



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS
ORGANOMETÁLICOS DE $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOR})$
A PARTIR DE $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, ACETILENDICARBOXILATO DE
DIMETILO Y ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS Y
ALIFÁTICOS.**

T E S I S

Para obtener el Título de

QUÍMICO

Presenta:

MARTÍN HERNÁNDEZ JUÁREZ

Asesora: Dra. Verónica Salazar Pereda

Pachuca Hgo.

2007



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
LICENCIATURA EN QUÍMICA

M. en C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE CONTROL ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado a el pasante de Licenciatura en Química **Martín Hernández Juárez**, quien presenta el trabajo de titulación "**Síntesis y caracterización de complejos organometálicos de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}) (\text{H}_2\text{O}) (\text{OCOR})$ a partir del $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, acetilendicarboxilato de dimetilo y ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: M. en C. Dora Luz Quintero Mogica

PRIMER VOCAL: Dra. Verónica Salazar Pereda

SEGUNDO VOCAL: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

TERCER VOCAL: Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo

SECRETARIO: Dra. Noemí Andrade López

PRIMER SUPLENTE: Dr. Francisco Javier Zuno Cruz

SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Gloria Sánchez Cabrera

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hidalgo a 16 de noviembre de 2007.

Dra. Claudia Coronel Olivares.
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE HIDALGO



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN QUÍMICA

Dedicatorias

A Dios por estar presente siempre en todo momento.

A mis padres

*El gran ejemplo de trabajar siempre por todo aquello que se quiere.
Por esa inspiración y apoyo que me dan día a día.*

A mi hermano por siempre estar a mi lado.

A mi abuelo que aun que ya no este aquí siempre estará presente en mi corazón.

Agradecimientos

Al Dr. Oscar Suárez Castillo, por su gran aportación para la realización de esta tesis.

A mis otros papas Fidelia y Cristóbal que me abrieron las puertas de su casa.

A mis primos Elika, Yadira y Sinkae.

A mis grandes amigos Edmundo, Arián y José Roberto por su amistad incondicional, consejos y por todas esas parrandas compartidos.

A mis amigos: Lorena, MiKa, Marisol, Juan y Raúl por su amistad.

A mis hermanos de laboratorio: Rosita y Juan Carlos por su amistad, consejos y por soportar mi mal humor.

Al Dr. Zuro y a la Dra. Gloria por soportarnos la mayor parte del tiempo en el cubículo y por todos sus consejos.

A todos mis compañeros de laboratorio.

A Gola por todos esos infrarrojos.

A mis sinodales:

M. en C. Dora Luz Quintero Mógica.

Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez.

Dra. Noemí Andrade López.

Dr. Francisco Javier Zano Cruz.

Dra. Gloria Sánchez Cabrera.

A todas aquellas personas que no creyeron en mí.

Agradezco infinitamente a la Dra. Verónica Salazar Pereda por ser mi asesora, mi amiga y por creer en mí desde el principio.

Gracias por su apoyo, sus consejos, comprensión y sobre todo por la confianza.

Es un placer trabajar con usted.

Gracias por la oportunidad.

Mil Gracias por todo!!!

Atrévete a dejar salir a la luz al caballero ardiente que vive en ti, al mitológico caballero águila, que algún día se atrevió a soñar que podía volar y dominar el firmamento; al guerrero de la luz que anhela la victoria de la conquista de su propio interior.

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

Esta tesis es parte del trabajo bilateral-Internacional-conjunto (CONACYT-CSIC (Sevilla)-UAEH (México) 2007) (**Ref; J110.380 2007**). Del proyecto:

“Estudio de formación y ruptura de enlaces C-C, C-H y C-O de éteres con complejos de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$.

Esta tesis se realizó con el financiamiento de CONACyT 2007 (**Ref; 25424**), del proyecto:

“PREPARACIÓN 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 $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2)$: SÍNTESIS Y APLICACIONES EN PROCESOS DE ACTIVACIÓN C-H DE RCO_2CO

Parte de este trabajo se presentó en:

6to taller de la Química Cinvestav “Jóvenes en la Investigación” Departamento de Química, México, D.F.

Estudio y reactividad de complejos de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{Ph})_2(\text{N}_2)$ con formiato de etilo. 10-12 noviembre 2004.

Segundo Encuentro de Química Inorgánica, Pachuca, Hgo.

Estudio y reactividad de complejos de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con ácidos carboxílicos aromáticos monosustituídos. 23-24 junio, 2005.

XLI Congreso Mexicano de Química, México, D.F.

Reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con DMAD en activación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos. 24-28 septiembre, 2006.

8vo taller de la Química Cinvestav Jóvenes en la Investigación Departamento de Química, México, D.F.

Reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$ con DMAD en activación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos. 8-10 noviembre, 2006.

Tercera Reunión de la Academia Mexicana de Química Orgánica, Pachuca, Hgo.

Reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con DMAD en activación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos. 15-16 marzo, 2007.

Tercer Encuentro de Química Inorgánica, Guanajuato, Gto.

Reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con DMAD en activación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos. 15-17 agosto, 2007.

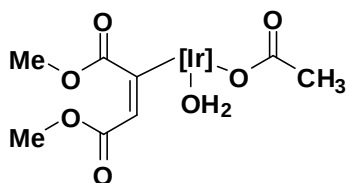
Manuscrito en preparación **Synthesis of Iridium(I) Complexes Derived from dimethylacetylenedicarboxylate and their Transformation into Iridium(III) Derivatives by Reaction with carboxylic acids.** Verónica Salazar,* Oscar R. Suárez-Castillo, J. Carlos Macías P, Martín Hernández Juárez, Rosa Padilla, A. M. Bolarín and Margarita Paneque S.

Índice.

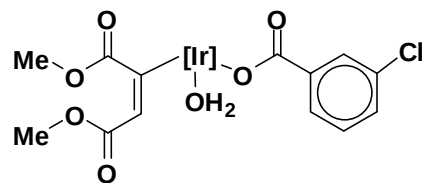
1.- Compuestos sintetizados.	1
2.- Abreviaturas y símbolos.	2
3.- Introducción.	4
4.- Generalidades.	7
4.1.- Ácidos carboxílicos.	7
4.2.- Enlaces π deslocalizados en el ion carboxilato.	7
4.3.- Ácidos benzóicos sustituidos.	9
4.4.- Efecto de los sustituyentes sobre la reactividad y la orientación.	10
4.5.- Sistemas de anillos monoheteroatómicos insaturados de cinco miembros.	13
5.- Antecedentes.	15
5.1.- Ligantes poli(pirazolil)boratos.	15
5.1.1.- Homoescorpionatos.	16
5.1.2.- Heteroescorpionatos.	18
5.2.- Aplicaciones catalíticas de ligantes escorpionatos.	19
5.3.- Reactividad de complejos metálicos con DMAD.	21
6.- Objetivo.	24
7.- Discusión y resultados.	25
7.1.-Activación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos con el complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1)	25
7.2.- Caracterización por infrarrojo del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}) (\text{H}_2\text{O})(\text{OCOCH}_3)]$ (6).	26
7.3.-Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}) (\text{H}_2\text{O})(\text{OCOCH}_3)]$ (6).	28
7.4.- Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me}) (\text{H}_2\text{O})(\text{OCOCH}_3)]$ (6).	28

