



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**“REACTIVIDAD DE COMPLEJOS de $Tp^{Me_2}Ir$ EN
PRESENCIA DEL 1,3-BIS-(2,6-
DIISOPROPILFENIL)IMIDAZOL-2-ILIDENO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

P. L. Q. Manuel Alejandro Gómez Bonilla

DIRECTORES:

DRA. VERÓNICA SALAZAR PEREDA

DR. DANIEL MENDOZA ESPINOSA

MINERAL DE LA REFORMA, HGO., ENERO 2018



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

Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 17 de enero de 2018.

Número de control: ICBI-D/056/2018.
Asunto: Autorización de impresión.

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Manuel Alejandro Gómez Bonilla**, quien presenta el trabajo de titulación "REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE $Tp^{Me2}Ir$ EN PRESENCIA DEL 1,3-BIS-(2,6-DIISOPROPILFENIL)IMIDAZOL-2-ILIDENO" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

| | |
|-------------------|------------------------------------|
| PRESIDENTE: | Dr. José Roberto Villagómez Ibarra |
| PRIMER VOCAL: | Dra. Verónica Salazar Pereda |
| SEGUNDO VOCAL: | Dra. Myriam Meléndez Rodríguez |
| TERCER VOCAL: | Dra. Elena María Otazo Sánchez |
| SECRETARIO: | Dra. Susana Rojas Lima |
| PRIMER SUPLENTE: | Dr. Simplicio González Montiel |
| SEGUNDO SUPLENTE: | Dr. Daniel Mendoza Espinosa |

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

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director de ICBI



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx



QUÍMICA

UAEH



Dedicatorias

A mis padres Jesús y Dulce por apoyarme incondicionalmente durante toda mi vida.

A mi hermano Troy por apoyarme y escucharme cuando más lo he necesitado.

A la Dra. Verónica Salazar Pereda por su apoyo y amistad, de ella aprendí que la familia va más allá de la sangre, que siempre podemos mejorar y luchar por un mejor futuro.

Agradecimientos

A mis padres y hermano por apoyarme a alcanzar mis metas.

A la Dra. Verónica Salazar Pereda por su apoyo y paciencia durante toda la licenciatura y la realización de este trabajo.

A mi codirector Dr. Daniel Mendoza Espinosa por su paciencia y sus enseñanzas.

A todos los maestros que tuve durante la licenciatura, por el conocimiento de calidad impartido.

A mis amigos y compañeros de laboratorio por los consejos y apoyo.

A J. por los momentos compartidos y por ayudarme a crecer como persona.

Esta tesis se llevó a cabo en el Laboratorio 4 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de la Dra. Verónica Salazar Pereda y el Dr. Daniel Mendoza Espinosa

-Proyecto CONACyT CB-2013 (223800). Titulado: Síntesis de compuestos organometálicos de iridio, con ligantes polidentados, del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$, $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$, $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $\text{Tp}^{\text{mp}}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$: aplicación en procesos de activación C-H, C-C de $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{R}$ donde ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R} = \text{R}' = -\text{CH}_2\text{CH}_3$), ($\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}' = -\text{CH}_3$), mercaptopiridina, alquilarilcetona y la 2,4-pentanodiona.

-Proyecto 222. Titulado: Catálisis homogénea promovida por compuestos de metales de transición conteniendo ligantes con donadores electrónicos mixtos. Proyecto Cátedras-CONACyT 2016, No. 222. Dr. Daniel Mendoza Espinosa.

RESUMEN

En este trabajo de tesis de licenciatura se describe la síntesis y evaluación del comportamiento coordinante del carbeno *N*-heterocíclico 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno en presencia de complejos de tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$.

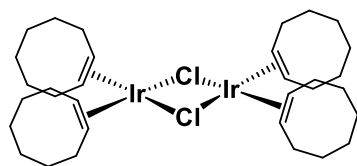
Se obtuvieron los compuestos **7** y **8** a través de las reacciones entre el carbeno 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno y los complejos de iridio $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**3**) en benceno, $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (**1**) y KTp^{Me_2} (**2**) como materiales de partida obteniendo para cada uno de ellos un solo producto de reacción.

ÍNDICE.

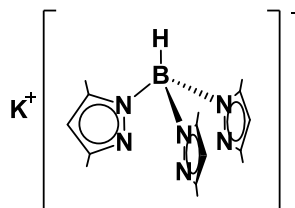
| | |
|--|----|
| 1. ÍNDICE DE COMPUESTOS | 1 |
| 2. ABREVIATURAS, SIMBOLOS Y ACRÓNIMOS | 2 |
| 3. INTRODUCCIÓN | 5 |
| 4. GENERALIDADES | 8 |
| 4.1. Carbenos | 8 |
| 4.1.1 Carbenos persistentes | 10 |
| 4.1.1.1 Carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos | 10 |
| 4.2. Sales de Imidazolio | 12 |
| 5. ANTECEDENTES | 14 |
| 5.1. Ligantes polipirazolilboratos | 14 |
| 5.1.1. Homoescorpionatos | 15 |
| 5.1.2. Heteroscorpionatos | 15 |
| 5.1.3. Ligante KTp^{Me_2} | 16 |
| 5.2. Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3) | 17 |
| 5.2.1 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3) | 18 |
| 5.3. Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)]$ (4) | 19 |
| 5.3.1 Reactividad del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)]$ (4) | 20 |
| 5.4. Coordinación de carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos con metales de transición | 21 |
| 5.5. Formación de enlaces R-N=N-M | 23 |
| 6. OBJETIVOS | 25 |
| 6.1 Objetivo General | 25 |
| 6.2 Objetivos Específicos | 25 |
| 7. PARTE EXPERIMENTAL | 26 |
| 7.1 Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio, KTp^{Me} (2) | 27 |
| 7.2 Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3) | 28 |
| 7.3 Complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ (4) | 29 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 7.4 | Cloruro de 1,3-Bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazolio (6) | 30 |
| 7.5 | Compuesto 7 | 31 |
| 7.6 | Compuesto 8 | 32 |
| 8. | RESULTADOS Y DISCUSIONES | 34 |
| 8.1 | Caracterización de compuesto 7 | 34 |
| 8.1.1 | Espectro de infrarrojo del compuesto 7 | 34 |
| 8.1.2 | Espectroscopía de RMN del compuesto 7 | 36 |
| 8.2 | Caracterización de compuesto 8 | 41 |
| 8.2.1 | Espectro de infrarrojo del compuesto 8 | 41 |
| 8.2.2 | Espectroscopía de RMN del compuesto 8 | 44 |
| 8.2.3 | Difracción de rayos X de monocristal del compuesto 8 | 48 |
| 9. | CONCLUSIONES | 50 |
| 10. | BIBLIOGRAFÍA | 51 |
| 11. | ANEXOS | 53 |

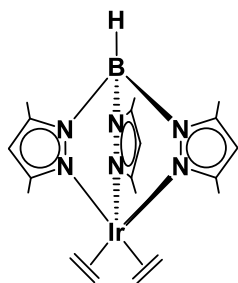
1. INDICE DE COMPUESTOS



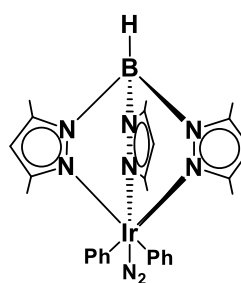
1



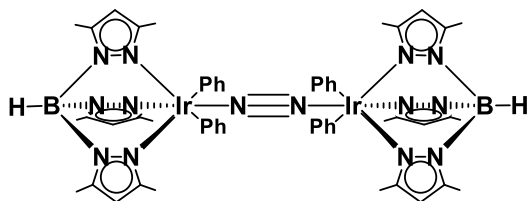
2



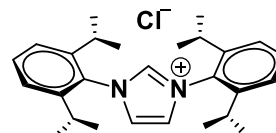
3



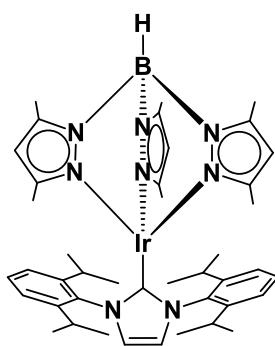
4



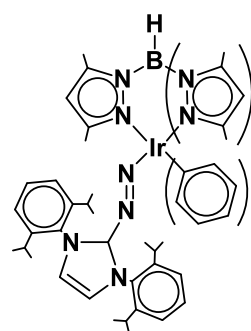
5



6



7



8

2. ABREVIATURAS, SIMBOLOS Y ACRÓNIMOS

| | |
|----------------|--|
| Å | Ångström |
| Atm | Atmósfera |
| c | Señal cuádruple en Resonancia Magnética Nuclear |
| Cat. | Cantidades catalíticas |
| Coe | <i>Cis</i> -cicloocteno, C ₈ H ₁₄ |
| cm | Centímetros |
| COSY | Correlated Spectroscopy, por sus siglas en inglés |
| Cq | Carbono cuaternario |
| °C | Grado Celsius |
| d | Señal doble en Resonancia Magnética Nuclear |
| dc | Señal doble de cuádruple en Resonancia Magnética Nuclear |
| dd | Señal doble de doble en Resonancia Magnética Nuclear |
| DMSO | Dimetilsulfoxido |
| dt | Señal doble de triples en Resonancia Magnética Nuclear |
| e ⁻ | Electrones |
| eq | Equivalentes |
| g | Gramos |
| h | Horas |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Coherence, por sus siglas en inglés. |

| | |
|--------------------|---|
| Hz | Hertz |
| Im | Imidazol |
| IR | Infrarrojo |
| f | Banda de intensidad fuerte en espectroscopía de infrarrojo, |
| m | Banda de intensidad mediana en espectroscopía de infrarrojo |
| d | Banda de intensidad débil en espectroscopía de infrarrojo |
| <i>J</i> | Constante de acoplamiento |
| KTp ^{Me2} | Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato de potasio |
| L | Ligante |
| m | Señal múltiple en Resonancia Magnética Nuclear |
| Me | Grupo metilo |
| mg | Miligramo |
| MHz | Megahertz |
| min | Minutos |
| mL | Mililitro |
| mmol | Milimol |
| Ph | Grupo fenilo (-C ₆ H ₅) |
| PM | Peso molecular |
| ppm | Partes por millón |
| pz | Pirazolil |

| | |
|-----------------------------------|--|
| RMN | Resonancia magnética nuclear |
| RMN ^1H | Protón |
| RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ | Carbono trece desacoplado de protón |
| s | Señal simple en Resonancia Magnética Nuclear |
| st | Modo de vibración de estiramiento. |
| t | Señal triple en Resonancia Magnética Nuclear |
| td | Señal triple de doble en Resonancia Magnética Nuclear |
| tt | Señal triple de triple en Resonancia Magnética Nuclear |
| t.a. | Temperatura Ambiente |
| THF | Tetrahidrofurano |
| Tp | Tris(pirazolil)borato |
| Tp ^{Me2} | Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato, [HB-(3,5-Mepz) ₃] |
| Δ | Calentamiento |
| % | Porcentaje |

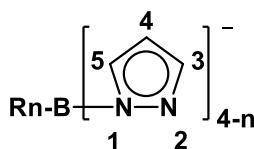
3. INTRODUCCION

El iridio es un metal de color blanco, con número atómico 77, descubierto en 1804 por el químico británico Smithson Tennant, quien llamó al metal en honor a la diosa Iris debido a los diversos y llamativos colores de sus sales, las cuales pueden ser trivalentes y tetravalentes. Este metal es muy escaso en la corteza terrestre (0.001 ppm), con un peso molecular de 192.2 g/mol. Debido a su dureza, fragilidad y su alto punto de fusión (2460 °C) es difícil trabajar con iridio sólido como se haría con otros metales de transición, por lo que su manejo se prefiere en forma de polvo o sales.

Los estados de oxidación más favorables para el iridio son Ir (I) e Ir (III)¹. Cuando este se presenta con un estado de oxidación I, el átomo metálico posee una configuración d^8 , de aquí que pueden existir como especies diamagnéticas con geometría en algunos casos tetra o pentacoordinada, este tipo de compuestos usualmente contienen en su esfera de coordinación ligantes CO, fosfinas terciarias, alquenos, iones halogenuros entre otros².

Cuando el iridio se presenta en estado de oxidación (III), este posee una configuración d^6 , lo que permite formar una gran variedad de complejos octaédricos, principalmente en aquellos cuya coordinación provenga de ligantes con átomos de nitrógeno y oxígeno.

Los ligantes poli(1-pirazolil)-boratos, $R_nB(pz)_{4-n}$ (Figura 1), son ligantes basados en anillos de pirazol, los cuales tienen una interacción adecuada con el centro metálico de iridio,³ esto es debido a la estabilidad que alcanzan mediante factores electrónicos y/o geométricos.

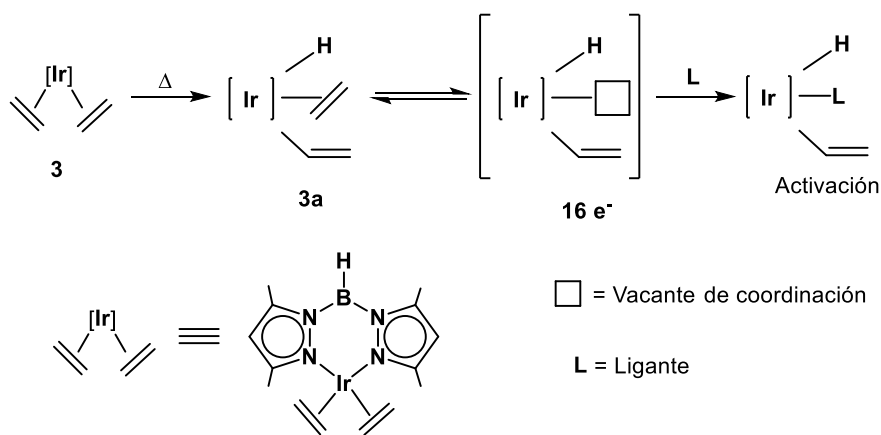


R= H, alquilo, arilo, arilosustituido.

Figura 1. Representación general del poli(1-pirazolil)-borato.³

Los complejos de metales de transición con ligantes del tipo tris(pirazolil)borato (Tp^{R}) donde ($\text{R} = \text{CH}_3\text{-}, \text{H-}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-}$ entre otros) han sido de gran interés debido a que pueden ser utilizados como catalizadores a nivel industrial. Los ligantes Tp^{R} son estéricamente voluminosos, en donde los grupos alquilo pueden estar en las posiciones 3, 4 y 5 de los anillos de pirazol, estos regulan las características electrónicas del metal al ser grupos electrodonadores y por lo tanto dar estabilidad a través del efecto inductivo. La geometría del ligante facilita la coordinación octaédrica con el centro metálico, lo que permite generar sistemas más reactivos.

El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**3**) ha sido un importante tema de estudio desde hace algunos años por Carmona y colaboradores,⁴ ya que este presenta inestabilidad térmica a $60\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual permite la formación de una especie insaturada de 16 e^- del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{H})$ (**3a**) y que en presencia del sustrato **L** con carácter nucleofílico, deriva en la activación de enlaces C-H o C-C según sea el caso (Esquema 1).



