia se aplican otros métodos menos rigurosos y que son menos demandantes en términos

computacionales. Por ejemplo, algunos de los trabajos revisados utilizaron el campo de fuerza UFF (“Universal Force Field”) como método aproximado en la lejanía del centro metálico. En otros trabajos estas aproximaciones se utilizan para modelar el efecto del disolvente, ya sea incluyendo moléculas explícitas del disolvente calculadas a un nivel de teoría bajo, o incluyendo su efecto de manera implícita, por ejemplo aplicando el método PCM (“Polarizable Continuum Model”). Otra de las aproximaciones muy utilizadas para modelar complejos metálicos, son los pseudo potenciales. Durante la revisión bibliográfica pudimos observar que han utilizado el pseudopotencial LanL2DZ. De esta manera, reducen el número de electrones a calcular en el centro metálico al considerar sólo los electrones de valencia de manera explícita, mientras que el efecto de los electrones más internos se considera de manera implícita.

12. RESULTADOS Y DISCUSIONES .

En las secciones anteriores, se llevó a cabo una revisión de diversos trabajos con la intención de recopilar las metodologías computacionales más adecuadas para el estudio de complejos de iridio. Así mismo, se llegó a la conclusión de que existe una metodología más comúnmente utilizada, por lo que se propuso llevar a cabo cálculos de verificación de dichas conclusiones. Algunos de los resultados, entre ellos distintos tipos de curva o superficie de energía potencial, se utilizaron en la sección de antecedentes para ilustrar algunos de los conceptos manejados (descritos en la sección de metodología). Además, se calculó la estabilidad de los isómeros **13** y **14**, descritos en la sección 6.2, utilizando la metodología identificada como adecuada para el sistema. También se buscó la metodología mínima o más económica que permitiera determinar la estabilidad relativa de los isómeros de manera confiable.

Esta metodología incluye un método DFT empleando un funcional de tipo GGA (PBE) y una base polarizada 6-31G*, considerando además el pseudopotencial LanL2DZ para describir al átomo de Ir. Se encontró una estabilidad relativa de 13.2 kcal/mol, que es solo 2 kcal/mol más grande que la reportada en el trabajo original con una metodología más rigurosa pero compatible. Por lo tanto, se observa que la metodología seleccionada, además de ser más económica, permite una correcta descripción de los complejos y permite llegar a las mismas conclusiones.

13. CONCLUSIONES.

Los métodos computacionales basados en la química cuántica se han convertido en una herramienta indispensable para entender los mecanismos catalíticos de los complejos organometálicos. Diversos trabajos científicos han demostrado su utilidad en el análisis de los intermediarios, productos y estados de transición implicados en un mecanismo de reacción, que, en el mejor de los casos, resultan difíciles de estudiar en el laboratorio por medios experimentales. La química de los complejos de iridio que contienen al ligante Tp^{Me_2} se ha enriquecido notablemente al incluir en los estudios experimentales cálculos teóricos que complementan los resultados y que permiten contrastar sus conclusiones, como se pudo verificar en las revisiones realizadas en este trabajo. Se observó que el software más utilizado fue Gaussian 09 y deMon2k, ambos aplicando métodos DFT con funcionales de tipo GGA o híbridos, y bases polarizadas. El uso de pseudopotenciales para describir al átomo de iridio, fue una metodología comúnmente empleada, así como el uso de metodologías híbridas tipo QM/MM u ONIOM. A medida que se mejoran tanto las teorías y algoritmos de la química cuántica, así como los sistemas de cómputo de alto desempeño, se puede esperar que sea rutinario el diseño de experimentos que consideren cálculos teóricos como una estrategia más efectiva para resolver problemas químicos.