7.5.- Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo [Tp ^{Me2} Ir(MeCO ₂ C=CHCO ₂ Me)·(H ₂ O)(OCOC ₆ H ₅ <i>m</i> -Cl)] (7).	33
7.6.- Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo [Tp ^{Me2} Ir(MeCO ₂ C=CHCO ₂ Me)·(H ₂ O)(OCOC ₆ H ₅ <i>m</i> -Cl)] (7).	33
7.7.- Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo [Tp ^{Me2} Ir(MeCO ₂ C=CHCO ₂ Me) (H ₂ O)(OCO ₍₋₃₎ C ₄ H ₃ O)] (8).	39
7.8.- Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo [Tp ^{Me2} Ir(MeCO ₂ C=CHCO ₂ Me) (H ₂ O)(OCO ₍₋₃₎ C ₄ H ₃ O)] (8).	39
7.9.- Difracción de rayos X del complejo [Tp ^{Me2} Ir(MeCO ₂ C=CHCO ₂ Me)·(H ₂ O)(OCOC ₆ H ₅ <i>m</i> -Cl)] (7).	46
8.- Conclusiones.	50
9.- Parte experimental.	51
10.- Anexos.	57
11.- Bibliografía.	74

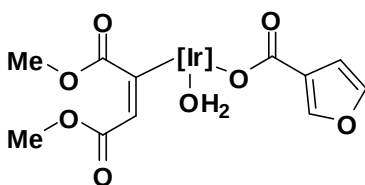
1. Compuestos que se han preparado en el trabajo de tesis



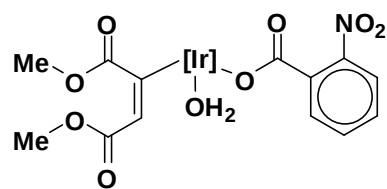
6



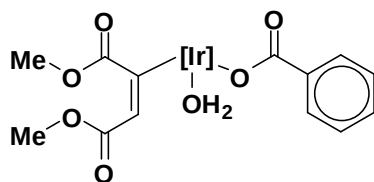
7



8



9



10

2. ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

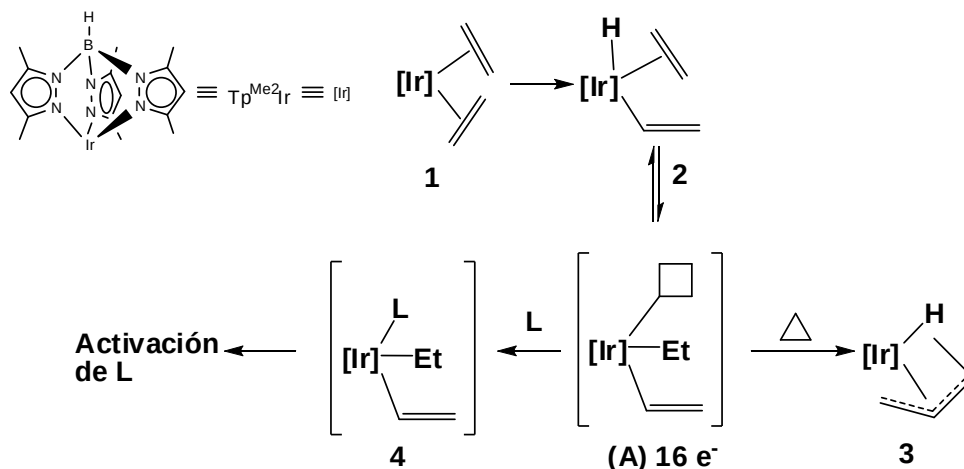
Å	Angstrom
ADMET	Del inglés catalizad the acyclic diene metathesis
Ar	Aromático
Bp ^{tBu}	Hidrobis(3-ter-butil)(pirazolil)borato
Bypy'	4,4-dimetil-2,2-bipiridina
°C	Grados Celsius
CDCl ₃	Cloroformo Deuterado
CO	Carbonilo
Cp	Ciclopentadienilo
d	Doble
dd	Doble de dobles
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo.
E	Del alemán entgegen, “opuestos”
Et ₂ Bp	Dietilhidrobis(pirazolil)borato
HMBC	Del inglés Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Del inglés Heteronuclear Multiple Quantum Coherente
Hz	Hertz
IR	Espectroscopía de infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
L	Ligante
m	Múltiple
Me	Metilo, (CH ₃)
Mg	Miligramos
mL	Mililitros
Nm	Nanómetros
Oct	Octaédrico
ORTEP	Siglas en inglés de Oak Ridge Thermal Ellipsoids Plot
Phen	Fenantrolina
Ph	Fenilo, (C ₆ H ₅)
Ppm	Partes por millón

Pz	Pirazol
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN ^1H	Resonancia magnética nuclear de protón
RMN ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono trece
s	Simple
t	Triple
Tp^{H}	Hidrotris-(pirazolil)borato
$\text{Tp}^{\text{Me}2}$	Hidrotris-(3,5-dimetil-1-pirazolil)borato
μl	Microlitro
δ	Desplazamiento químico

3. INTRODUCCIÓN

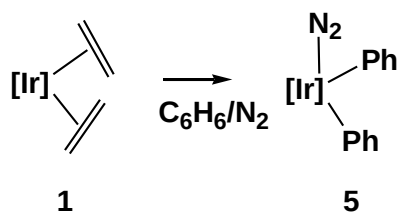
En la bibliografía está descrito el empleo de compuestos organometálicos de iridio de composición $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ¹, para inducir la ruptura o la formación selectiva de los enlaces C-C y C-H en aldehídos², benceno³, tiofenos mono y disustituídos⁴, THF⁵, alquinos⁶, nitrilos⁷, entre otros.

Los precedentes de este estudio se iniciaron a partir de la síntesis del complejo de etileno $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**1**). El complejo (**1**) con un estado de oxidación (I) experimenta la activación fotoquímica o térmica (60°C) de un enlace C-H olefínico, para formar el derivado vinílico de iridio (III) $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_3)\text{H}$ (**2**) (Esquema 1). El cual bajo condiciones térmicas de reacción prosigue con un acoplamiento C-C del que resulta la especie alílica (**3**)⁸ la cual en presencia de bases de Lewis **L** genera los aductos correspondientes altamente reactivos. El compuesto intermediario insaturado $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)$ (**4**) es atrapado por **L** y la especie que resulta puede experimentar la activación de sus enlaces.



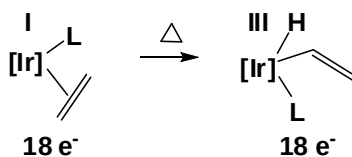
Esquema 1.- Activación de enlaces C-C y C-H de compuesto $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.

El complejo **1** reacciona incluso con sustratos, que en principio son poco aptos para coordinarse al centro metálico, como benceno (Esquema 2).



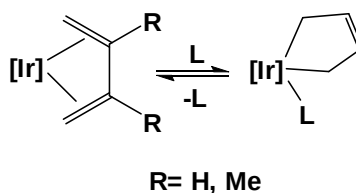
Esquema 2.- Activación de benceno al complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.

El ligante Tp^{Me_2} confiere estabilidad al estado de oxidación iridio (III), como se muestra en las reacciones del Esquema 3. En contraste, otros sistemas como el $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}$ favorecen la reducción de iridio (III) a iridio (I).



Esquema 3.- Activación del etileno vía térmica.

El único caso encontrado hasta el momento referente a la reducción de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ (III) a $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}$ (I) lo constituye la salida de algunos ligantes L en los complejos de iridio (III) (Esquema 4)⁹, esto es debido a la debilidad relativa del enlace Ir(III)-L y a la estabilidad de los complejos diénicos de iridio (I).



Esquema 4.- Activación de un dieno η^2, η^2 para la generación de un butenodiilo

Esta investigación consistió en la preparación de nuevos complejos organometálicos de iridio mediante la formación de enlaces C=C y activación H-O, con acetilendicarboxilato de dimetilo y con cuatro ácidos carboxílicos aromáticos y ácido acético.