Esquema 1. Activación del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**3**).⁴

Los carbenos son moléculas neutras que bajo las condiciones de reacción adecuadas, pueden poseer un carácter nucleofílico adecuado para actuar como ligantes en un proceso de coordinación hacia un centro metálico. Se conocen muy pocos ejemplos sobre la interacción de carbenos como ligantes en complejos de iridio, los más conocidos son los carbenos tipo Fischer (Figura 2), en donde comúnmente se utilizan metales como $\text{Fe}(0)$, $\text{Mo}(0)$ y $\text{Cr}(0)$.⁵

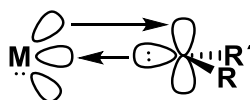
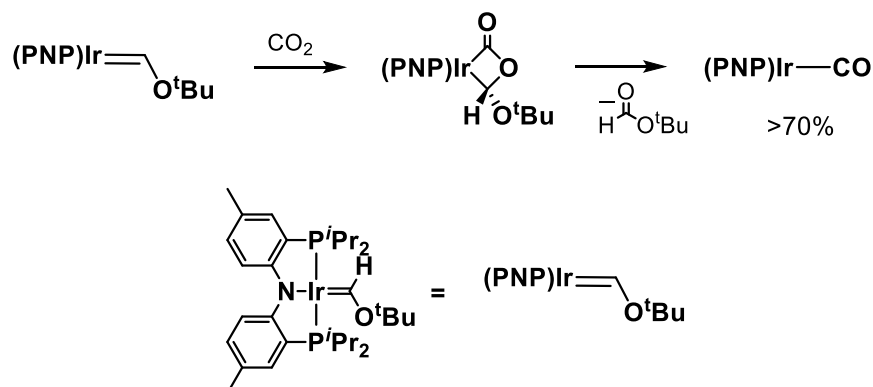


Figura 2. Carbeno de Fischer.

Los compuestos que provienen de la interacción entre el centro metálico y un carbeno tipo Fischer presentan una coordinación de tipo $L_nM=CR_2$. Estos compuestos se caracterizan porque el metal presenta un estado de oxidación bajo, el cual puede variar entre 4+ y 0. Los sustituyentes (R y R' = -Me, -NMe₂) sobre el carbono carbénico pueden donar densidad electrónica π , por lo tanto este tipo de carbenos se comportan como si tuvieran una carga parcial positiva (δ^+), lo cual les da un mayor carácter electrofílico.⁶

Un ejemplo de las posibles aplicaciones de carbenos Fischer fue reportado en el 2008 por Grubbs y colaboradores,⁷ donde presentaron una propuesta para solucionar el efecto invernadero causado por el exceso de CO₂ en la atmosfera, esto se llevaba a cabo utilizando un complejo carbénico de iridio, mediante el cual se hace una transferencia de oxígeno a partir de CO₂ y generar el formiato de *t*-butilo y un carbonilo coordinado al complejo de iridio (Esquema 2).



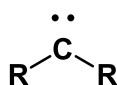
Esquema 2. Ejemplo de reactividad de un carbeno de Fischer.⁷

Con base a la información anterior, nuestro grupo de investigación está interesado en llevar a cabo un estudio referente a la síntesis de nuevos complejos organometálicos de iridio en presencia de compuestos carbénicos, específicamente del tipo *N*-heterocíclicos por su naturaleza persistente, lo cual permite tener un mayor control sobre su manejo y almacenamiento.

4. GENERALIDADES

4.1. CARBENOS

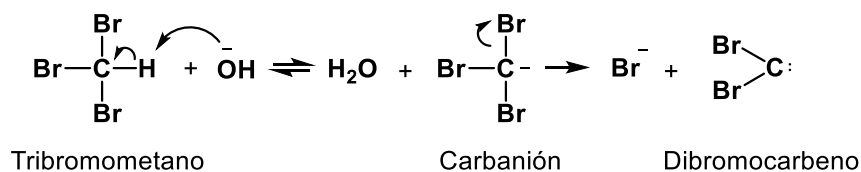
Un carbeno es una molécula neutra en la cual un átomo de carbono posee seis electrones de valencia, dicho carbono es divalente (Figura 3), es decir solo se une con dos átomos a través de enlaces sencillos, los carbenos en general son especies muy reactivas y no pueden ser aislados, ni almacenados, por lo tanto, su estudio requiere de un ambiente de atmosfera inerte a temperaturas muy bajas y reactividad *in situ*.⁸



R= H, C, N, X, etc.

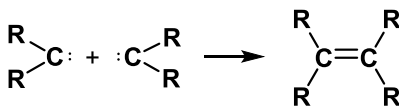
Figura 3. Estructura de carbeno.

Una forma común de generar carbenos desde el punto de vista orgánico, es a partir de una reacción de α -eliminación para formar un carbanión, por ejemplo, del tribromometano se puede abstraer un protón mediante la utilización de una base fuerte y así formar el carbanión correspondiente, posteriormente se libera un ion bromuro dando paso a la generación del dibromocarbano⁹ (Esquema 3).



Esquema 3. Formación de dibromocarbano.⁹

Los carbenos no se pueden purificar o preparar en elevadas concentraciones debido a que se pueden dimerizar entre sí, generando los alquenos correspondientes ver (Esquema 4).



Esquema 4. Dimerización de carbenos.

Existen dos posibles estados en los cuales se puede encontrar a un carbeno: en estado singulete y estado triplete (Figura 4).

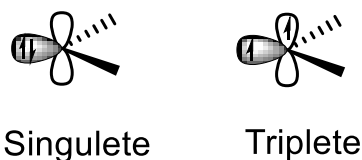


Figura 4. Carbenos en estado singulete y triplete.

Los carbenos singulete poseen dos electrones de no enlace con espines apareados, este par de electrones por lo general se encuentra en el orbital híbrido sp^2 en vez del orbital p , esto da carácter s , por lo que los electrones se encuentran situados más cerca del núcleo, dando una mayor estabilidad a la molécula y le proporciona un carácter nucleofílico al carbeno singulete.¹⁰

La multiplicidad del carbeno depende en gran parte de la electronegatividad de los sustituyentes en el carbono del carbeno, los grupos electroattractores favorecen el estado singulete al estabilizar el orbital híbrido sp^2 incrementando así su carácter s .¹¹

En un carbeno triplete los electrones no enlazantes tienen el mismo espín, por lo vbtanto, se ubican en orbitales diferentes, uno ubicado en un orbital p y el otro en el orbital híbrido sp^2 . La reactividad de los carbenos aún no ha sido corroborada por completo, pero se sabe que, al tener electrones en diferentes orbitales, su reactividad es similar a la de especies diradicalarias.¹⁰

Los carbenos triplete no presentan reactividad frente a enlaces carbono-halógeno, por lo tanto pueden ser estabilizados por medio de grupos voluminosos como el trifluorometilo o tribromometilo ubicados en posiciones vecinas ya que protegen al carbeno por medio de

impedimento estérico. Los grupos alquílicos con hidrógeno deben ser evitados puesto que un enlace C-H sería activado. Otra forma de estabilizar un carbeno triplete es a través de un sistema aromático que permita la deslocalización de los electrones desapareados.¹¹

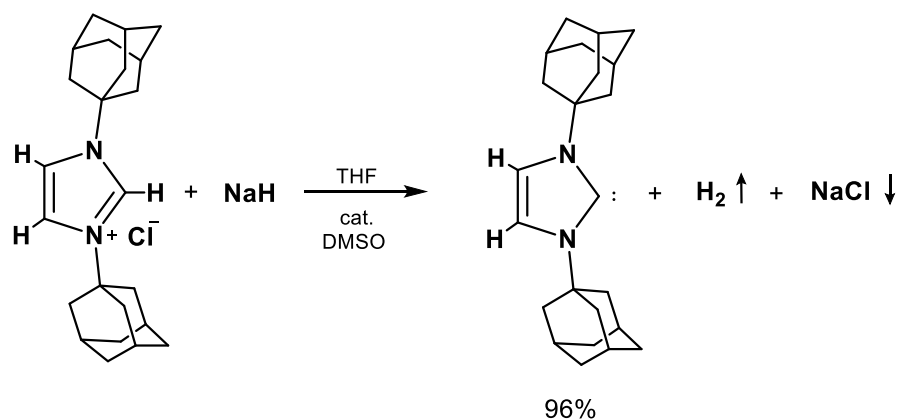
Para la determinación de espín de un carbeno, es posible utilizar la técnica espectroscópica de resonancia paramagnética electrónica, esto se debe a que es una técnica sensible a moléculas con electrones desapareados, por lo tanto, puede identificar un carbeno en estado triplete, pero no un carbeno en estado singulete.¹²

4.1.1. CARBENOS PERSISTENTES

Los llamados carbenos persistentes poseen cierto grado de estabilidad a diferencia de los carbenos comunes, esto se debe a que los sustituyentes del carbono carbénico estabilizan al par de electrones de no enlace a través de efectos inductivos, de resonancia y en caso de ser voluminosos, dan protección por impedimento estérico.¹³ Los carbenos persistentes pueden ser termodinámicamente estables en ausencia de humedad, lo que permite aislarlos y almacenarlos, y al igual que los carbenos comunes, pueden existir en estado singulete o triplete, aunque el estado singulete es más estable y por lo tanto tiene un tiempo de vida media mayor.

4.1.1.1. CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS

Los carbenos *N*-heterocíclicos, también conocidos como carbenos tipo *Arduengo* pueden definirse como especies heterocíclicas que contienen un átomo de carbono de naturaleza carbénica con al menos un átomo de nitrógeno dentro del anillo,¹⁴ la investigación de este tipo de compuestos se llevó a cabo a partir de 1991 cuando Arduengo y colaboradores sintetizaron y aislaron el primer carbeno de este tipo (Esquema 5).¹⁵



Esquema 5. Síntesis del 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno.¹⁵

Desde entonces se han sintetizado carbenos *N*-heterocíclicos (Figura 5) con la finalidad de estudiar su reactividad en presencia de metales de transición y la posibilidad de formar complejos metálicos estables.

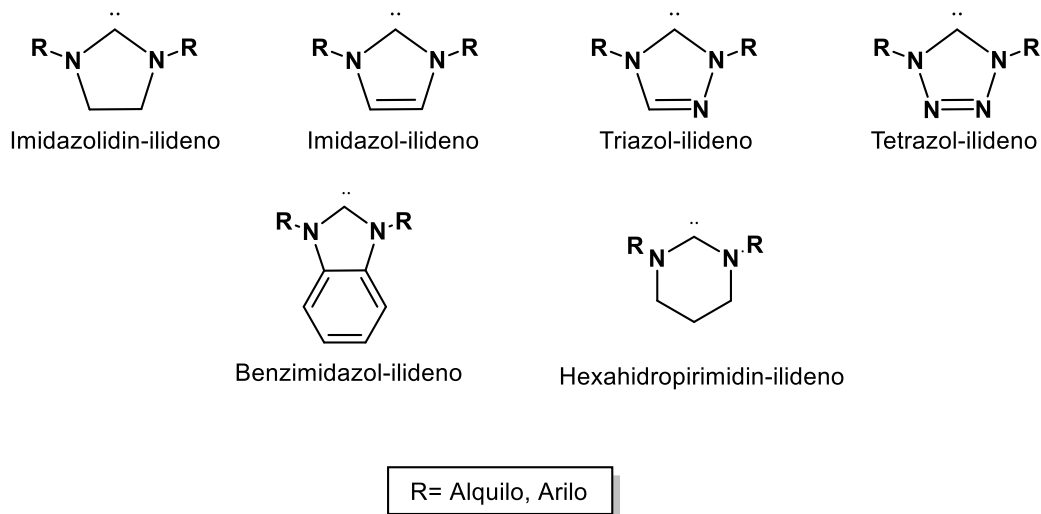


Figura 5. Ejemplos de carbenos *N*-heterocíclicos.

Una característica de los carbenos *N*-heterocíclicos es que los sustituyentes unidos al nitrógeno pueden modificar drásticamente los efectos de electrodonación sobre el carbene, además de generar un impacto estérico el cual puede ser de utilidad al momento de efectuar una coordinación con un átomo metálico.¹⁴

La estabilidad de los carbenos *N*-heterocíclicos se debe principalmente a las interacciones electrónicas del carbono con los átomos de nitrógeno, en donde existe un efecto de electroatracción por parte del átomo de nitrógeno sobre el átomo de carbono a través del enlace σ , y a su vez la donación de electrones π del átomo de nitrógeno hacia los orbitales *p* vacíos del carbono, permitiendo que el carbeno se encuentre en un estado singulete, generando así un importante grado de estabilidad¹⁵ (Figura 6).

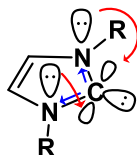
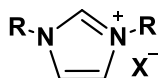


Figura 6. Efecto de electroatracción y donación de electrones π del átomo de nitrógeno al carbono carbénico.

4.2. SALES DE IMIDAZOLIO

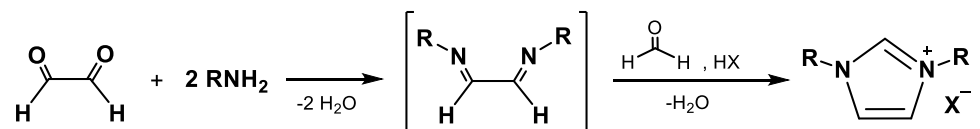
Las sales de imidazolio son precursores de especies carbénicas y se pueden definir como anillos de imidazol en donde un átomo de nitrógeno se encuentra como catión (Figura 7), esto puede ser debido a que se encuentra protonado o ha sido funcionalizado con un grupo alquilo o arilo, la especie catiónica usualmente es estabilizada con un contraión halogenuro.



R= alquilo, arilo
X= halogenuro.

Figura 7. Sal de imidazolio.

Existen diferentes procesos de síntesis a través de los cuales se puede obtener una sal de imidazolio, el método más simple es el propuesto por Arduengo¹⁶ (Esquema 6), el cual consiste en una reacción de un solo paso que requiere glioxal y una amina primaria en presencia de formaldehído en medio ácido, el cual es impuesto por un haluro de hidrógeno.



R= alquilo, arilo

Esquema 6. Método de síntesis de Arduengo.¹⁶

5. ANTECEDENTES

5.1. LIGANTES POLIPIRAZOLILBORATOS

Los compuestos poli(pirazolil)boratos son ligantes de tipo escorpionato y se nombran así debido a que el ligante puede coordinarse a través de tres sitios hacia el átomo metálico, dos de estas posiciones pseudoecuatoriales que coordinan de manera análoga a las tenazas del escorpión atrapando a su presa y el tercer sitio en posición pseudoaxial asemeja la cola del escorpión¹⁷ (Figura 8).

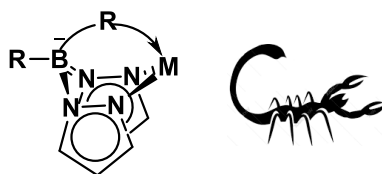


Figura 8. Escorpionato.

Estos compuestos fueron sintetizados por primera vez por Swiatoslaw Trofimenko¹⁸ en el año de 1966. Existen diferentes tipos de ligantes escorpionato, los más comunes son los de tipo poli(pirazolil)borato (Figura 9).