14. BIBLIOGRAFIA

- (1) Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*.
- (2) Crabtree, R. H.; Peris Fajarnés, E. V. *Química Organometálica de Los Metales de Transición*; Universitat Jaume I, 1997.
- (3) Chen, F.; Jiang, X.; Zhang, L.; Lang, R.; Qiao, B. Single-Atom Catalysis: Bridging the Homo- and Heterogeneous Catalysis. *Chinese J. Catal.* **2018**, *39* (5), 893–898.
- (4) Crabtree, R. H.; Peris Fajarnés, E. V. *Química Organometálica de Los Metales de Transición*; Universitat Jaume I, 1997.
- (5) Colquhoun, H. M.; Holton, J.; Thompson, D. J.; Twigg, M. V. *New Pathways for Organic Synthesis: Practical Applications of Transition Metals*; Springer US, 1984.
- (6) Jim D Atwood: UB Online Directory http://www.buffalo.edu/directory/user/jatwood?query=*&affiliation=&qualifier=general&perpage=10&start=10 (accessed Sep 19, 2018).
- (7) Churchill, M. R.; Fettingner, J. C.; Rees, W. M.; Atwood, J. D. Synthesis and Crystals Structure of a Carbomethoxy Complex of Pentacoordinate Iridium(I), $\text{MeOC(O)Ir(CO)2(PPh3)2}$. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *304* (1–2), 227–238.
- (8) L. G. Wade, J. *Química Organica*, Séptima Ed.; Peaarson Education: México, 2011.
- (9) Rendón Márquez, N. Tesis Doctoral: Reactividad de Alquinos Frente a Complejos de Ir y Tp Me_2 Nuria Rendón Márquez. **2005**, 44–51.
- (10) Bleeke, J. R. Metallabenzenes. **2001**.
- (11) Thorn, D. L., Hoffmann, R. N. *J. C. No Title*. **1979**, *3*, 39.
- (12) Sociedad Química de México., R.; Boshak, A. *Revista de La Sociedad Química de México.*; Sociedad Química de México, 2013; Vol. 57.
- (13) Bleeke, J. R.; Xie, Y. F.; Peng, W. J.; Chiang, M. Metallabenzene: Synthesis, Structure, and Spectroscopy of a 1-Irida-3,5-Dimethylbenzene Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (11), 4118–4120.
- (14) Robert D. Gilbertson; Timothy J. R. Weakley, and; Haley*, M. M. Direct Synthesis of an Iridabenzene from a Nucleophilic 3-Vinyl-1-Cyclopropene. **1999**.
- (15) Jacob, V.; Weakley, T. J. R.; Haley, M. M. Metallabenzenes and Valence Isomers. Synthesis and Characterization of a Platinabenzene. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41* (18), 3470–3473.
- (16) Trofimenko, S. Recent Advances in Poly(Pyrazolyl)Borate (Scorpionate)

Chemistry. *Chem. Rev.* **1993**, 93 (3), 943–980.

- (17) Pizzano, A.; Sanchez, L.; Gutierrez, E.; Monge, A.; Carmona, E. B-H Reactivity of a Dihydrobis(Pyrazolyl)Borate Ligand: Products of Intramolecular Acyl and Iminoacyl Hydroboration. *Organometallics* **1995**, 14 (1), 14–16.
- (18) Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P. J.; Ruíz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. Formation of Hydrido- η^3 -Allyl Complexes of IrIII by Sequential Olefinic C–H Bond Activation and C–C Coupling of Alkenyl and Olefin Ligands. *Chem. - A Eur. J.* **1997**, 3 (6), 860–873.
- (19) Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; Zugazagoitia Herranz, R.; Fiedler, P. *Química Orgánica*; Addison Wesley Longman, 1998.
- (20) Hinchliffe, A. *Molecular Modelling for Beginners*; Wiley, 2008.
- (21) Levine, I. N.; Requena Rodríguez, A.; Bastida Pascual, A.; Zúñiga Román, J. *Química Cuántica*; Prentice Hall, 2001.
- (22) Ellis, D. E. *Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids*; Kluwer Academic Publishers, 1995.
- (23) Laidler, K. J.; Meiser, J.; Aguilar Ortega, M. T. *Fisicoquímica*; CECSA, 1997.
- (24) McQuarrie, D. A. (Donald A.; Simon, J. D. (John D. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*; University Science Books, 1997.
- (25) Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; Zugazagoitia Herranz, R.; Fiedler, P. *Química Orgánica*; Addison Wesley Longman, 1998.
- (26) Harmata, M. The (4+3)-Cycloaddition Reaction: Simple Allylic Cations as Dienophiles. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (47), 8886.
- (27) Vivancos, Á.; Vattier, F.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Álvarez, E. A Diels–Alder Reaction Triggered by a [4 + 3] Metallacycloaddition. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (12), 4074–4077.
- (28) Vivancos, Á.; Hernández, Y. A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Álvarez, E. Formation of β -Metallanaphthalenes by the Coupling of a Benzo-Iridacyclopentadiene with Olefins. *Organometallics* **2015**, 34 (1), 177–188.
- (29) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (8), 2879–2932.
- (30) Lara, P.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Santos, L. L.; Valpuesta, J. E. V.; Carmona, E.; Moncho, S.; Ujaque, G.; Lledós, A.; Álvarez, E.; et al. Experimental and Computational Studies on the Iridium Activation of Aliphatic and Aromatic C–H Bonds of Alkyl Aryl Ethers and Related Molecules. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (36), 9034–9045.
- (31) Eyal Ben-Ari; Revital Cohen; Mark Gandelman; Linda J. W. Shimon; Jan M. L. Martin, * and; Milstein*, D. Ortho C–H Activation of Haloarenes and Anisole by

an Electron-Rich Iridium(I) Complex: Mechanism and Origin of Regio- and Chemoselectivity. An Experimental and Theoretical Study. **2006**.