4. GENERALIDADES

4.1. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

El grupo funcional ácido carboxílico se relaciona estructuralmente con las cetonas. Al igual que las cetonas, el carbono del grupo carboxilo presenta hibridación sp^2 , por lo que los grupos ácido carboxílico son planos, con ángulos de enlace C-C=O y O=C-O al rededor de 120° (figura 1).

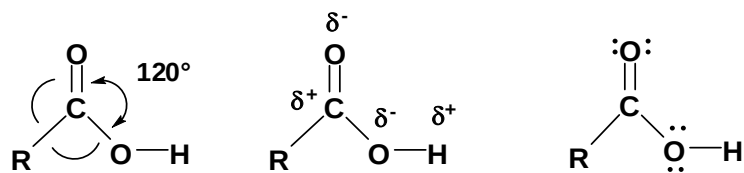


Figura 1.- Estructura general de compuestos derivados de ácidos carboxílicos.

4.2. ENLACES π DESLOCALIZADOS EN EL ION CARBOXILATO.

Existen dos formas equivalentes para la representación de Lewis en el grupo carboxilato donde los electrones π de la molécula están distribuidos sobre varios orbitales deslocalizados. Por tanto la densidad de carga es equivalente en cada uno de los átomos de oxígeno.

La deslocalización de los electrones π en el anión acetato disminuye la energía del anión, es decir lo hace más estable en comparación con otras moléculas similares que no poseen dicha deslocalización. La estabilidad del anión acetato es la razón más importante por la que este sea una base tan débil en comparación con un anión alcóxido.¹⁰

En la figura 2 se muestran los diagramas hipotéticos de niveles de energía de las transferencias de protón de un alcohol y un ácido carboxílico al agua. La menor energía se presenta en el ion carboxilato. Esto es por la enorme diferencia de energía que se requiere para la transferencia del protón del ácido y el protón del alcohol. Si se observa el diagrama de niveles energéticos, puede verse que los ácidos carboxílicos no requieren de un gran aporte de energía para dicha transferencia.

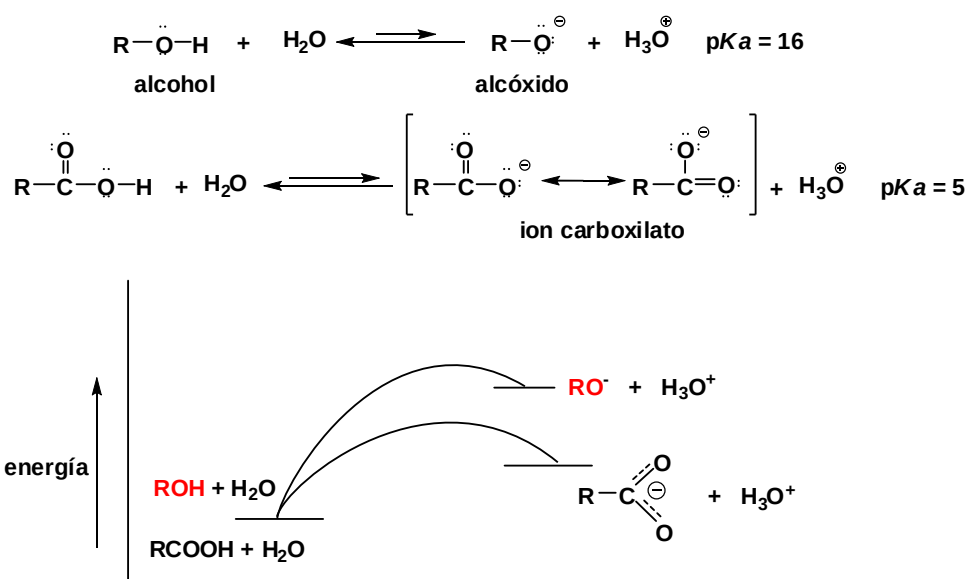


Figura 2.- Diagrama hipotético de niveles de energía del ión acetato y el ión alcóxido

Otra característica importante, es que estos compuestos están asociados fuertemente por medio de puentes de hidrógeno. En la mayoría de los casos los ácidos carboxílicos existen como dímeros cíclicos unidos por dos puentes de hidrógeno (Figura 3). Este puente de hidrógeno tiene un efecto notable sobre las propiedades físicas y químicas.

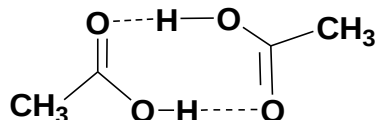


Figura 3.- Puentes de hidrógeno de los ácidos carboxílicos.

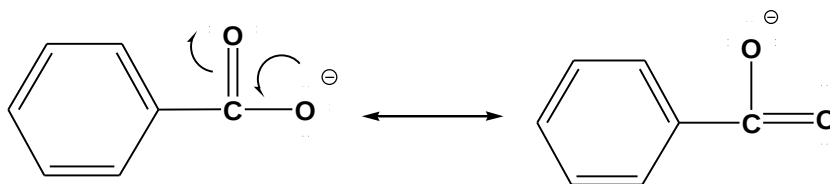
Asimismo los ácidos carboxílicos son ácidos débiles cuyos valores de pKa se encuentran alrededor de 5, y su acidez es mayor que la de los alcoholes y fenoles pero menor que los ácidos minerales. La acidez de los ácidos carboxílicos (Tabla 1) es debida a la estabilización por resonancia del anión carboxilato, RCO_2^- .

Tabla 1.- Comparación de valores de acidez.

Grupo funcional	ROH	ArOH	RCO_2H
pKa	≈ 18	≈ 10	≈ 5

4.3. ÁCIDOS BENZÓICOS SUSTITUÍDOS.

La conjugación de ácidos aromáticos como es el caso del ión PhCOO^- , es independiente de la aromaticidad del anillo que lo soporta, ya que no existe evidencia de una posible conjugación del grupo carboxilato a través del anillo (Esquema 5).



Esquema 5.- Conjugación del ión carboxilato

Lo anterior se debe a que el anillo bencénico no participa en la estabilización por resonancia del grupo carboxilato, sin embargo los sustituyentes del anillo bencénico influyen en su acidez, principalmente por efecto inductivo. Independientemente de la posición de la sustitución, un grupo atractor de electrones aumenta, por lo general, la acidez del ácido benzóico (tabla 2). La razón por la que un sustituyente incrementa la fuerza ácida es la estabilización del anión.

Tabla 2.- Valores de constantes de acidez para compuesto carboxílicos alifáticos y aromáticos monosustituídos

Ácido	Acético	Benzóico	<i>m</i> -cloro benzóico	<i>o</i> -nitro benzoico
pKa	4.75	4.2	3.82	3.4

Un sustituyente alquilo donador de electrones que esté en las posiciones *m*- o *p*- respecto al grupo carboxilo, disminuye la fuerza ácida del ácido benzóico, cediendo los electrones, y por tanto el sustituyente desestabiliza el anión.

Casi todos los sustituyentes en la posición *orto* (sean donadores o atractores de electrones) aumentan la acidez del ácido benzóico, las razones de este efecto son los factores estéricos y electrónicos.

4.4. EFECTO DE LOS SUSTITUYENTES SOBRE LA REACTIVIDAD Y LA ORIENTACIÓN

Cuando los bencenos sustituidos sufren un ataque electrofílico, los grupos que se encuentran en el anillo afectan tanto la velocidad de la reacción como el sitio de ataque.

Los sustituyentes se pueden dividir en dos clases de acuerdo con su influencia sobre la reactividad del anillo. Aquellos que ocasionan que el anillo sea más reactivo que el propio benceno se llaman grupos **activadores**. Los que hacen que el anillo sea menos reactivo que el benceno se llaman grupos **desactivadores**.