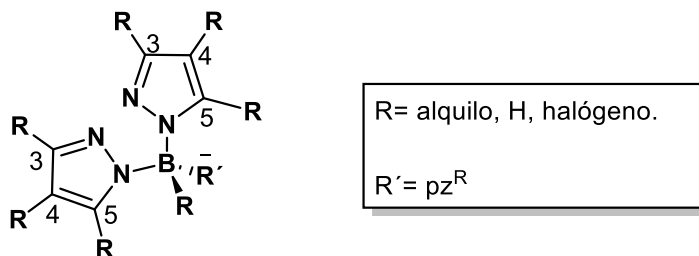


Figura 9. Estructura del anión poli(pirazolil)borato.¹⁸

En la Figura 9 se puede observar que los anillos de pirazol pueden ser sustituidos en las posiciones 3, 4 y 5, por lo que se puede ampliar la cantidad de sitios donadores al igual que las características estéricas del ligante, esto permite tener cierto control sobre su química de coordinación.

Los ligantes escorpionatos se dividen en dos tipos: homoescorpionatos y heteroescorpionatos.

5.1.1. HOMOESCORPIONATOS

Un ligante homoescorpionato es aquel en el que los tres grupos pirazolil (pz^R) son idénticos entre sí, usualmente es un ligante de tipo tridentado y posee una simetría local C_{3v} (Figura 10).

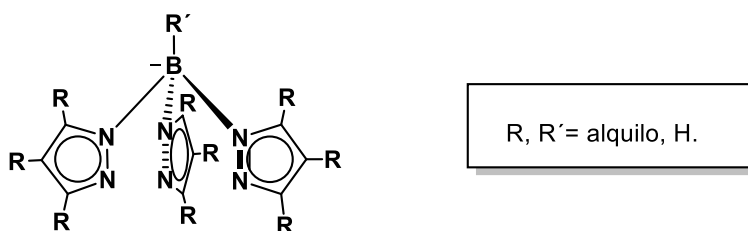


Figura 10. Homoescorpionato.

Un ejemplo de un ligante homoescorpionato es el 3,5-dimetil(pirazolil)borato de potasio (KTp^{Me_2}) (Figura 11), cuya síntesis fue reportada por Trofimenko en 1970.¹⁸

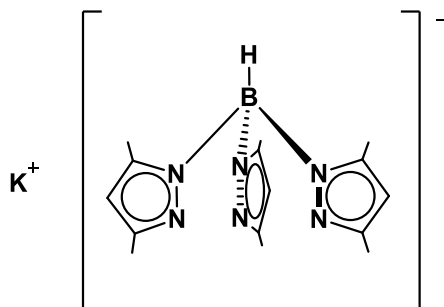


Figura 11. Estructura del 3,5-dimetil(pirazolil)borato de potasio (KTp^{Me_2}) (2).¹⁸

5.1.2. HETEROESCORPIONATOS

Los ligantes heteroescorpionatos tienen 2 grupos pirazolil (pz^R) idénticos y el tercer grupo es diferente (Figura 12).

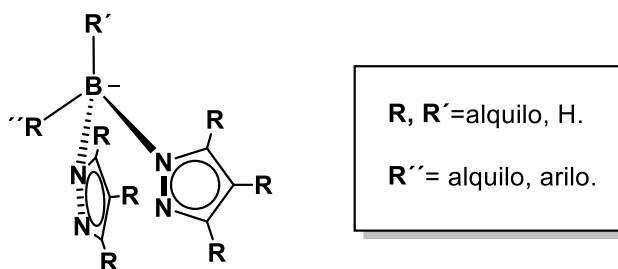


Figura 12. Heteroscorpionato.

Existen diferentes tipos de ligantes heteroscorpionatos descritos, un ejemplo es el hidrobis(3,5-dimetilpirazolil)benzotriazol-1-ilborato de potasio (Figura 13).²⁰

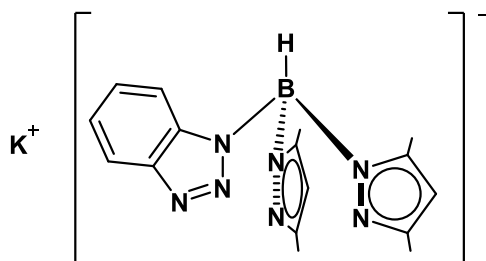
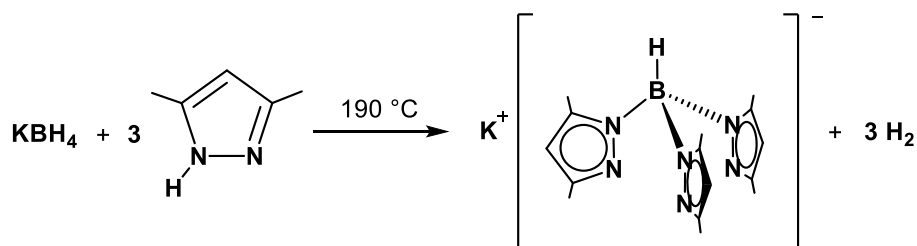


Figura 13. Estructura del hidrobis(3,5-dimetilpirazolil)benzotriazol-1-ilborato de potasio.²⁰

5.1.3. LIGANTE KTp^{Me_2}

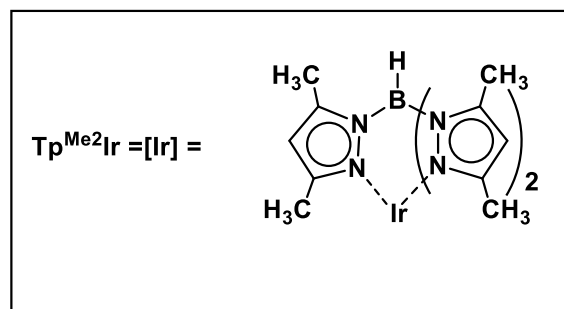
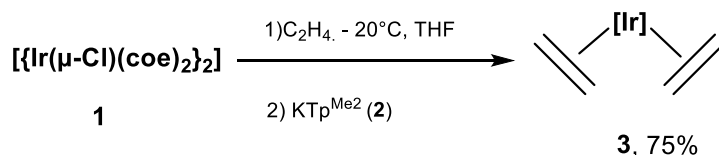
Como se mencionó anteriormente, Trofimenko¹⁹ y colaboradores sintetizaron el ligante 3,5-dimetil(pirazolil)borato de potasio (KTp^{Me_2}) en los años 70, la síntesis consiste en mezclar borohidruro de potasio con 3,5-dimetilpirazol en relación 1:3, utilizando condiciones de agitación y calentamiento a 109 °C hasta que el pirazol funde, el sólido obtenido se lava con hexano y se recristaliza de tolueno caliente hasta obtener el producto esperado (Esquema 7), el ligante tiene un peso molecular de 336.29 g/mol.



Esquema 7. Síntesis de KTp^{Me_2} .⁽²⁾ ¹⁹

5.2. COMPLEJO $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3)

El complejo bisetileno de iridio $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3) fue preparado de forma independiente por los equipos de investigación de Oro³ y Crabtree²¹. La reacción involucra la presencia de un dímero de iridio del tipo $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (1), etileno y KTp^{Me_2} (2) en THF a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (Esquema 8).



Esquema 8. Síntesis de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3).^{3,21}

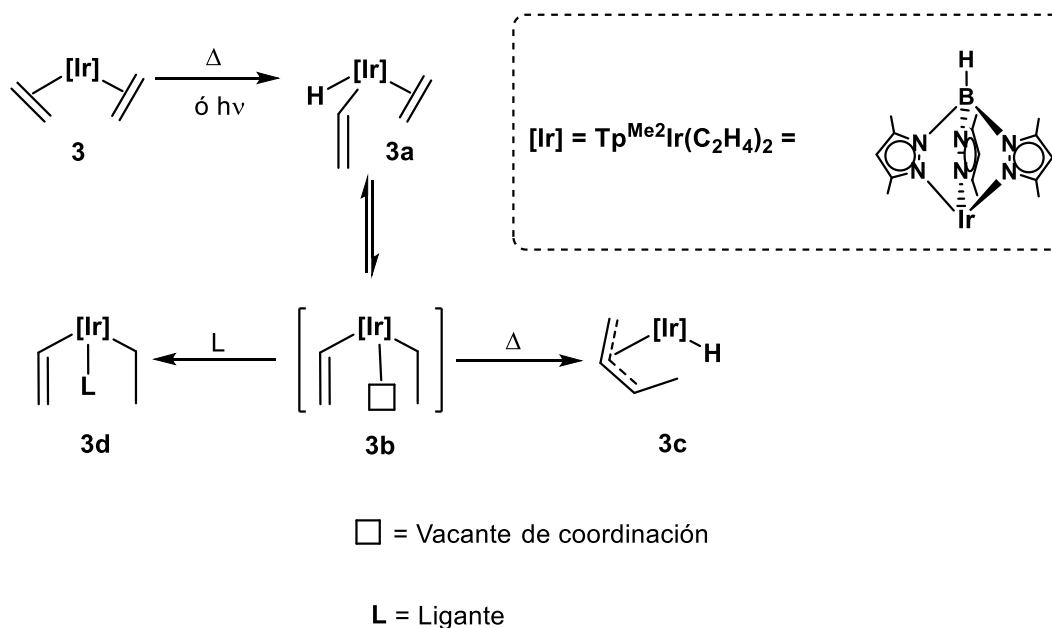
La reacción presenta un rendimiento aproximado del 75%. El producto obtenido es un sólido blanco microcristalino, soluble en benceno, éter etílico, THF y cloruro de metileno.

El complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3) tiene un peso molecular de 545.52 g/mol, presenta una baja estabilidad térmica tanto sólido como en solución. En estado sólido puede ser

manipulado al aire por cortos periodos de tiempo pero su almacenamiento debe ser bajo atmosferas de N₂ y temperaturas cercanas a los 0 °C.⁴

5.2.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] (3)

La reactividad de complejos de tipo Tp^{Me2}Ir(III) ha sido utilizada desde hace algunos años como referencia, debido a su elevada selectividad para activar enlaces C-H y C-C en sustratos orgánicos a través de la interacción de especies intermediarias insaturadas de 16 e⁻. Carmona²² y colaboradores demostraron que la activación de este complejo [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] (3) se puede llevar a cabo en solución o en estado sólido, esta se alcanza bajo condiciones térmicas o fotoquímicas (Esquema 9).

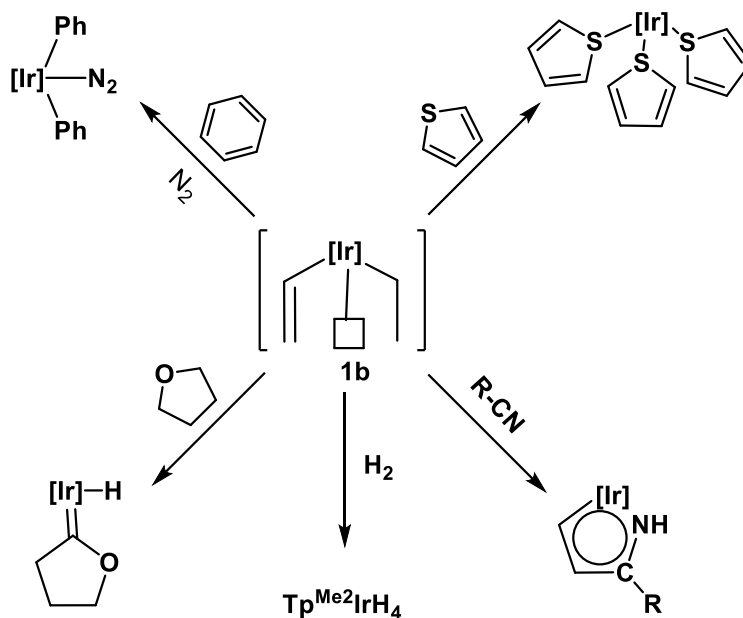


Esquema 9. Activación de [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂].²²

En el esquema 9 se puede observar que el complejo [Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂] (3) se transforma irreversiblemente a un isómero hidruro-etileno-vinilo termodinámicamente más estable 3a.

La especie 3a continua en un proceso reversible a la formación de un intermediario no aislable 3b que puede estabilizarse bajo las mismas condiciones y formar una especie hidruro-alilo 3c, o en presencia de un ligante adecuado puede establecer una coordinación, generando un complejo estable 3d.

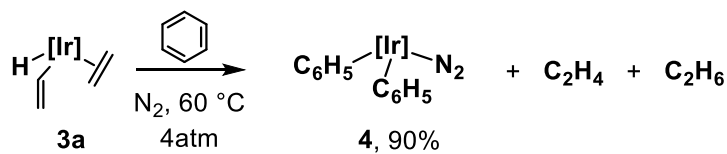
La especie intermediaria **3b** derivada del $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**3**)²² se ha hecho reaccionar con diversos sustratos orgánicos (Esquema 10). La especie intermediaria reactiva es un complejo de 16 e⁻, la cual permite la activación de diversos compuestos de carácter nucleofílico.



Esquema 10. Reactividad de la especie intermediaria de 16 e⁻ (**3b**).²²

5.3. COMPLEJO $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)]$

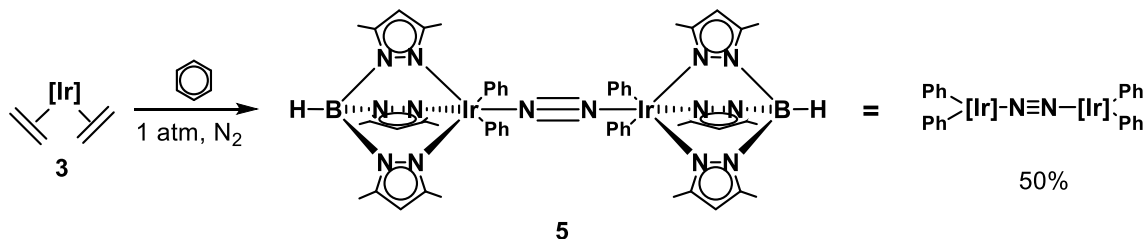
El complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N}_2)]$ (**4**) se obtiene por calentamiento del complejo de iridio **3a** a 60 °C en presencia de benceno bajo 4 atm de presión en nitrógeno, con rendimiento cuantitativo (Esquema 11).



Esquema 11. Activación de **3a** con benceno.²³

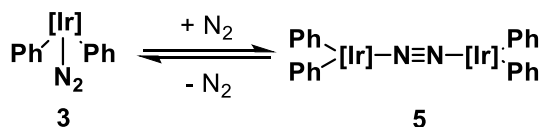
La molécula de N₂ actúa como ligante y estabiliza al compuesto, después de aproximadamente 4 h de reacción se obtiene el complejo [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(N₂)] (**4**)²³ con un peso molecular de 671.64 g/mol.

Si la reacción se someta solo a 1 atm de presión en nitrógeno, se obtiene el complejo dimérico, con un rendimiento del 50% aproximadamente (Esquema 12).



Esquema 12. Obtención del dímero de iridio-difenilo (**5**).²³

Los compuestos **4** y **5** son especies termodinámicamente estables y pueden ser convertidos uno en el otro mediante condiciones suaves de reacción. El calentamiento del compuesto **5** en presencia de benceno, a una presión de 4 atm de nitrógeno genera el complejo **3**, mientras que el calentamiento del compuesto **3** en atmósfera de argón genera el complejo dimérico como se muestra en el esquema 13.