- (32) Santos, L. L.; Mereiter, K.; Paneque, M.; Slugovc, C.; Carmona, E. C–H Bond Activation Reactions by TpMe₂Ir(III) Centres. Generation of Fischer-Type Carbenes and Development of a Catalytic System for H/D Exchange. *New J. Chem.* **2003**, 27 (1), 107.
- (33) Álvarez, E.; Paneque, M.; Petronilho, A. G.; Poveda, M. L.; Santos, L. L.; Carmona, E.; Mereiter, K. Activation of Aliphatic Ethers by TpMe₂Ir Compounds: Multiple C–H Bond Activation and C–C Bond Formation. *Organometallics* **2007**, 26 (5), 1231–1240.
- (34) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Santos, L. L.; Carmona, E.; Mereiter, K. Generation of Metallacyclic Structures from the Reactions of Vinyl Ethers with a Tp^{Me₂} Ir^{III} Compound. *Organometallics* **2008**, 27 (23), 6353–6359.
- (35) Lara, P.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Santos, L. L.; Valpuesta, J. E. V.; Salazar, V.; Carmona, E.; Moncho, S.; Ujaque, G.; Lledós, A.; et al. Synthetic, Mechanistic, and Theoretical Studies on the Generation of Iridium Hydride Alkylidene and Iridium Hydride Alkene Isomers. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15 (36), 9046–9057.
- (36) Álvarez, E.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Carmona, E. Metallacyclic Pyridylidene Structures from Reactions of Terminal Pyridylidenes with Alkenes and Acetylene. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, 49 (20), 3496–3499.
- (37) Cristóbal, C.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; et al. Reactivity Studies of Iridium Pyridylidenes [Tp^{Me₂} Ir(C₆H₅)₂(C(CH)₃C(R)NH)] (R=H, Me, Ph). *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19 (12), 4003–4020.
- (38) Chen, W.; Hartwig, J. F. Cation Control of Diastereoselectivity in Iridium-Catalyzed Allylic Substitutions. Formation of Enantioenriched Tertiary Alcohols and Thioethers by Allylation of 5H-Oxazol-4-Ones and 5H-Thiazol-4-Ones. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (1), 377–382.
- (39) Morales-Cerón, J. P.; Salazar-Pereda, V.; Mendoza-Espinosa, D.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Cruz-Borbolla, J.; Andrade-López, N.; Vásquez-Pérez, J. M. Synthesis of Ir(III) Complexes with Tp^{Me₂} and Acac Ligands and Their Reactivity with Electrophiles. *Dalt. Trans.* **2015**, 44 (31), 13881–13889.
- (40) Ryabov, A. D. Mechanisms of Intramolecular Activation of Carbon-Hydrogen Bonds in Transition-Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1990**, 90 (2), 403–424.
- (41) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A. Synthesis of H₂:Σ₂-Diene Complexes of Iridium(III) by the Reaction of H₄:Π₂-Diene Iridium(I) Species with Lewis Bases. *Organometallics* **2000**, 19 (16), 3120–3126.

- (42) Boutry, O.; Poveda, M. L.; Carmona, E. Formation of 1,2,3-H₃-Butadienyl Derivatives by Photochemical C-H Activation of Ir(I)-H₄-1,3-Diene Complexes Containing Tris(Pyrazolyl) Borate Ligands. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528 (1–2), 143–150.
- (43) Padilla, R.; Salazar-Pereda, V.; Mendoza-Espinosa, D.; Vásquez-Pérez, J. M.; Andrade-López, N.; Tamariz, J.; Alvarado-Rodríguez, J. G.; Cruz-Borbolla, J. Activation of Aldehydes by Exocyclic Iridium(i)-H₄: π 2-Diene Complexes Derived from 1,3-Oxazolidin-2-Ones. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (42), 16878–16888.
- (44) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilizaion of AB Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. *Chem. Phys.* **1981**, 55 (1), 117–129.
- (45) Dolg, F. M. *Progress in Physical Chemistry. Volume 3 : Modern and Universal First-Principles Methods for Many-Electron Systems in Chemistry and Physics.*
- (46) del Campo, J. M.; Köster, A. M. A Hierarchical Transition State Search Algorithm. *J. Chem. Phys.* **2008**, 129 (2), 024107.
- (47) Köster, A. M.; Reveles, J. U.; del Campo, J. M. Calculation of Exchange-Correlation Potentials with Auxiliary Function Densities. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121 (8), 3417–3424.
- (48) Calaminici, P.; Janetzko, F.; Köster, A. M.; Mejia-Olvera, R.; Zuniga-Gutierrez, B. Density Functional Theory Optimized Basis Sets for Gradient Corrected Functionals: 3d Transition Metal Systems. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126 (4), 044108.
- (49) Yang, Y.; Weaver, M. N.; Merz, K. M.; Jr. Assessment of the "6-31+G** + LANL2DZ" Mixed Basis Set Coupled with Density Functional Theory Methods and the Effective Core Potential: Prediction of Heats of Formation and Ionization Potentials for First-Row-Transition-Metal Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113 (36), 9843–9851.
- (50) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (2), 1372–1377.
- (51) Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (25), 10024–10035.
- (52) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E. .; Robb, G. E.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B. .; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P. .; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M. .; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T. .; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A. . P.; J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E. . K.; K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.;

Normand, J. . R.; K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J. . C.; M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B. .; et al. Gaussian 09, Revision D.01. *Gaussian Inc.* 2009.