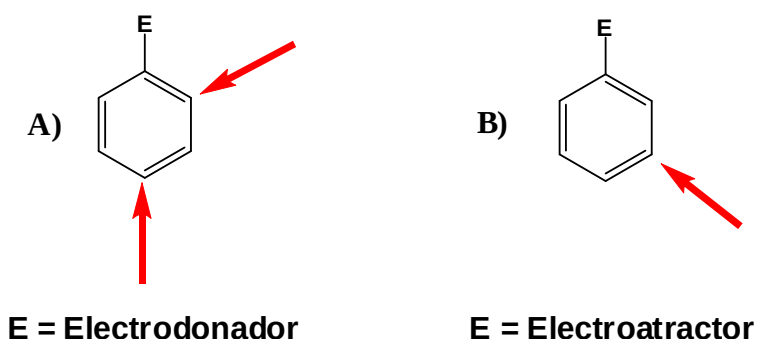


Figura 4.- Sitios de reactividad para electrodonadores y electroattractores

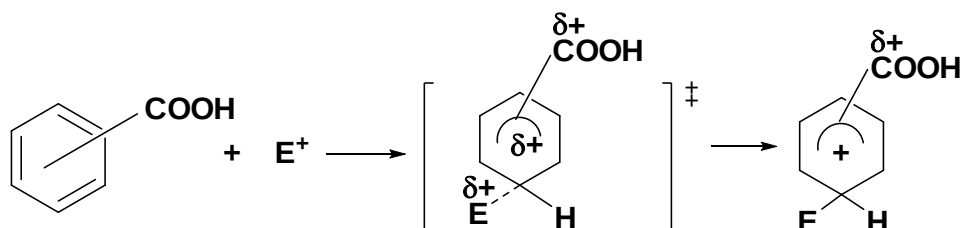
Es posible dividir los grupos sustituyentes en dos clases de acuerdo a la manera en que influyen sobre la orientación del ataque del electrófilo entrante.

Los sustituyentes de una clase tienden a provocar la sustitución electrofílica principalmente en las posiciones **orto** y **para** porque tienden a dirigir al grupo que entra hacia las posiciones *orto* y *para*. Los sustituyentes de la segunda categoría tienden a orientar al electrófilo que entra a la posición **meta**, por lo que se le llama orientadores *meta*, en la tabla 3 se muestran la clasificación de los sustituyentes con base a su reactividad.

Tabla 3.- Efecto de los sustituyentes en la sustitución aromática electrofílica.

ORIENTADORES ORTO-PARA	ORIENTADORES META
Activadores Fuertes -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH, -OR	Desactivadores Moderados -CO ₂ H, -CO ₂ R, -CHO, -COR
Activadores Moderados -NHCOR, -CO ₂ R	Desactivadores Fuertes -NO ₂ , -NR ₃ ⁺ , -NH ₂ R ⁺ , -NH ₃ ⁺ , -NH ₂ , -SO ₃ H, -CN
Activadores Débiles -R -Ar -CH=CCHR	
Desactivadores Débiles -F, -Cl, -Br, -I	

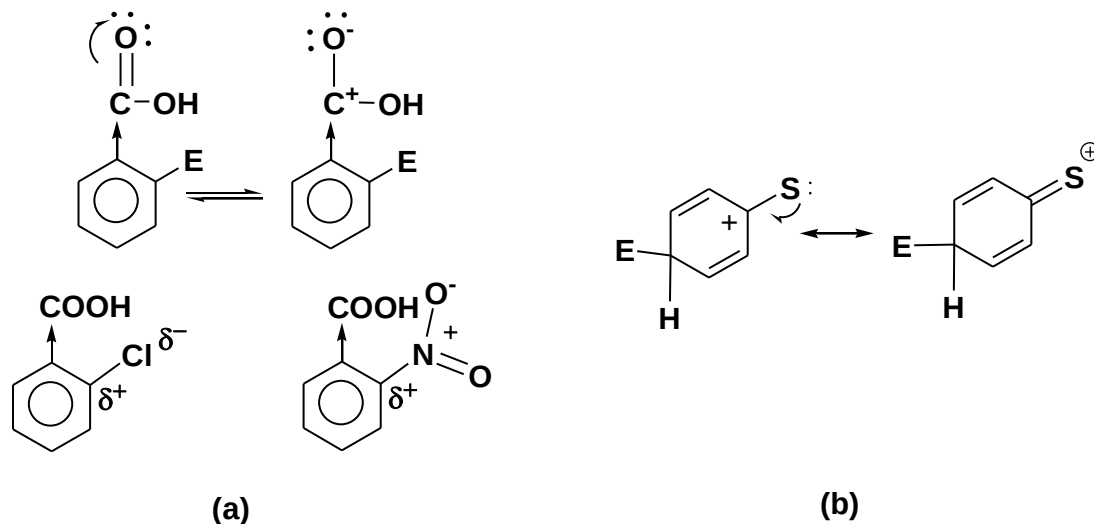
Los grupos que orientan a *meta* poseen, ya sea una carga positiva parcial formal, sobre el átomo que está unido en forma directa al anillo. En el caso del ácido benzoico, el grupo COOH es un desactivador moderado orientador *meta* en reacciones de sustitución electrofílica aromática las características se explican de la siguiente manera. El grupo COOH afecta la reactividad, al hacer que el estado de transición que conduce al ion arenio sea muy inestable. Esto se debe a que retira a los electrones del carbocatión en evolución, lo que incrementa la carga positiva en el anillo (Esquema 6).

**Esquema 6.-** Estado de transición del ion arenio.

Las propiedades de retirar o liberar electrones de los grupos se pueden explicar con base a dos factores: los efectos de inducción y los efectos de resonancia. El efecto inductor de un sustituyente E proviene de la interacción electrostática del enlace polarizado de E y el anillo con la carga positiva en evolución de dicho anillo durante el ataque del electrófilo. Si E es un átomo más electronegativo que el carbono, entonces el anillo se encontrará en el extremo positivo del dipolo (Esquema 7a).

Los halógenos son más electronegativos que el carbono y ejercen un efecto inductor por lo que retiran electrones. Otros grupos como el NO_2 poseen el efecto de retirar electrones debido a que el átomo unido de manera directa al anillo soporta una carga positiva total o parcial.

El efecto de resonancia de un sustituyente S se refiere a la posibilidad de que la presencia de S pueda aumentar o disminuir la estabilidad de resonancia del ion arenio intermediario. Cuando S es un átomo que posee uno o más pares de electrones no enlazantes, puede dar estabilidad adicional al ion arenio al proporcionar un cuarto contribuyente de resonancia, en el cual la carga positiva se encuentra en S (Esquema 7b).¹¹



Esquema 7.- (a) Ejemplo de grupo electroattractor con carga parcial o formal en el átomo al anillo unido y no favorecen a la posición *orto*. **(b)** Grupo electrodonador estabilizando al ion arenio.

4.5. SISTEMAS DE ANILLOS MONOHETEROÁTOMICOS INSATURADOS DE CINCO MIEMBROS

Los sistemas de anillos monoheteroatómicos insaturados de cinco miembros como el furano, pirrol y tiofeno, contienen un componente *cis*-dienoide en su estructura pero no presentan reactividades características de moléculas análogas como el ciclopentadienilo.

Desde el punto de la teoría de los orbitales moleculares, estas moléculas pueden describirse como una forma de pentágono con átomos de carbono de hibridación sp^2 en donde cada uno de los cuatro átomos de carbono tiene un electrón en el orbital p_z y el heteroátomo tiene dos pares de electrones los cuales se superponen produciendo nubes- π por encima y por debajo del anillo, esta nube- π contiene 6 electrones dándole estabilidad al anillo (Figura 5).