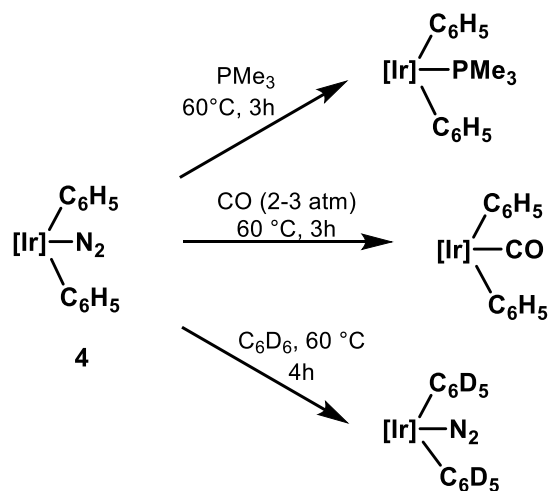
Esquema 13. Equilibrio entre el dímero de iridio **5** y el monómero **3**.²³

Estos compuestos se caracterizan por ser raros ejemplos de compuestos de Ir(III)-N₂ estables a temperatura ambiente y su formación involucra la activación de dos moléculas de benceno por un solo centro metálico.

5.3.1. REACTIVIDAD DEL COMPLEJO [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(N₂)] (**4**)

La reactividad del complejo de iridiodifenilodinitrógeno es ampliamente conocida²³. Este complejo reacciona con moléculas orgánicas para formar productos derivados de la

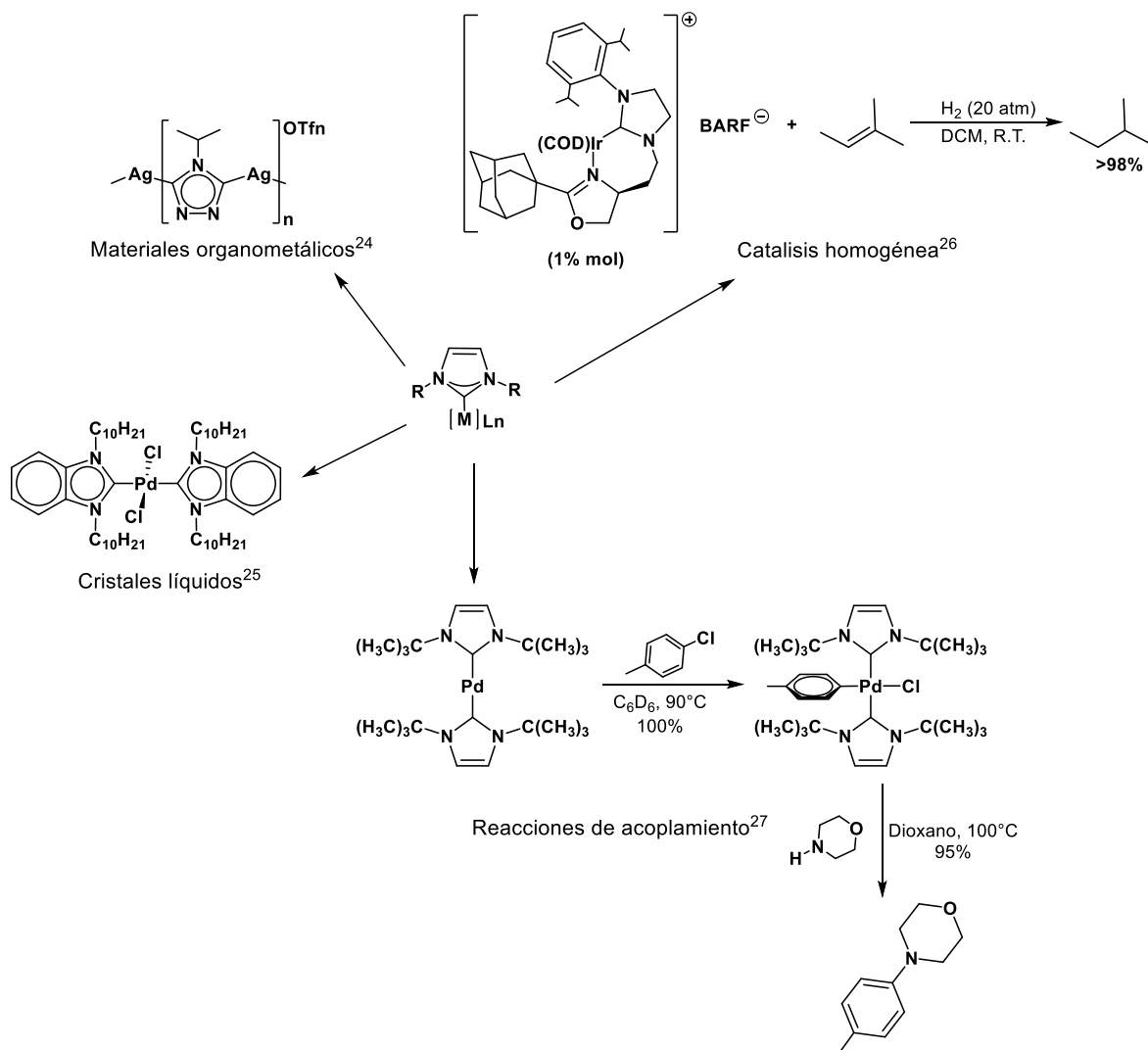
activación de enlaces C-C y C-H de estas moléculas. La principal característica del complejo **4**, en términos de reactividad, radica en la fácil eliminación de la molécula de nitrógeno, ya que es muy lábil y se desplaza con solo calentar a 60 °C, dejando una vacante de coordinación (especie de 16 e⁻), que es ocupada por otras moléculas más coordinantes, por ejemplo PMe₃ y CO. Sin embargo también posee la estabilidad necesaria para llevar a cabo un proceso de deuteración que puede ser útil para otro tipo de experimentos (Esquema 14).²³



Esquema 14. Reactividad Complejo [Tp^{Me2}Ir(C₆H₅)₂(N₂)] (**4**).²³

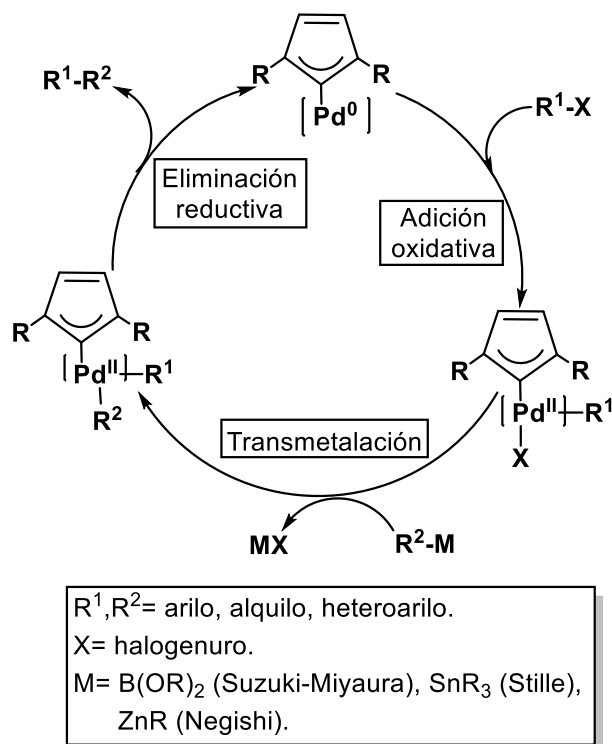
5.4. COORDINACIÓN DE CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS CON METALES DE TRANSICIÓN

La gran mayoría de las aplicaciones que se les dan a este tipo de carbenos es la coordinación con metales de transición (Esquema 15), esto debido a que tienen la capacidad de ser donadores σ al tener un par de electrones disponibles en el orbital híbrido sp^2 y orbitales p disponibles para una posible retrodonación por parte del átomo metálico.



Esquema 15. Ejemplos de aplicaciones de complejos con carbenos *N*-heterocíclicos y metales de transición.^{24, 25, 26, 27}

Las reacciones de acoplamiento son un ejemplo simple de la posible aplicación de estos complejos (Esquema 16). En el ciclo catalítico, se muestra la presencia de un complejo de Pd^0 y un carbeno de tipo imidazol-ilideno que funciona como catalizador, el carbeno optimiza en el proceso de adición oxidativa debido a su efecto electrodonador, mientras que en la eliminación reductiva, los *N*-sustituyentes voluminosos favorecen la generación del producto.



Esquema 16. Ejemplo de reacción de acoplamiento.

5.5. FORMACION DE ENLACES R-N=N-M

Los diazocompuestos son una clase de compuestos con un grupo funcional que contiene dos átomos de nitrógeno unidos entre sí (Figura 14), estos compuestos son muy importantes en la química organometálica, útiles para la formación de especies metal-carbeno, en reacciones de ciclopropanación y activaciones C-H.²⁸

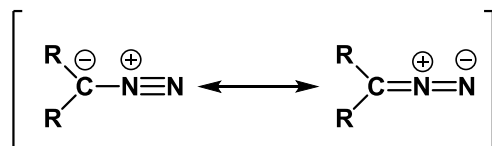


Figura 14. Estructura resonante general para diazocompuestos.

La interacción de diazocompuestos con metales de transición puede resultar en complejos con diferentes modos de coordinación (Figura 15), o a la pérdida de N_2 y así formarse un enlace metal-carbeno.²⁹

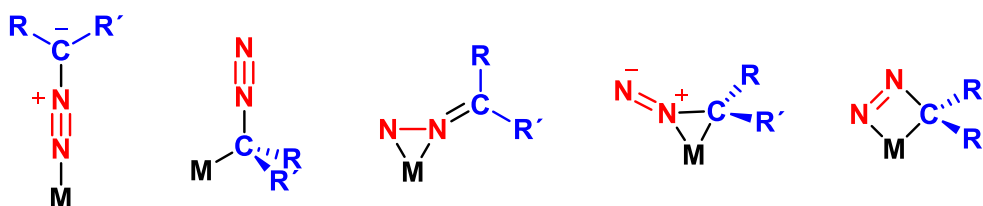
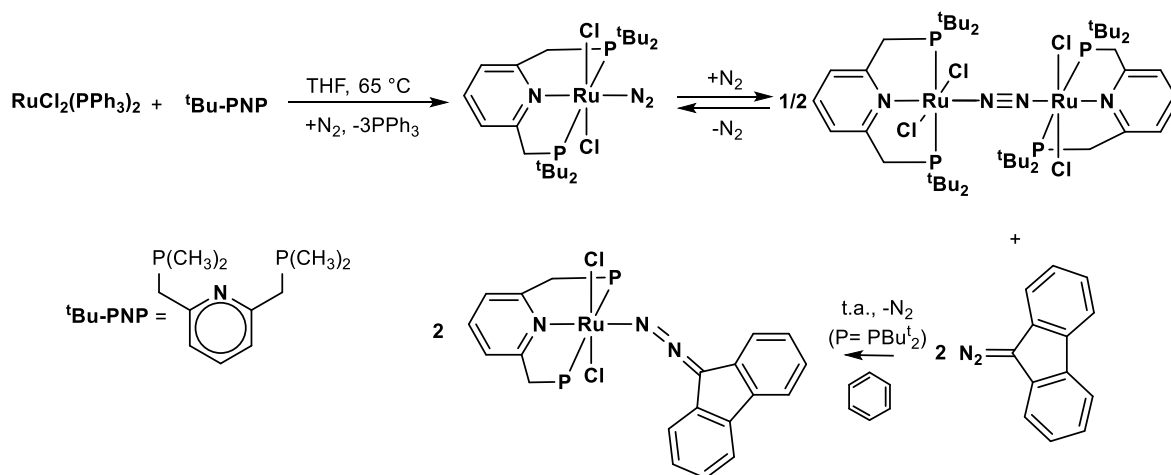


Figura 15. Diferentes modos de coordinación de diazocompuestos en complejos metálicos.³⁰

La estructura electrónica de los diazocompuestos conlleva una deslocalización de cargas entre los átomos de nitrógeno y el átomo de carbono. Es por ello que algunos de los diazocompuestos que presentan una mayor estabilidad son α -diazocetonas y α -diazooésteres, esto se debe a que la densidad negativa se deslocaliza en el grupo carbonilo. En cambio, los diazoalquilos son especies explosivas y sólo permanecen estables a bajas temperaturas, lo cual hace difícil su manipulación y no son útiles en procesos donde se requiera calentamiento. Debido a la limitante térmica, los diazocompuestos se requieren preparar en más de dos pasos de reacción y periodos grandes de tiempo. Un ejemplo fue descrito en 2008 por Zhang³³ y colaboradores en donde proponen una ruta sintética (Esquema 17) para generar un enlace R-N=N-M usando un complejo de rutenio y el 9-diazo fluoreno.



Esquema 17. Ejemplo de formación de enlace de tipo R-N=N-M.³³

6. OBJETIVOS

6.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la reactividad de complejos de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ en presencia del carbeno de 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno para obtener nuevos complejos organometálicos de iridio

y determinar el tipo de reactividad que se lleva a cabo.

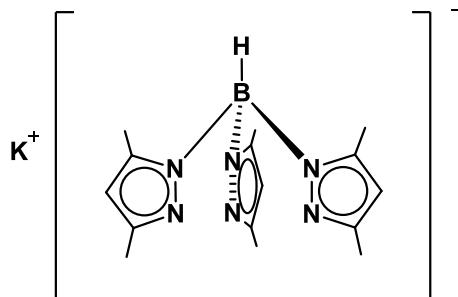
6.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ❖ Sintetizar un complejo de iridio a partir de la reacción entre el complejo dimérico de iridio del tipo $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (**1**) y KTp^{Me_2} (**2**), con el carbeno 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno y estudiar qué tipo de enlace se genera.
- ❖ Sintetizar un complejo de iridio a partir de la reacción entre el complejo de iridio del tipo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]$ (**4**), y el carbeno 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno y estudiar qué tipo de enlace se genera.
- ❖ Analizar y caracterizar los compuestos obtenidos mediante las técnicas convencionales de elucidación estructural tales como: Resonancia Magnética Nuclear (RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), Espectroscopia de Infrarrojo y Difracción de rayos X de monocristal.

7. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los experimentos se realizaron utilizando las técnicas convencionales de Schlenk (método que implica el uso de matraces y aparatos de filtración, unidos a conexiones esmeriladas, y llaves de vacío para eliminar el aire o purgar con gas inerte). Los procedimientos de evaporación del disolvente, filtrado y secado se realizaron al vacío. Los disolventes se secaron por métodos estándar (diclorometano con CaH_2 ; metanol mediante agitación con NaSO_4 , éter dietílico y THF con Na/benzofenona; hexano con Na/benzofenona) y se destilaron bajo atmósfera de nitrógeno antes de su uso. Los espectros de IR se registraron utilizando un espectrómetro GXPerkin Elmer FT-IR system, empleando una película en ventanas de NaCl. Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y ^1H se obtuvieron en los equipos Varian de 400 MHz y Bruker de 400 MHz, a temperatura ambiente, utilizando como disolvente cloroformo deuterado marca Aldrich. Los desplazamientos químicos en los espectros de ^1H , ^{13}C están referenciados con respecto a la señal residual del disolvente. Las asignaciones espectroscópicas realizadas se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, HSQC, HMBC ^1H - ^{13}C). El análisis estructural en estado sólido de los compuestos 2 y 3, se realizó en un difractómetro Xcalibur, Atlas, Gemini. El refinamiento de las estructuras se llevó a cabo mediante el uso del programa SHELXL.