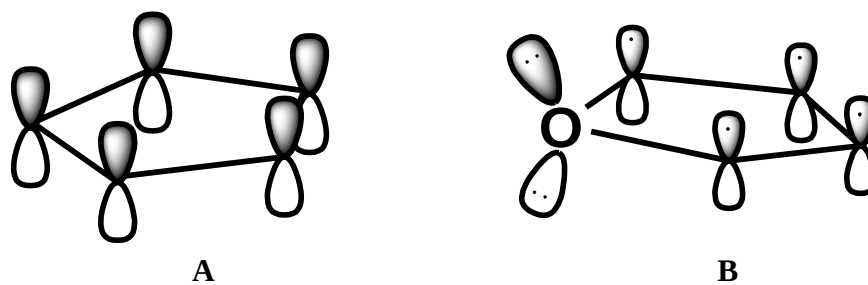
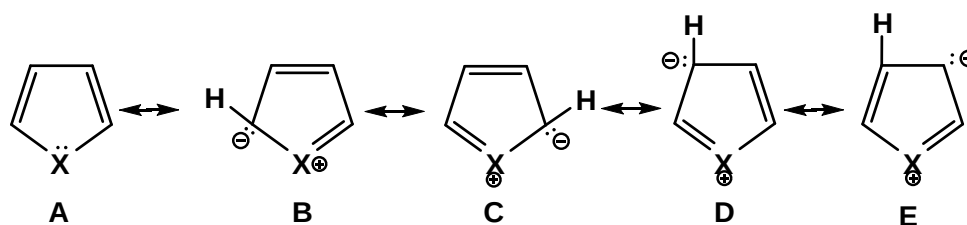


Figura 5.- Orbitales de un ciclopentadieno y furano.

Desde el punto de vista de enlace-valencia se considera a estas moléculas como híbridos de resonancia de diversas estructuras (grado de carga negativa que tienen los carbonos del anillo), generado por el par de electrones no compartidos del heteroátomo. La estructura A es la que contribuye mas ya que no existe separación de carga; de las estructuras restantes las que predominan son B y C debido a una menor separación de carga entre ellas (Esquema 8).



Esquema 8.- Estructuras resonantes para un sistema de anillo monoheteroatómico.

Cabe mencionar que, aunque es posible escribir dos estructuras resonantes para el benceno, solo existe una estructura de enlace-valencia sin separación de carga para el furano, tiofeno y pirrol. El furano tiene una aromaticidad menos marcada que el tiofeno y el pirrol debido a que el oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno y éste a su vez que el azufre, por lo cual el oxígeno se resiste más a ceder su par de electrones

El furano, pirol y el tiofeno muestran gran reactividad ante los agentes electrofílicos comunes; de hecho, su reactividad recuerda considerablemente a la de los derivados bencénicos más reactivos, los fenoles y las anilinas. Este aumento de susceptibilidad al ataque electrofílico se debe a la distribución asimétrica de carga en dichos heterociclos, debido a la cual los átomos de carbono del anillo tienen más carga negativa que en el benceno.

La sustitución electrofílica de estos compuestos, de preferencia se efectúa en la posición 2, porque el estado de transición del ataque en este punto tiene menor energía que en la posición 3.¹²

5 ANTECEDENTES

5.1 LIGANTES POLI(PIRAZOLIL)BORATOS:

Los ligantes poli(pirazolil)boratos son también llamados escorpionatos debido a la comparación en el hábito de caza de un escorpión, al sujetar con sus pinzas a la presa (coordinación de dos átomos de nitrógeno al metal del ligante $[RR'B(\mu\text{-pz})_2]^+$) y al aguijonear (sumando la coordinación del grupo R' al metal). Fueron sintetizados por Trofimenko¹³ a mediados de los años 60. Estos ligantes han sido utilizados en la química de coordinación moderna. Son ligantes versátiles debido a los diferentes efectos electrónicos y estéricos que ejercen sobre los centros metálicos (Figura 6).

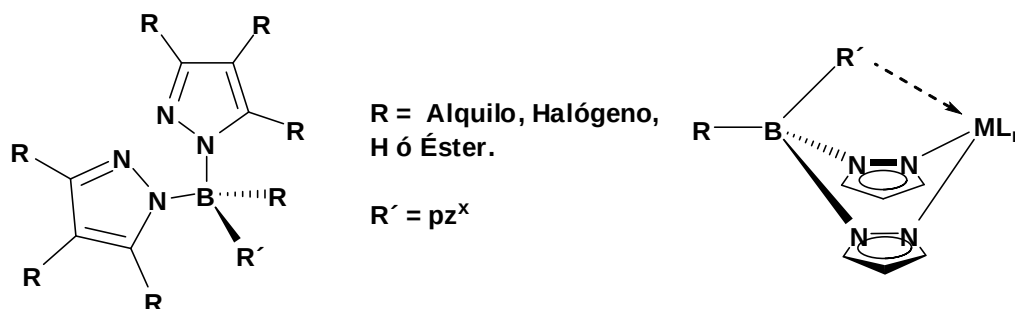


Figura 6.- Estructura general para el ligante poli(pirazolil)borato.

Dichos ligantes han sido empleados para la síntesis de complejos que abarcan prácticamente todos los metales de transición, y se les ha encontrado importantes aplicaciones en la química organometálica, catálisis homogénea, química bioinorgánica, entre otras.

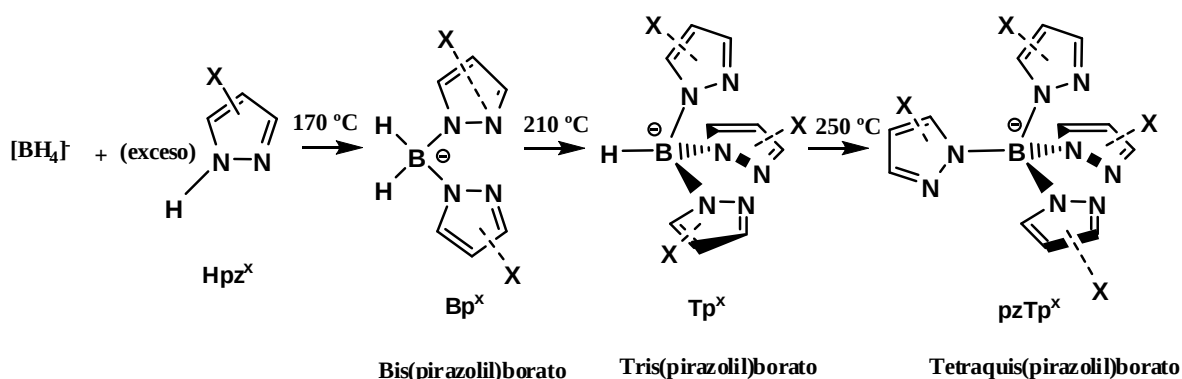
Una de las características fundamentales de los complejos de poli(pirazolil)borato es que son anillos de seis miembros y cumplen con la estructura general $RR'B(\mu\text{-pz})_2M(L)_n$.

Los tris-pirazolilboratos (Tp^R) son ligantes análogos al ligante ciclopentadienilo (Cp) ya que pueden ser donadores de seis o cinco electrones según el modelo utilizado (iónico o covalente). La geometría predominante de los complejos Tp^R es la octaédrica por el enlace

σ :N. En cambio, los Cp son donadores π , la simetría que se genera en el fragmento metal-ligante es C_{5v} .¹⁴

Comparativamente, podemos resumir que los Tp^R son donadores σ , más voluminosos que los Cp y prefieren la simetría octaédrica cuyo ángulo de mordida N-M-N es de 90° , por el contrario, los ligantes Cp prefieren la pirámide de base pentagonal.