7.1. HIDROTRIS-(3,5-DIMETIL-1-PIRAZOLIL)BORATO DE POTASIO², KTp^{Me₂} (2)



Preparación

A un matraz balón de tres bocas provisto de un refrigerante, termómetro y una llave conectada a un sistema de nitrógeno, se agregan 16 g (0.29 mol) de KBH_4 y un exceso de 3,5-dimetilpirazol (120 g, 1.46 mol), la mezcla se calienta a $190\text{ }^\circ\text{C}$ por un periodo de 6 horas aproximadamente. En este tiempo las paredes del matraz y del condensador son calentadas mediante una pistola de calentamiento con intervalos de 10 min. Terminado el tiempo de reacción se agregaron 150 ml de tolueno caliente recién destilado. La suspensión se filtró con un embudo de placa porosa. El sólido se lava con hexano y se seca al vacío.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido Blanco

Rendimiento: 142 g, 80%

Formula molecular: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{BN}_6$

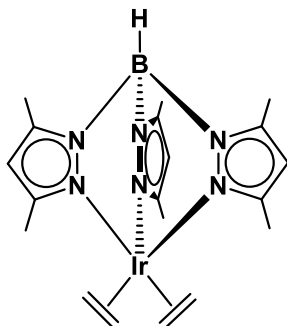
Peso molecular: 296.96 g/mol

IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$ 2438(f).

^1H RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm): 5.71, 5.58 (s, 2:1, 3 CH_{pz}), 2.15, 2.09, 1.79 (s, 4:1:1, 6 $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

^{11}B $\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) δ (ppm): -5.5 (da, BH_{pz}).

7.2. COMPLEJO $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (3)



Preparación

En un matraz Schlenk colocado en un baño de hielo, se suspendió 1g (0.0112 mol) de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (1) en 30 ml de THF; a la mezcla de reacción se le burbujea etileno hasta que la solución amarilla tome una coloración amarilla transparente, inmediatamente se añadieron 0.5 g (0.20 mol) de KTp^{Me_2} (2) (hidrotris(pirazolil)borato de potasio, $\text{HB}((\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{K})$); concluida la adición se retira el baño de hielo y se deja en agitación por 5 h. Terminado el tiempo de reacción se evapora el disolvente y el sólido obtenido se extrae con una mezcla 1:1 cloruro de metileno ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$), posteriormente se filtró y se concentra hasta la aparición de un sólido café.

Datos espectroscópicos y analíticos.

Sólido café.

Rendimiento: 0.076 g, 70%

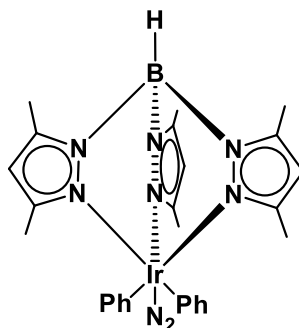
Formula molecular: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BN}_6\text{Ir}$

Peso molecular: 545.52 g/mol.

IR (KBr) cm^{-1} : $\nu(\text{CH}_3)$ 2957, 2920 (f), $\nu(\text{BH})$ 2522 (f), $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1547 (f).

^1H RMN (CDCl_3 , 25 °C) δ (ppm): 5.51 (s, 3H, 3CH_{pz}), 2.40 (s, 8H, $2\text{C}_2\text{H}_4$), 2.39 (s, 9H, 3Me_{pz}).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (C_6D_6 , 25 °C) δ (ppm): 151.5, 143.4 (1:1, C-Me), 107.6 (CH_{pz}), 26.2 (C_2H_4 , $^1J_{\text{C-H}} = 154$ Hz), 14.7, 12.5 (1:1 $\text{CH}_{3\text{pz}}$).

7.3. COMPLEJO $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2]^2$ (4)**Preparación**

Una disolución de (3) 350 mg. (0.550 mmol) en 5 mL de benceno se calentó a 60 °C en un tubo con presión de N₂ a 5 atm, con agitación, durante 5 h. Después del calentamiento se obtuvo una disolución de color marrón oscuro. Terminado el tiempo de reacción el disolvente en exceso se eliminó bajo presión reducida. El residuo se trató con 15 mL de éter de petróleo, obteniendo un sólido de color marrón el cual se filtró y posteriormente por enfriamiento a temperatura de -20 °C, se obtuvo 0.150 g del producto (90.0 %).

Propiedades físicas

Sólido marrón

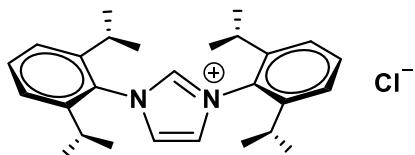
Fórmula Molecular: C₂₇H₃₂N₈BIr

PM: 671.6 g/mol

Datos espectroscópicos

RMN de ¹H (C₆D₆, 25 °C) δ (ppm): 8.32, 7.31, 7.03, 6.79, 6.57 (dt, td, tt, td, dt. 1 H cada, ³J_{H-H} = 1.3 Hz, CH_{Ph}), 5.51, 5.47 (s, 2:1, CH_{pz}), 2.13, 2.09, 1.56, 1.14 (s, 3H cada CH_{3pz}).

RMN de ¹³C{¹H} (C₆D₆, 25 °C) δ (ppm): 152.7, 151.1, 143.5, 143.1 (6 C, C_{qpz}), 139.3, 135.2, 126.7, 126.6 (4 C, CH_{Ph}), 130.2 (C_{qPh}), 108.4, 107.3, (s, 2:1, CH_{pz}), 15.8, 12.7, 12.5, 12.0 (CH_{3pz}).

7.4. CLORURO DE 1,3-BIS-(2,6-DIISOPROPILFENIL)IMIDAZOLIO^{31,32} (6)**Preparación**

A un matraz balón de 200 mL se adicionaron 120 mL de EtOAc, (5.045 g, 13.4 mmol) de Glioxal-Bis-(2,6-diisopropilfenil)imina y (0.406 g, 13.5 mmol) de *para*-formaldehido, las paredes del matraz se lavaron con 5 mL de EtOAc, posteriormente a la mezcla de reacción de adiciona por goteo una solución de (1.7 mL, 13.45 mmol) y 2 mL de EtOAc por 45 min. bajo agitación constante a 70 °C. La mezcla de reacción se calienta por 2 h más. Una vez terminado el calentamiento esta se enfría hasta 10 °C y se filtra, el sólido obtenido se lava con EtOAc y *t*BuOMey se seca en el horno a 100 °C por 1 día para eliminar el exceso de humedad, obteniendo 4.60 gr del compuesto **6** con rendimiento del (81%).

Propiedades físicas

Sólido blanquecino

Fórmula Molecular: C₂₇H₃₇ClN₂

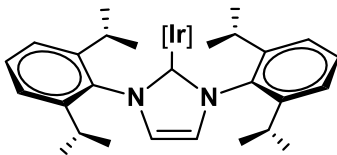
PM: 425.06 g/mol

Datos espectroscópicos

RMN de ¹H (DMSO-*d*₆, 25 °C) δ (ppm): 9.63 (s, 1 H, im-H²), 7.3-7.6 (m, 6 H, aril-CH), 4.41 (s, 4 H, im-H^{4,5}), 3.09 (sept, 4 H, CH(CH₃)₂), ³J_{H-H}= 6.9 Hz), 1.36 (d, 12 H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H}= 6.9 Hz), 1.25(d, 12 H, CH(CH₃)₂, ³J_{H-H} = 6.9 Hz).

RMN de ¹³C{¹H} (DMSO-*d*₆, 25 °C) δ (ppm): 160.0 (s, im-C²), 146.0 (s, *orto*-C), 131.0 (s, *para*-Cl), 129.8 (s, *ipso*-C), 124.70 (s, *meta*-C), 53.7 (s, C-4,5), 28.3 (s, CH(CH₃)₂), 25.0 (s, CH(CH₃)), 23.3 (s, CH(CH₃)).

COMPUESTO 7



Preparación

Un matraz Schlenk con llave es colocado en un baño de Acetona/N₂ líquido (-78 °C), a continuación se suspenden (95 mg, 0.223 mmol) del compuesto **6**, (100 mg, 0.111 mmol) de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (**1**) y un exceso (45 mg, 0.245 mmol) de hexametildisilazano de potasio en 12 ml de THF. La disolución se agita por 30 min, posteriormente se retira el baño frío y la reacción continúa por 30 min. a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se le adicionan (75 mg, 0.223 mmol) de KTp^{Me₂} (**2**) (hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil) borato de potasio), la reacción continúa 12 h a temperatura ambiente, terminado el tiempo de reacción, se evapora el disolvente al vacío, obteniendo 188 mg del compuesto **7** con rendimiento del (97%).

Propiedades físicas

Fórmula Molecular: C₄₂H₅₈BIrN₈

PM: 878.01 g/mol

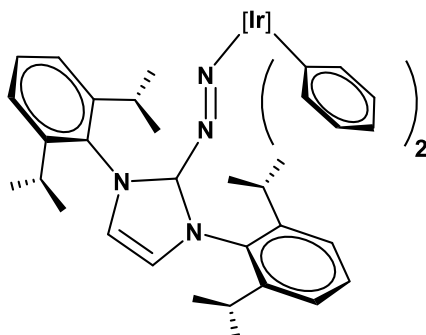
Datos espectroscópicos

IR (KBr) cm⁻¹: ν 3076 (CH_{arom}), 2980-2864 (CH_{alifático}), 2520 (BH), 1547 (C=C), 1325 (C=N).

¹H RMN (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 7.55 (t, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 2H, H-7), 7.34 (d, ³J_{H-H} = 7.8, 4H, H-6), 7.26 (s, 2H, H-3), 5.79 (s, 3H, CH_{pz}), 2.44 (sep, ³J_{H-H} = 6.9, 4H, H-8), 2.23 (s, 18H, CH_{3pz}), 1.27 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, H-10), 1.20 (d, ³J_{H-H} = 6.9 Hz, 12H, H-9).

¹³C RMN (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 145.2 (6C, C_{qpz}), 132.2 (2C, C-7), 130.1 (2C, C-4), 124.8 (4C, C-6), 124.5 (1C, C-2), 123.9 (2C, C-3), 104.0 (3C, CH_{pz}), 29.3 (4C, C-8), 24.8 (4C, C-10), 23.8 (4C, C-9), 12.3 (6C, CH_{3pz}).

7.5. COMPUESTO 8



Preparación

Un matraz Schlenk con llave es colocado en un baño de Acetona/N₂ líquido (-78 °C), a continuación se suspenden (78 mg, 0.183 mmol) del compuesto **6** y un exceso (37 mg, 0.183 mmol) de hexametildisilazano de potasio en 12 ml de THF. La disolución se agita por 30 min, posteriormente se retira el baño frío y la reacción continúa por 30 min. a temperatura ambiente. El producto es evaporado a vacío y re-disuelto en 10 ml de benceno destilado, la solución se filtra para remover sólidos insolubles en benceno y es depositada en un matraz Schlenk de ampolla, al cual previamente se le había adicionado (100 mg, 0.183 mmol) del complejo Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂ (**3**), la reacción continúa en agitación a 60 °C por 12 h, terminado el tiempo de reacción el disolvente es evaporado al vacío, obteniendo 122.2 mg del compuesto **8** con rendimiento del (84%).

Propiedades físicas

Fórmula Molecular: C₅₄H₇₂BIrN₁₀

PM: 1064.27 g/mol

Datos espectroscópicos

IR (KBr) cm⁻¹: ν 3029 (CH_{arom}), 2965-2870 (CH_{alifático}), 2520 (BH), 1552 (C=C), 1330 (C=N).

¹H RMN (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 7.72 (s, 2H, H-3), 7.57 (t, ³J_{H-H} = 7.9, 2H, H-7), 7.37 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H, H-6), 6.68 (td, ³J_{H-H} = 7.4, 1.7 Hz, 2H, H-13), 6.34 (dtd, ³J_{H-H} = 7.9, 5.9, 1.4 Hz, 4H, H-14), 6.14 (ddd, ³J_{H-H} = 8.1, 6.9, 1.7 Hz, 2H, H-12), 5.49 (s, 1H, CH_{pz}), 5.28 (s, 2H, CH_{pz}), 2.45 (sept, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 4H, H-8), 2.33 (s, 9H, CH_{3pz}), 2.09 (s, 9H, CH_{3pz}), 1.15 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, H-10), 1.12 (d, ³J_{H-H} = 6.8 Hz, 12H, H-9).

¹³C RMN (CDCl₃, 25 °C) δ (ppm): 151.0, 149.8, 146.4, (C_{qpz})145.0 (C-4), 143.8, 142.1, 141.4 (C_{qpz}), 138.2 (CH_{Ph}), 133.8 (C-2), 132.9 (C-7), 132.7 (CH_{Ph}), 131.5 (C-5, C_{qPh}), 129.7 (C-3), 125.5, 124.8 (CH_{Ph}), 123.8 (C-6), 107.1, 106.9 (CH_{pz}), 31.2 (C-8), 25.7 (C-10), 23.1 (C-9), 16.2, 13.2, 13.0, 12.3 (CH_{3pz}).