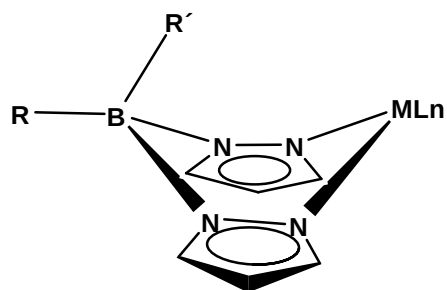
Los ligantes escorpionatos pueden ser preparados de una gran variedad de fuentes de boro como: trihaluros de boro, borohidruros, ácidos alquil o arilbóricos, entre otros. La ruta más eficiente es a partir de la mezcla por el ion tetrahidrobórato con un exceso de pirazol. Controlando las condiciones de reacción se puede obtener el bis-, tris-, y el tetraquis(pirazolil)borato (Esquema 9).¹⁵



Esquema 9.- Ligantes versátiles tripodales sintetizados por Trofimenko

Dentro de los ligantes escorpionatos podemos encontrar dos diferentes tipos, los cuales son: homoescorpionatos y los heteroescorpionatos.

5.1.1 Homoescorpionatos¹⁶ Son ligantes $[RR'B(pz^X)_2]^-$ donde el grupo R' pseudoaxial es una molécula de pirazolil del tipo (pz^X), idéntico al de los dos grupos puente pz^X , en cuyo caso el ligante es tridentado con simetría local C_{3v} (Figura 7). Dentro de esta clase de escorpionatos podemos encontrar al hidrotris(pirazolil)borato (Tp^H) y al hidrotris-3,5-dimetil(pirazolil)borato (Tp^{Me}) (Figura 8).



Homoescorpionatos

$R' = pz$

$R = \text{alquilo, H}$

Figura 7.- Homoescorpionato.

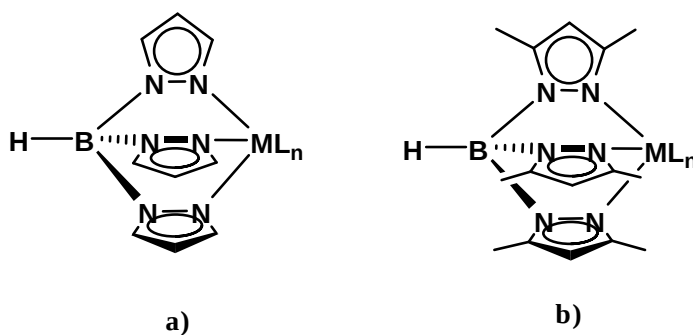


Figura 8.- Ejemplos de homoescorpionatos: a) hidrottris(pirazolil)borato (Tp^H), b) hidrottris-3,5-dimetil(pirazolil)borato (Tp^{Me}).

El primer complejo homoescorpionato de tántalo fue preparado mediante la reacción de $TaMe_3Cl_2$ con las sales de Tp^H , Tp^{Me} y $PzTp$, formando respectivamente especies de estructura octaédrica de $Tp^{Me_2}TaMe_3Cl^{17}$ (Figura 9).

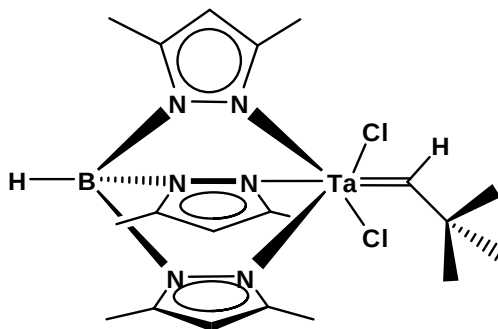


Figura 9.- Primer homoescorpionato de tántalo.

5.1.2. Heteroescorpionatos: Son ligantes $[RR'B(pz^x)_2]^-$ donde el grupo R' pseudoaxial es una molécula diferente de los dos grupos puente pz^x , donde R' puede ser H, alquilo, arilo, halógeno, entre otros. Dependiendo del impedimento estérico que genere R' estos pueden experimentar interacciones agósticas con el centro metálico¹⁸ (Figura 10).

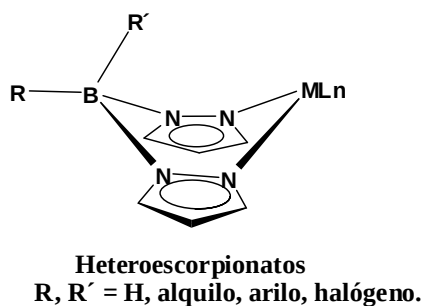


Figura 10.- Heteroescorpionato.

Tipos de ligantes heteroescorpionatos:

1) Los $H_2B(pz^x)_2 = Bp^x$ incluyendo $H_2B(pz^x)(pz^y) = Bp^{x*}$, donde pz^y es un grupo pirazolil igual a pz^x , pero enlazado a otro átomo de nitrógeno, usualmente este ligante es obtenido a través de un rearrreglo de $H_2B(pz^x)_2$. Un ejemplo es el hidro-3,5-dimetil-bis(pirazolil)borato Bp^{Me_2} (Figura 11).

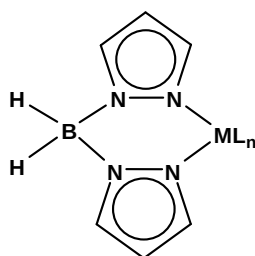


Figura 11.- Hidrobis(pirazolil)borato (Bp^H).

2) $R_2B(pz^x)_2 = R_2Bp^x$ donde R es un grupo alquilo (incluyendo estructuras de anillo) arilos o halógenos, un ejemplo es el dietil-bis(pirazolil)borato (Figura 12).

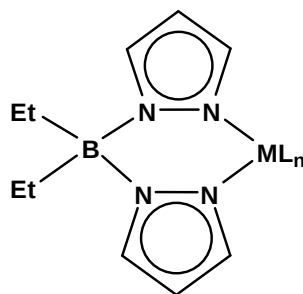


Figura 12.- Dietil-bis(pirazolil)borato ($\text{Et}_2\text{Bp}^{\text{H}}$).

3) $\text{R}(\text{R}'\text{Z})\text{B}(\text{pz}^x)_z = \text{R}(\text{R}'\text{Z})\text{Bp}^x$, donde R es un H o un grupo alquilo y/o arilo, y Z es un heteroátomo (O, S, NR'), el primer ligante de este tipo fue preparado a partir de la sal del 3,5-bis(pirazolil)borato de potasio ($\text{KBp}^{\text{Me}2}$) y el *p*-nitrofeniltiolato (Figura 13).

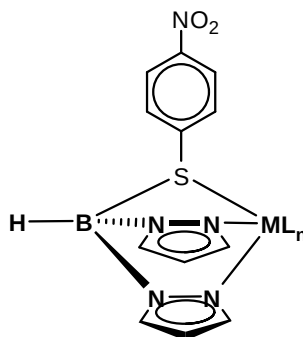


Figura 13.- Primer ligante heteroescorpionato del tipo $\text{R}(\text{R}'\text{Z})\text{B}(\text{pz}^x)_z$.

4) $\text{H}_2\text{B}(\text{pz}^x)(\text{pz}^z)$ donde pz^x y pz^z son diferentes grupos pirazolil.