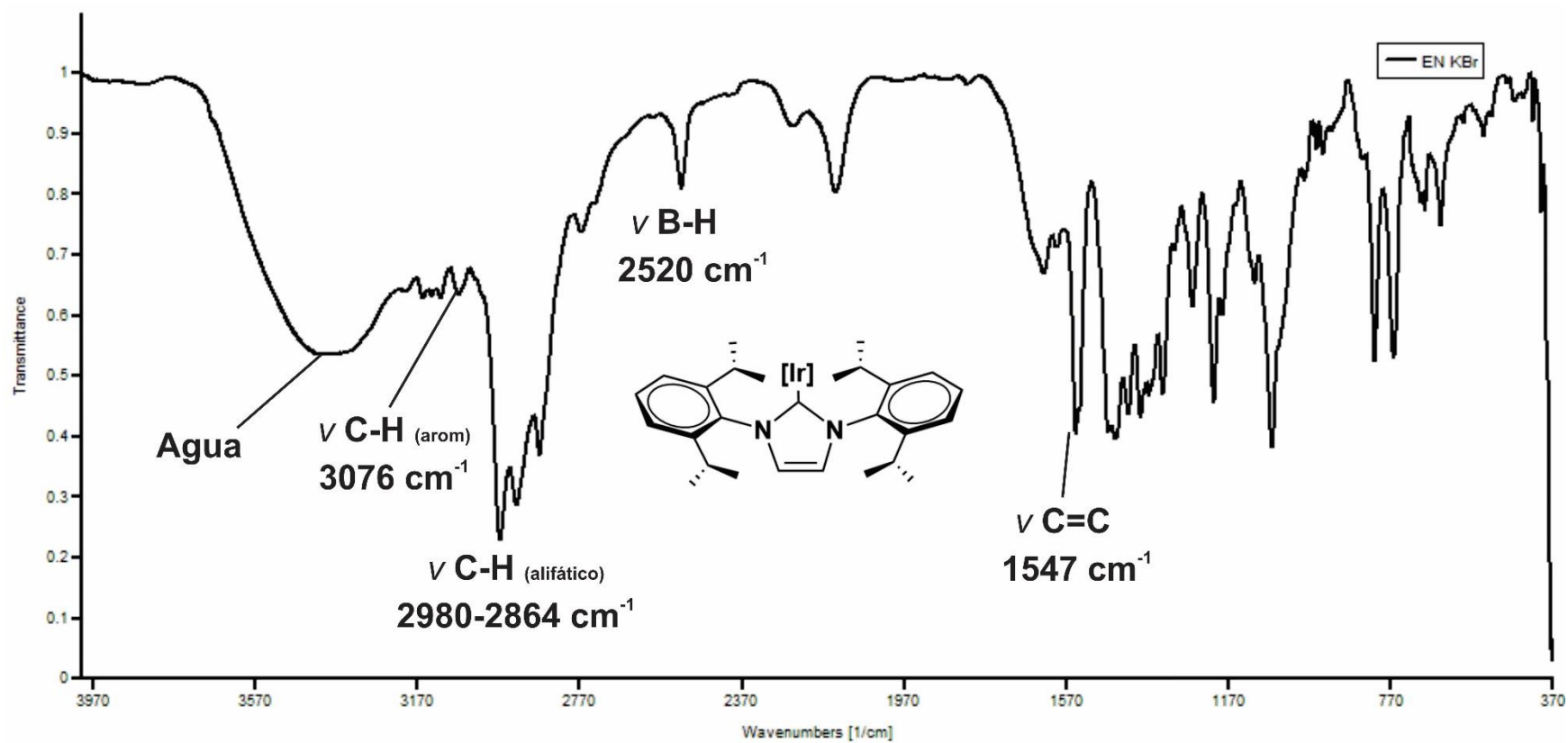


Figura 16. Espectro de infrarrojo del compuesto 7, en KBr.

8.1.2. Espectroscopía de RMN del compuesto 7.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** en CDCl_3 (Figura 17) se puede observar un espectro de primer orden, con elevada simetría tanto para el ligante carbénico como el ligante trispirazolilborato. Este se asignó de la siguiente manera: en 7.55, 7.34 ppm se muestran los protones aromáticos del grupo carbénico H-7 (t) y H-6 (d) que corresponden a las posiciones *para* y *meta*, respectivamente, del grupo (2,6-diisopropilfenil).

En 7.26 ppm se encuentra una señal simple traslapada con la señal del CDCl_3 deuterado y esta se asignó al protón alquenílico H-3 del anillo de imidazolio cuyo desplazamiento químico se debe a la interacción con el heteroátomo de nitrógeno.

El grupo isopropilo presenta 3 señales con desplazamientos químicos en 2.44, 1.27 y 1.20 ppm respectivamente, las cuales se asignaron a los protones H-8 como triplete, H-10 y H-9 como señales dobles de los grupos metilo, estos presentan diferentes desplazamientos químicos debido a la disposición espacial en la que se encuentran. El análisis de estas es indicativo que H-10 se encuentran más próximo del ligante Tp^{Me_2} , lo cual genera un efecto de protección.

Finalmente, las señales características del ligante Tp^{Me_2} se desplazan en 5.79 ppm para el grupo CH de los anillos de pirazol y 2.23 ppm para los grupos metilo.

El espectro de RMN de ^{13}C (Figura 18) se asignó con la ayuda del experimento en dos dimensiones HMBC (Figura 19), el cual permite correlacionar en una molécula a los átomos de carbono a 2 y 3 enlaces con respecto a los protones.

Las señales en 145.2, 132.2, 130.2 y 124.8 ppm se corresponden a C-5, C-7, C-4 y C-6 respectivamente, los cuales se observan en el anillo aromático del grupo (2,6-diisopropilfenil). El anillo de imidazol presenta dos señales de carbono en 124.5 y 123.9 ppm asignados a C-2 y C-3, el primero de ellos se asigna al carbono *N*-heterocíclico.

El grupo isopropilo presenta una señal en 29.3 ppm (C-8) correspondiente al CH, y dos señales diferentes para los metilos en 24.8 y 23.8 ppm (C-10 y C-9), esta diferencia en el desplazamiento se debe nuevamente a la disposición espacial en la que se encuentran ya que presentan un entorno químico diferente.

Las asignaciones se confirman a partir del espectro en dos dimensiones HMBC para el ligante Tp^{Me_2} dando los siguientes resultados: en 145.2 ppm, se asignan los C_{qpz} ya que estas se correlacionan con la señal en protón 5.79 y en 2.23 ppm respectivamente y que son los CH_{pz} y los $\text{CH}_{3\text{pz}}$. Por otro lado, las señales en 104.0 ppm corresponden a los CH_{pz} y en 12.3 ppm para los CH_3_{pz} . Con base en estos resultados se deduce la existencia de un enlace de coordinación M-C, correspondiente a un complejo con un estado de oxidación (I) y por lo tanto una especie de 18 e- de geometría octaédrica.

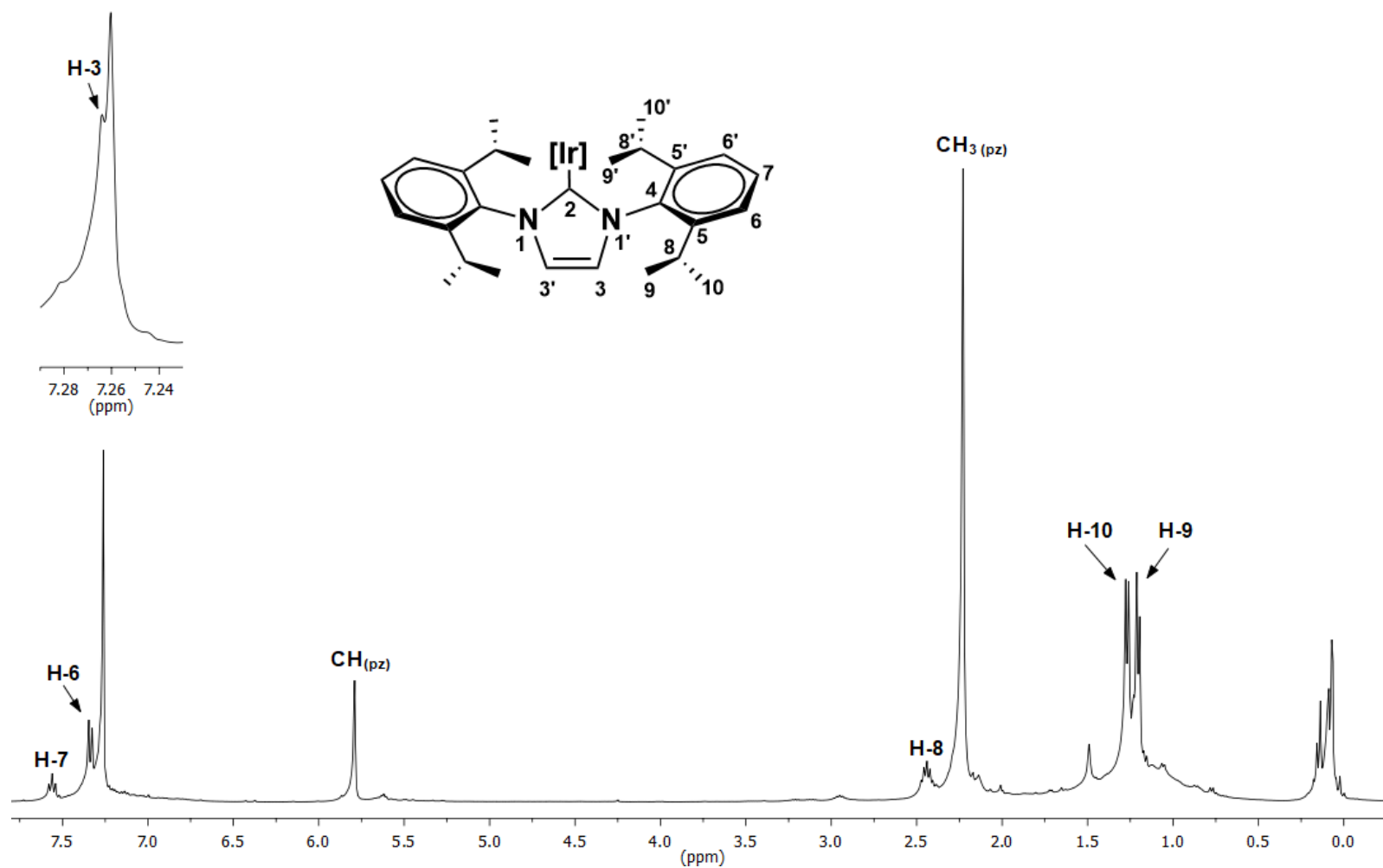


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** (CDCl_3 , 25°C , 400 MHz).

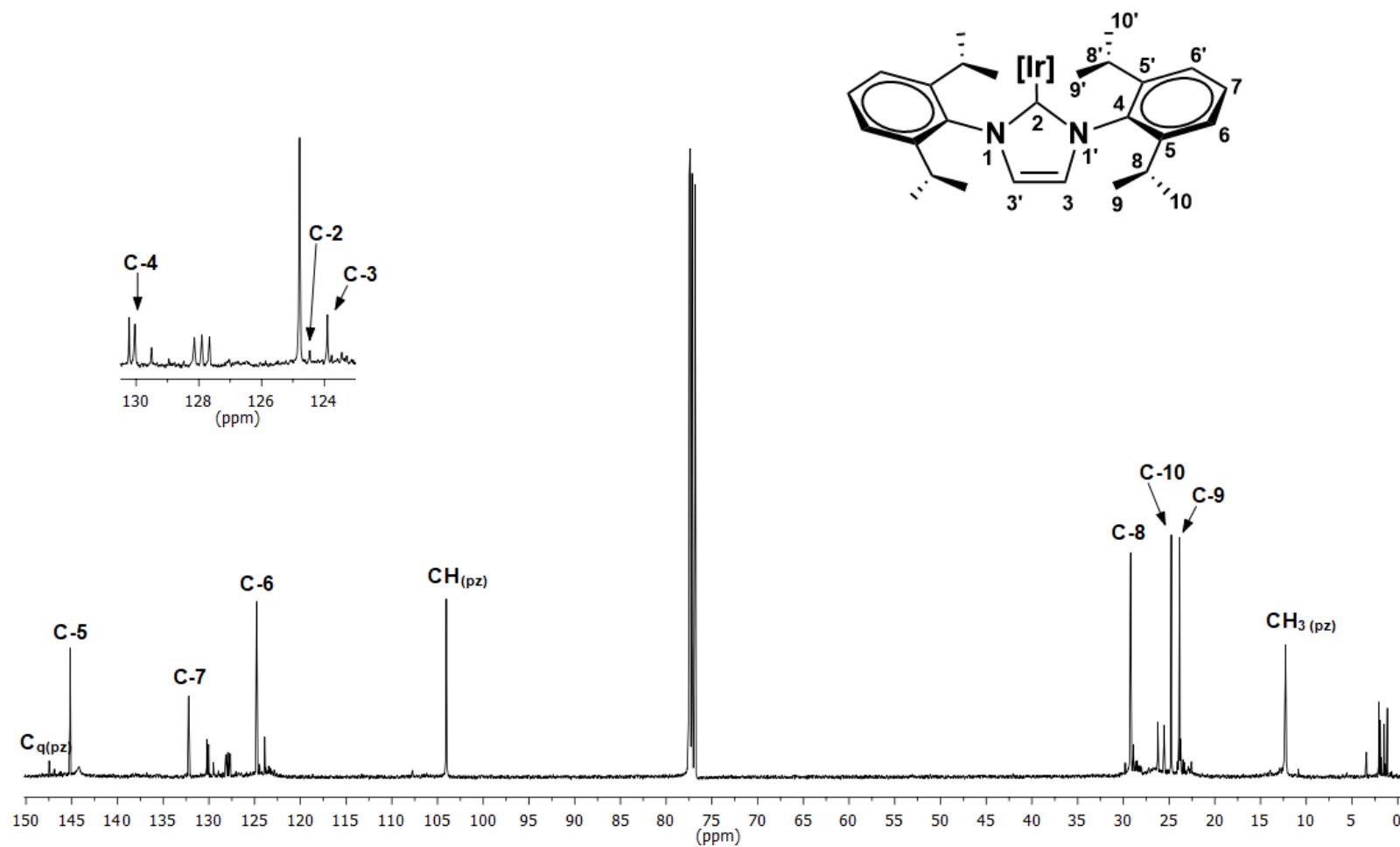


Figura 18. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **7** (CDCl_3 , 25°C , 100 MHz).