Los primeros heteroescorpionatos reportados son complejos con el ligante Bp que fueron sintetizados en 1967 los cuales contenían Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn^{19} seguidos por complejos con sustituyentes análogos de boro y carbono del $\text{Bp}^{\text{Me}2}$, además de compuestos de (Co, Ni, Cu y Zn) con ligantes Bp^{Me} , $\text{Bp}^{\text{Me}3}$, Et_2Bp , Bu_2Bp y Ph_2Bp .²⁰

5.2. APLICACIONES CATALÍTICAS DE LIGANTES ESCORPIONATOS

Los ligantes escorpionatos presentan una gran variedad de aplicaciones catalíticas como son: la polimerización y la oligomerización.

a) Recursos de oligomerización empleando AlCl_3 .

Los ligantes Tp^{Me_2} se han sometido a procesos de polimerización y oligomerización de carbinos como es el uso del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{W}(\text{Cl})_2\equiv\text{CBu}^t$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{W}(\text{Br})_2\equiv\text{CPh}$ que en presencia de alúmina genera carbenos metálicos de tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{W}(\text{O})\text{Cl}(=\text{CHBu}^t)$ y $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{W}(\text{O})\text{Br}(=\text{CHPh})$ respectivamente, así mismo el compuesto alquenílico derivado de bromo, con anilina lleva a la formación del $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{W}(=\text{NPh})\text{Br}(=\text{CHPh})$, que en presencia de un equivalente de AlCl_3 cataliza la metátesis del dieno acíclico (ADMET) cuyo proceso industrial finaliza en la oligomerización del 1,9-decadieno y una mezcla de 1,9,17-octadecatrieno, 1,9,17,25-hexadodecatrieno y etileno en un 30% de conversión.

Por otra parte el complejo de $\text{Tp}^*\text{W}(=\text{NPh})\text{Br}(=\text{CHPh})$ ha demostrado ser un eficiente catalizador en procesos de metátesis polimérica por apertura de anillo. Cabe mencionar que este complejo $\text{Tp}^*\text{W}(=\text{NPh})\text{Br}(=\text{CHBu}^t)$ no puede catalizar la polimerización por apertura de anillo del cicloocteno, pero que en presencia de AlCl_3 se produce la formación rápida de polioctenamero en un 90%.²¹

b) Catálisis por transferencia de carbenos y nitrenos.

El complejo de cobre (I) de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ ha demostrado ser un buen catalizador en condiciones suaves en la reacción de diazoacetato de etilo con alquenos para generar ciclopropanos con altos rendimientos que van del 76 al 96%. Sustratos análogos como es la utilización del 1-hexino, 3-hexino, 1-fenil-1-propino para la generación de ciclopropenos con rendimientos que van del 41 al 64%. El complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Cu}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ cataliza la transferencia de nitrenos de $\text{PhI}=\text{NTs}$ a alquenos formando aziridinas en rendimientos que van del 40 al 90%.²² Diversos estudios muestran la actividad exhibida de complejos con carbenos electrofílicos particularmente del complejo $[\text{Tp}^*\text{W}(=\text{CH}_2)(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{Me})]^+$ que genera la transferencia de un metileno a olefinas como el estireno, ciclohexeno y el 4-metilestireno produciendo ciclopropenos, además de catalizar la formación de aziridinas, de iminas y del diazoacetato de etilo.²³

c) Proceso de oxidación para la generación de alcoholes.

Los ligantes Tp en general presentan actividad como catalizadores en procesos de oxidación, ya que se ha descrito que la oxidación del adamantano, ciclohexano y ciclohexeno con dioxígeno fue catalizada por el complejo dinuclear de Fe (III), $[\text{TpFe}]_2(\mu\text{-OAc})_2(\mu\text{-O})$. Generando el adamantan-1-ol, adamantal-2-ol y el adamantan-2-one, el ciclohexanol y el ciclohex-2-en-1-ol, respectivamente.²⁴ Otro complejo que activa dioxígeno mediante la oxidación de sustratos orgánicos en condiciones suaves es el $\text{TpCu}(\text{py})$ ²⁵

d) Otro tipo de catálisis.

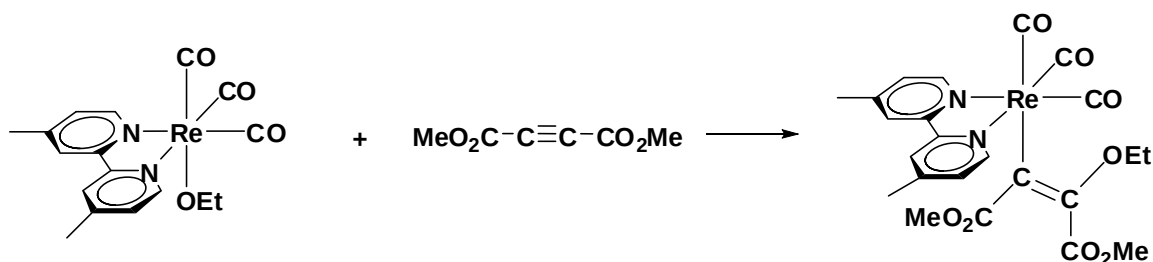
Los complejos de $\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{CN})$,²⁶ y el $\text{Tp}^{\text{Ph}}\text{Zn}(\text{OAc})$ ^{27, 28} han sido estudiados como catalizadores en procesos de descarboxilación del ácido cianoacético y la descarboxilación del malonato respectivamente. Diversos complejos de rutenio (III) catalizan la adición del ácido benzoico a fenilacetileno generando el aducto *trans*- $\text{PhCH}=\text{CHOOCPh}$ con pequeñas cantidades del aducto *cis*. El complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{RuCl}(\text{NCPPh})_2$ se ha utilizado en procesos de hidrogenación de olefinas.²⁹

5.3 REACTIVIDAD DE COMPLEJOS METÁLICOS CON DMAD

Los metalaciclos ocupan un lugar importante en de la Química Organometálica moderna, debido a su elevada estabilidad en comparación con sus análogos acíclicos (el llamado efecto quelato) y a sus diversas aplicaciones tanto en química básica como aplicada³⁰. Se ha demostrado la participación de metalaciclos en numerosas reacciones de sustratos orgánicos con metales de transición, cabe destacar el papel que juegan en las transformaciones químicas catalizadas por metales, como lo es la ciclotrimerización de alquinos,³¹ metátesis de olefinas y eninos, incluso la polimerización del etileno.³²