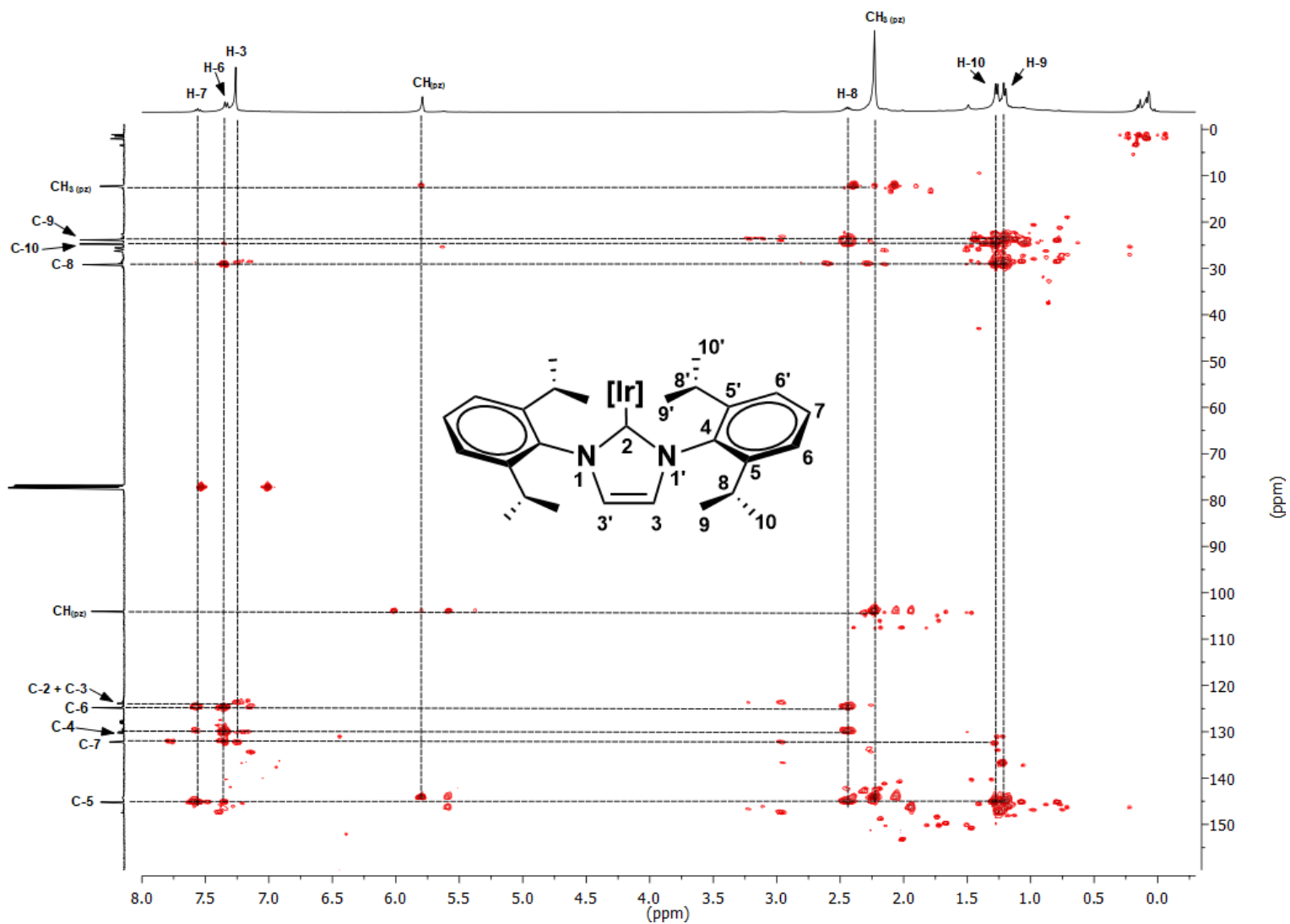
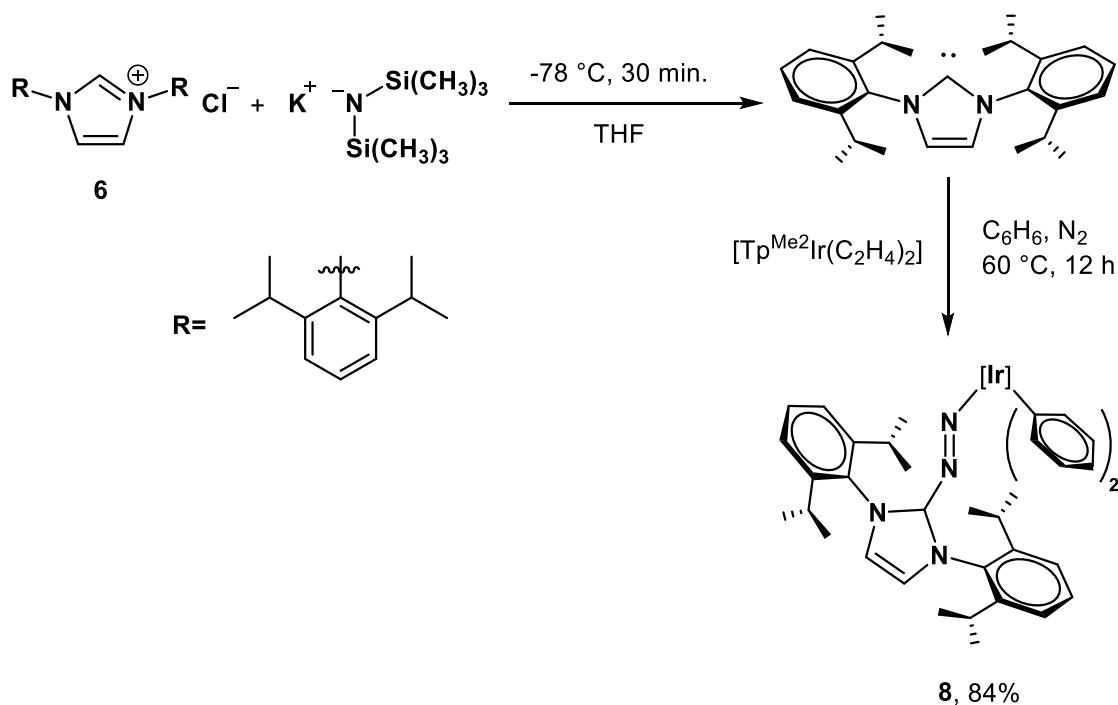


Figura 19. Espectro de HMBC ^1H - ^{13}C del compuesto **7** (CDCl_3 , 25 °C).

8.2. CARACTERIZACIÓN DEL COMPUESTO 8.



El compuesto **8** es el único producto obtenido de la reacción *in situ* entre el complejo de iridio $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**3**) y el carbeno 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno en benceno. El compuesto **8** se obtiene como sólido de color verde oscuro, estable a temperatura ambiente, soluble en acetona, tetrahidrofurano y cloroformo con rendimiento experimental del 84%. Es una especie estable al aire, sin embargo, en disolución de cloroformo por largos periodos de tiempo se descompone debido a la acidez de este disolvente. El estudio espectroscópico de IR, RMN de ^1H y ^{13}C de **8** que describe a continuación.

8.2.1. Espectro de infrarrojo del compuesto 8.

En el espectro de IR (Figura 20) se presenta una banda en 3029 cm^{-1} asignado al enlace C-H del grupo aromático tanto del ligante de imidazolio como de los fenilos enlazados al centro metálico, los enlaces C-H de grupos alifáticos absorben en la región de $2965\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$, la banda de vibración que se presenta en 2520 cm^{-1} se corresponde al enlace B-H del ligante Tp^{Me_2} siendo una banda típica para este tipo de compuestos. El enlace C=C del

anillo de imidazolio presenta un modo de vibración de estiramiento (st) en la región de 1552 cm^{-1} , finalmente en 1547 cm^{-1} se encuentra una banda que se asigna al modo de vibración de estiramiento del enlace N=N que une al centro metálico con el anillo de imidazolio.

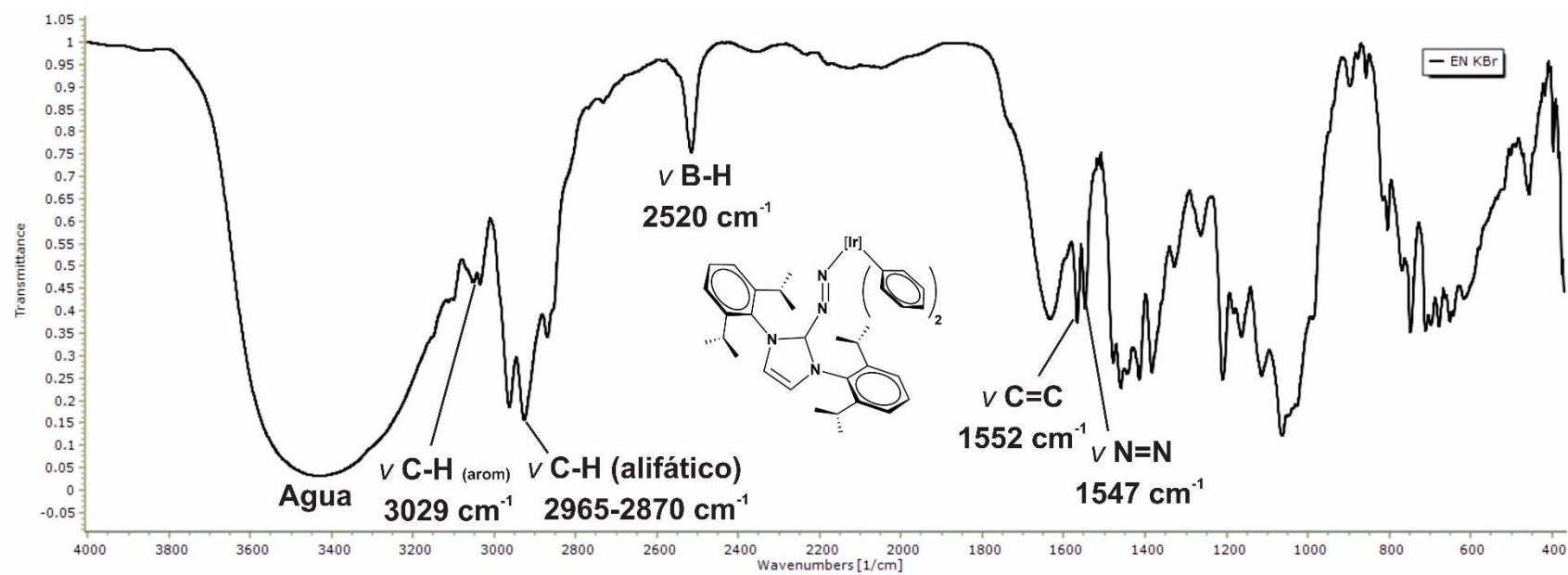


Figura 20. Espectro de infrarrojo del compuesto 8, en KBr.

8.2.2. Espectroscopía de RMN del compuesto 8.

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **8** en CDCl_3 (Figura 21) se observa una señal simple en 7.72 ppm etiquetada como H-3 correspondiente a los dos protones equivalentes del anillo de imidazolio.

Respecto al grupo (2,6-diisopropilfenil), este presenta las señales en 7.57 y 7.37 ppm asignadas como H-7 (t) y H-6 (d) correspondientes a las posiciones *para* y *meta* del anillo aromático; los grupos *isopropilo* se presentan como señales en 2.45 ppm etiquetado como H-8 (sept), 1.15 etiquetado como H-10 (d) y por último en 1.12 ppm etiquetado como H-9 (d), cabe mencionar que H-10 presenta un desplazamiento químico diferente a H-9 por estar más cerca del ligante Tp^{Me_2} .

Los ligantes fenilos provenientes de la especie intermedia $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ presentan desplazamientos químicos en 6.68, 6.34 y 6.14 ppm asignados como H-13 (td), H-14 (dtd) y H-12 (ddd) respectivamente.

Las señales características del ligante Tp^{Me_2} se desplazan a 5.49 y 5.28 ppm para los grupos CH de los anillos de pirazol, 2.33 y 2.09 ppm para los grupos metilo.

El espectro de RMN de ^{13}C (Figura 22) muestra señales en 133.8 y 129.6 ppm asignados como C-2 y C-3 que corresponden a los dos tipos de carbono presentes en el anillo de imidazolio, el carbono de la posición 1 (carbénico) se encuentra desplazado a frecuencias más altas por estar enlazado a 3 heteroátomos de nitrógeno.

El grupo (2,6-diisopropilfenil) presenta señales en 144.9, 132.9, 131.5 y 123.8 ppm, etiquetados como C-4, C-7, C-5 y C-6 respectivamente correspondientes a los átomos de carbono del anillo aromático; las señales en 31.2, 25.8 y 23.1 asignadas como C-8, C-10 y C-9 corresponden al grupo CH de la posición 8 y metilos (posiciones 10 y 9) del grupo *isopropilo*.

El ligante Tp^{Me_2} muestra señales características en 151.0, 149.8, 146.4, 143.8, 142.2 y 141.4 ppm correspondientes a los carbonos cuaternarios de los tres anillos de pirazol; en 107.1 y 107.0 ppm se encuentran las señales que corresponden a los CH_{pz} y finalmente en 16.2, 13.2, 13.0 y 12.3 se encuentran las señales de los grupos metilo $\text{CH}_{3\text{pz}}$.

Los átomos de carbono del grupo fenilo del di-fenilo di-nitrógeno se observan en 138.18, 132.71, 132.16, 131.47, 125.51 y 124.83 ppm.

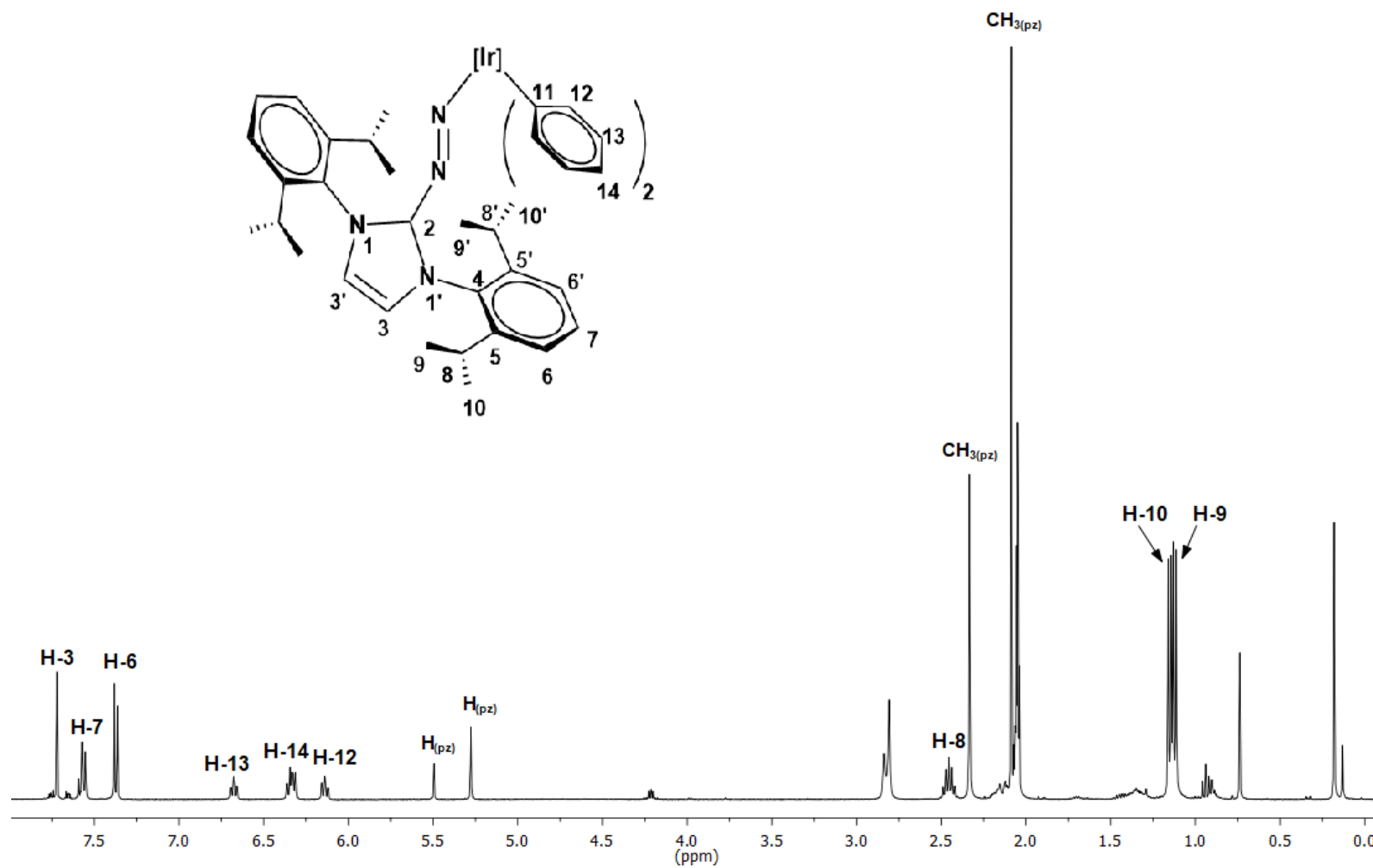


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **8** (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz).

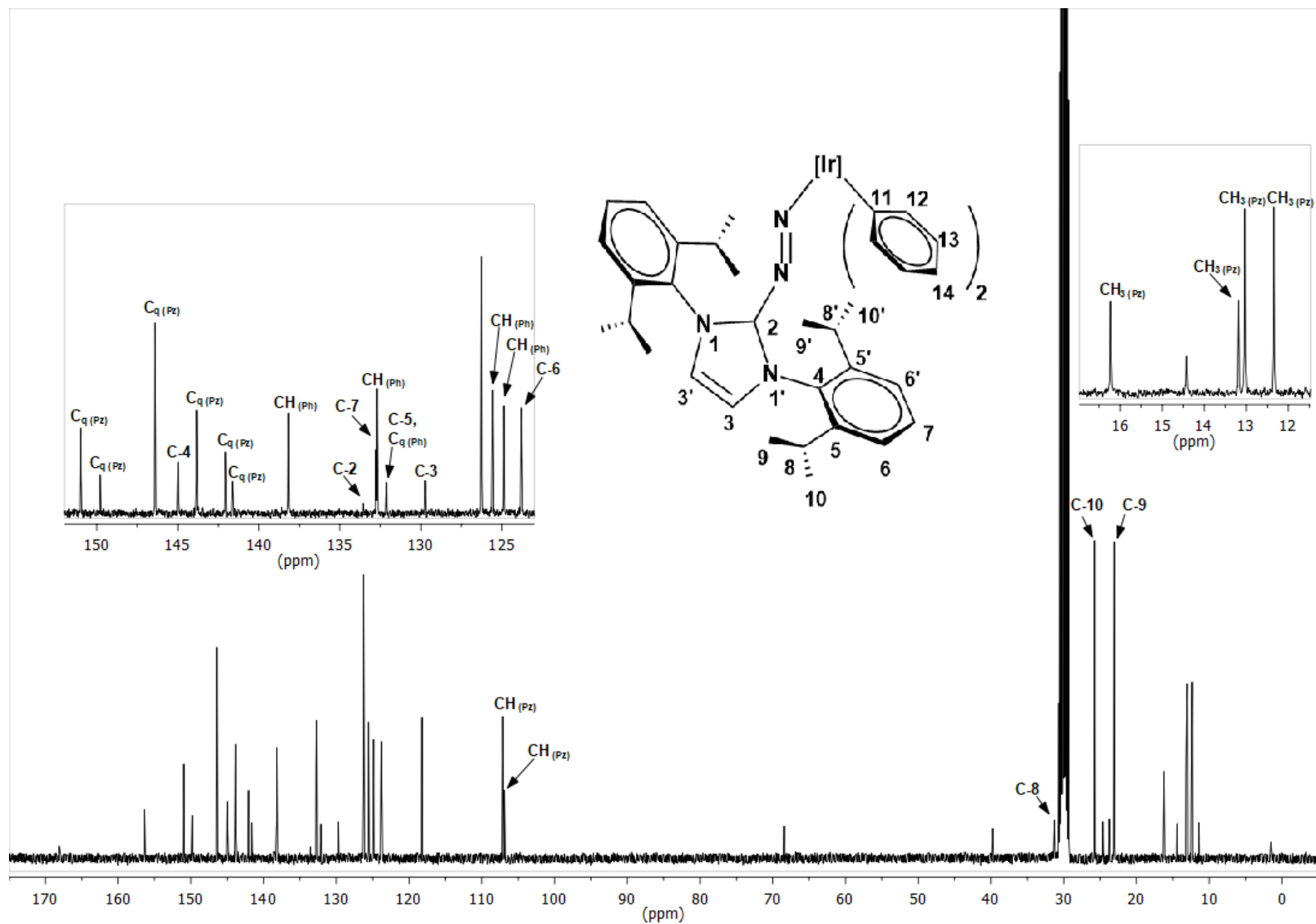


Figura 22. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8** (CDCl_3 , 25°C , 100 MHz)

8.2.3. Difracción de Rayos X del compuesto 8.

La caracterización estructural del compuesto **8** se complementó por medio de su difracción de rayos X de monocristal (Figura 23). En la estructura molecular se observa la coordinación del ligante trispirazolilborato a través de los tres anillos de pirazolilo hacia el centro metálico (Ir), así mismo se observan dos grupos fenilos coordinados al átomo de iridio. Además se observó que en la molécula de nitrógeno se llevó a cabo la coordinación del grupo carbénico siendo esto una reactividad inesperada, pues el N₂ generalmente reacciona como grupo saliente. La geometría del compuesto se puede definir como octaédrica distorsionada, los valores de los ángulos que involucran al átomo metálico pueden verse en la tabla 1. La distancia de enlace entre -N(3)=N(4)- es de 1.54(15) Å, este valor es más largo que la distancia promedio en enlaces entre átomos de nitrógeno, esto se puede deber a la interacción que existe con el átomo metálico y con el carbono carbénico. Ir(1)—N(9) de 2.173(9) Å e Ir(1)—N(7) de 2.167(9) Å y Ir(1)—N(5) de 2.179(9) Å, son distancias de enlace análogas a compuestos que contienen ligantes Tp.²⁴ Las distancias Ir(1)—C(16) de 2.038(9) Å y Ir(1)—C(25) 2.046(11) Å, son similares entre sí.

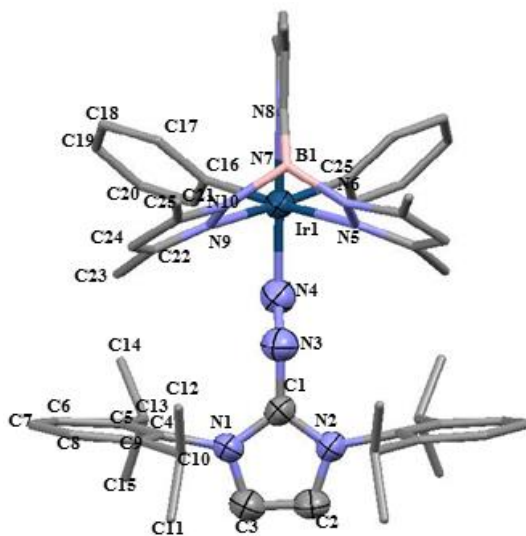


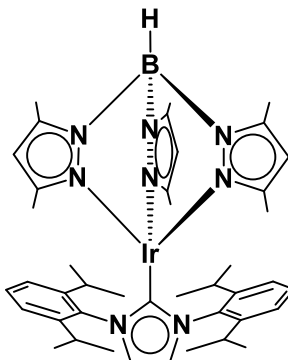
Figura 23. Estructura de rayos X del compuesto **8** (elipsoides al 50% de probabilidad, átomos de hidrógeno).

Con base en estos resultados se deduce la existencia de un enlace de coordinación de la molécula de N₂ con el centro metálico con estado de oxidación (III), especie de 18 e- de geometría octaédrica. Este ordenamiento espacial se confirma a partir del estudio por difracción de rayos X de monocristal.

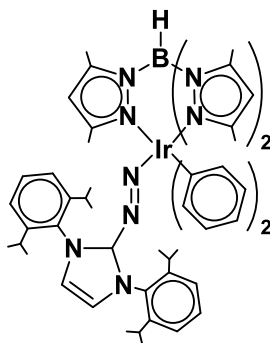
Es importante mencionar que la coordinación a través de la molécula de dinitrógeno es totalmente inusual para el complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2\text{N}_2$, ya que normalmente la molécula de N₂ se elimina dejando una vacante de coordinación. Interesantemente se observa una coordinación del dinitrógeno con el fragmento carbénico emulando la preparación de un compuesto diazo. Esta reactividad es interesante ya que complejos análogos de este tipo requieren de precursores diazo previamente sintetizados (ver esquema 17).²⁴

9. CONCLUSIONES

- Se aisló el compuesto **7** a partir de la reacción de $[\{\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ (**1**) y KTp^{Me_2} (**2**) en presencia del 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno con la formación de un enlace de coordinación metal-carbono.



- Se aisló el compuesto **8** a partir de la reacción de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**3**) en benceno y el 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno, lográndose la activación del ligante N_2 , formando un enlace metal-nitrógeno y nitrógeno-carbono.



10. BIBLIOGRAFIA

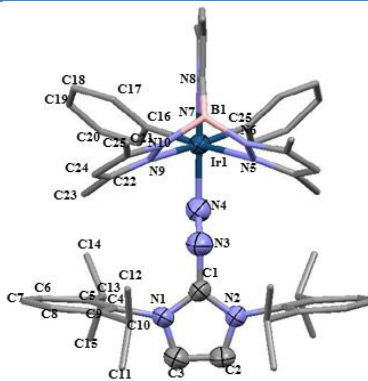
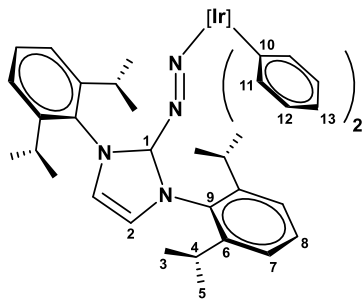
- ¹ Transition Metal Organometallics, Academic Press, Vol 2, **1978**, 66.
- ² Mendoza E., Daniel (2004). *Síntesis y estudio de la reactividad de compuestos organometálicos de Iridio con ligantes polidentados del tipo Tp^{Me_2} con la 2,4-pentanodiona* (Tesis de Licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- ³ M. J. Fernández, M. J. Rodríguez, L. A. Oro, F. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1989**, 2073
- ⁴ Alvarado, Y., Boutry, O., Gutiérrez, E., Monge, A., Nicasio, M. C., Poveda, M. L., Pérez, P. J., Ruiz, C., Bianchini, C., Carmona, E., *Chem Eu. J.* **1997**, 3, 860.
- ⁵ Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Fourth Edition, A John Wiley & Sons, Inc. Publication, **2005**, 312.
- ⁶ Romero V., Jesús A. (2009). *Conocimientos Básicos de Carbenos Metálicos*. (Monografía de Licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
- ⁷ Whited, M. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5874.
- ⁸ Solomons, T. W. *Química Organica*, Segunda Edición, Editorial Limusa. **2004**, 489.
- ⁹ Wade, L. G. *Química Organica*, Quinta Edición, Editorial Pearson. **2006**, 159.
- ¹⁰ Fox, M. A.; Whitesell J. K. *Química Organica*, Segunda Edición, Editorial Pearson. **2000**, 293.
- ¹¹ Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862.
- ¹² Jin Wang, Natalia V. Lebedeva, Matthew S. Platz, Malcolm D. E. Forbes, *J. Mex. Chem. Soc.* **2009**, 53(3), 163.
- ¹³ Didier Bourissou, Olivier Guerret, François P. Gabbaï, Guy Bertrand, *Chemical Reviews* **2000** 100 (1), 39.
- ¹⁴ M.N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* , **2014**, 510, 485.
- ¹⁵ Arduengo, A. J., Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- ¹⁶ A.J. Arduengo III, Patent WO 9114678 (**1992**).
- ¹⁷ Trofimenko, S. *Scorpionates, The coordination chemistry of polypyrazolylborate ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- ¹⁸ Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 88, 1842.
- ¹⁹ Trofimenko, S. *Inorg. Syn.*, **1970**, 12, 99.

-
- ²⁰ Patrick J. Desrochers, Brian M. Besel, Adam L. Corken, Jared R. Evanov, Andrea L. Hamilton, David
- ²¹ R. S. Tanke, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3444.
- ²² Gutiérrez, E., Monge, Á., Nicasio, M. C., Pérez, P. J., Poveda, M. L. and Carmona, E., *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225.
- ²³ Gutierrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 791.
- ²⁴ Merces, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1903.
- ²⁵ Lee, K. M.; Lee, C. K.; Lin, I. J. B. A. *Angew. Chem. Int. Edn Engl.* **1997**, 36, 1850.
- ²⁶ Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612.
- ²⁷ Kantchev, E. A. B.; O'Brien, C. J.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Edn.* **2007**, 46, 2768.
- ²⁸ Padwa, A.; Weingarten, M. D. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 223.
- ²⁹ Zhang, J.; Gandelman, M.; Milstein, D.; *Organometallics*, **2008**, 27, 3526.
- ³⁰ S. G. Rull, E. Álvarez, M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. J. Pérez, *Chem. Eur. J.* **2017**, 3, 7667.
- ³¹ Hintermann, L. Beilstein *J. Org. Chem.* **2007**, 3, No. 22.
- ³² A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523.
- ³³ Jing Zhang, Mark Gandelman, Linda J. W. Shimon, David Milstein, *Organometallics* **2008** 27 (14), 3526.

11. ANEXOS

Tabla 1. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura para el compuesto 8

| Compuesto 8 | |
|---|---|
| Fórmula | C ₅₄ H ₇₂ BN ₁₀ Ir |
| PM (g/mol) | 1064.27 |
| Color | Verde oscuro |
| Tamaño del cristal | 0.12 x 0.10 x 0.08 mm |
| Sistema Cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | <i>P</i> 2 ₁ /n |
| a, Å | 20.6308(3) |
| b, Å | 22.0559(3) |
| c, Å | 28.7962(5) |
| A | 90 |
| B | 102.229(2) |
| Γ | 90 |
| Volumen, Å³ | 12805.8(3) |
| Z | 8 |
| ρ_{calc} mg/mm³ | 2.152 |
| Coefficiente de absorción | 18.191 |
| Colección de datos | |
| T (°K) | 293 |
| Reflexiones colectadas | 217474 |
| Reflexiones únicas | 21663 |
| Método de refinamiento | Directos |
| Bondad de ajuste F² | 1.023 |
| Índices finales R [F>4σ(F)] | 0.0969 |
| Índices R (todos los datos) | 0.1153 |
| Diferencia máxima y mínima de densidad electrónica | 0.24, -0.65 |



8

Tabla A1. Distancias de enlace (Å) seleccionadas para el compuesto 8.

| | | | |
|----------------|------------------|---------------|------------------|
| C1-N1 | 1.347(12) | N3-C1 | 1.515(13) |
| C2-C3 | 1.340(16) | N4-N3 | 1.540(15) |
| C4-C5 | 1.393(18) | N5-N6 | 1.361(15) |
| C5-C13 | 1.480(2) | Ir-N4 | 2.129(10) |
| C13-C14 | 1.51(2) | Ir1-N5 | 2.173(9) |
| C16-C17 | 1.391(15) | Ir-C16 | 2.038(9) |
| N1-C4 | 1.455(13) | B1-N6 | 1.580(2) |
| Ir1-C25 | 2.046(11) | | |

Tabla A2. Ángulos de enlace (°) seleccionados para el compuesto 8.

| | | | |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|
| C1-N3-N4 | 114.2(9) | N6-Ir1-N5 | 115.8(7) |
| C5-C4-N1 | 116.9(11) | N3-Ir1-N4 | 112.8(7) |
| C16-Ir1-N5 | 89.1(4) | N3-C1-N1 | 127.3(9) |
| C16-Ir1-C25 | 93.1(4) | N5-N6-B1 | 120.9(10) |
| C17-C16-Ir1 | 126.0(9) | N9-Ir1-N5 | 88.7(4) |
| C5-C13-C14 | 114.7(15) | N5-Ir-N7 | 85.5(3) |
| N7-Ir-N9 | 85.2(4) | C25-Ir-N4 | 91.5(4) |
| N4-Ir-N9 | 92.5(4) | | |