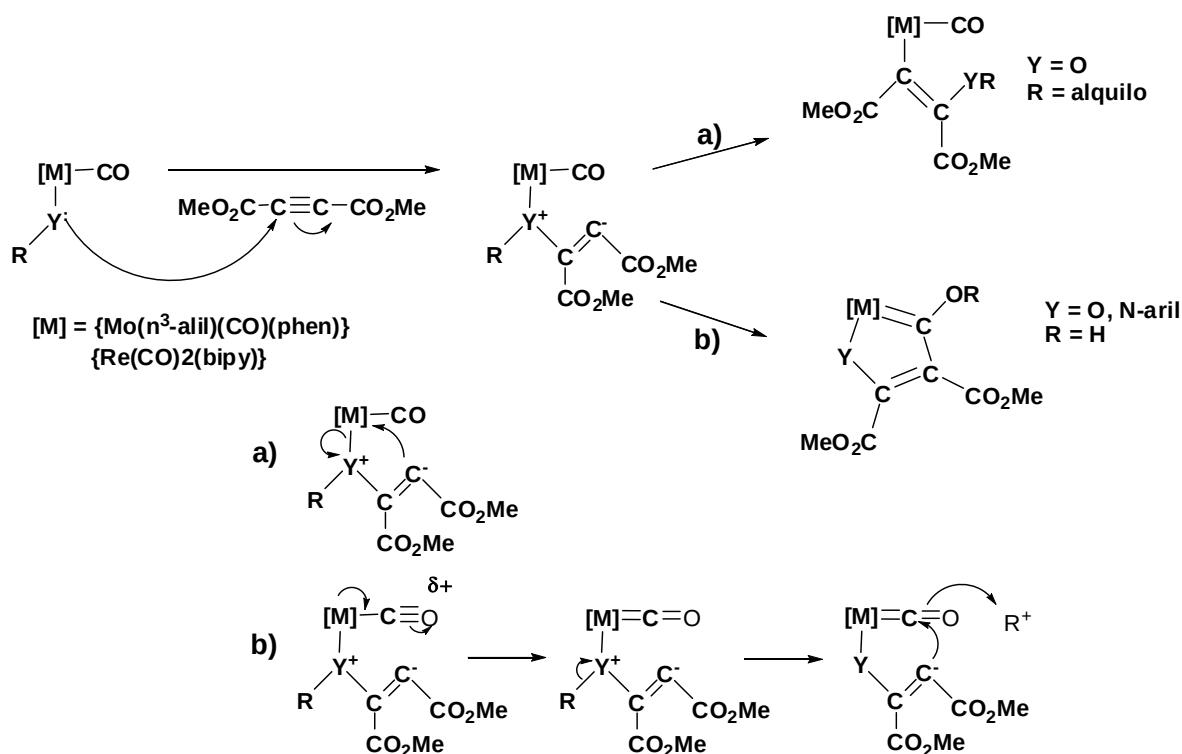
Hevia y colaboradores reportaron las reacciones de alcoxocomplejos en las cuales se generan productos de inserción formal de acetileno en enlaces M-OR, el complejo de $[\text{Re}(\text{OEt})(\text{CO})_3(\text{bipy}')]$ reacciona con DMAD en diclorometano a temperatura ambiente

generando una especie alquenílica de configuración Z como se observa en el (Esquema 10).³³



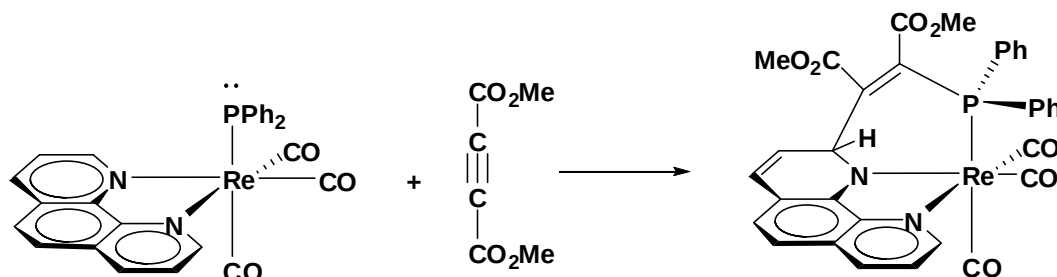
Esquema 10.- Activación del DMAD al complejo generando la especie alquenílica.

El DMAD favorece la generación de diversas especies, dentro de las cuales podemos encontrar metalaciclocarbenos, los cuales se pueden obtener al hacer reaccionar hidroxo y amido complejos^{34, 35} teniendo como resultado el atrapamiento de uno de los ligantes carbonilo y la migración de un átomo de hidrógeno del enlace O-H o N-H del oxígeno carbonílico (Esquema 11).



Esquema 11.- a) Activación O-H b) Generación de metalaciclos

Los complejo que contienen dentro de su estructura ligantes fuertemente nucleofilicos generan su metalaciclo intramolecular. Por ejemplo la reacción entre $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$ con DMAD (Esquema 12).³⁶



Esquema 12.- Formación de un metalaciclo con DMAD y ligantes nucleofilicos.

Como se muestra en los ejemplos anteriores, la síntesis y procesos de activación de DMAD para la generación de nuevos complejos organometálicos, que en nuestro caso contienen ligantes etilénicos y derivados carboxilicos son sumamente interesantes ya que ofrece alternativas en las cuales se pueden llevar acabo estudios de reactividad sobre los grupos funcionales, y en un futuro poder evaluar dichos complejos en procesos catalíticos. Porque con base a estos antecedentes, se proponen los siguientes objetivos.

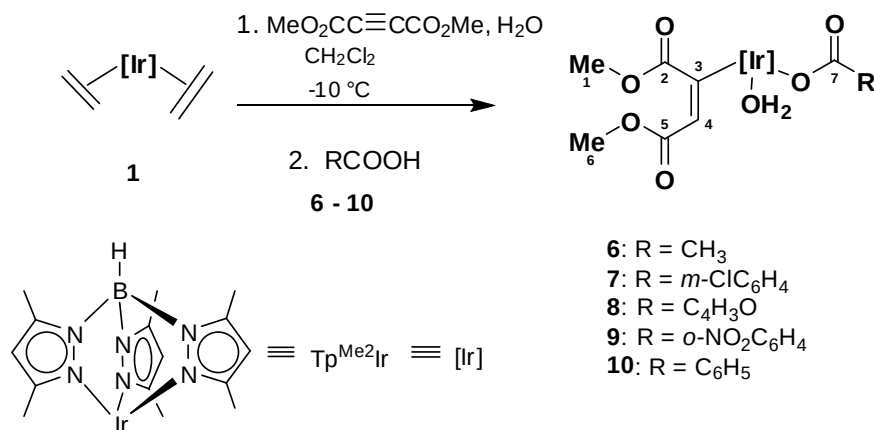
6. OBJETIVO

Llevar a cabo la reactividad del complejo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con acetilendicarboxilato de dimetilo y posteriormente con ácido acético, ácido *m*-clorobenzoico, ácido *o*-nitrobenzoico y ácido 3-furóico, para determinar la forma de coordinación del DMAD y de cada ácido al centro metálico.

7. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

7.1. Activación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos con el complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1).

El procedimiento general para la síntesis de los compuestos **6-10** consistió en hacer reaccionar al complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en CH_2Cl_2 en atmósfera de N_2 con un equivalente de DMAD a -10°C durante cinco minutos, adicionando a continuación un equivalente del ácido carboxílico apropiado y agitado a temperatura ambiente durante 12 h. Los complejos con formula general $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOR})]$ se obtuvieron en rendimientos que van del 88 al 54% (Esquema 13).



Esquema 13.- Reacción general de la reacción del complejo de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ con DMAD y ácidos carboxílicos.

Las estructuras de los compuestos **6-10** fueron propuestas en base a los estudios espectroscópicos que se discuten a continuación.

7.2 Caracterización por Infrarrojo del complejo [Tp^{Me2}Ir(MeCO₂C=CHCO₂Me)(H₂O)(OCOCH₃)] (6).

En el espectro de IR del complejo **6** (figura 14) se pueden observar en 2927 cm⁻¹ las bandas características de vibración de los enlaces C-H de los pirazoles y de los grupo CH₃ de los diferentes grupos caboxilato. En 3353 cm⁻¹ se encuentra una banda ancha que se asigna a una molécula de agua coordinada al metal. Las bandas de vibración correspondientes a los grupos CO se observan alrededor de 1710.6 cm⁻¹, es imposible diferenciar que banda se corresponde al carbonilo que proviene del ácido carboxílico y cual para los grupos carboxilato del ligante DMAD.

En la tabla 4 se muestran los valores de frecuencias de vibración de los grupos funcionales para los complejos (7-10). Puede observarse que los valores son similares entre los diferentes complejos.

En cuanto a las bandas correspondientes al enlace B-H del ligante trispirazolilborato, se presentan en un rango de 2534 a 2530 cm⁻¹, cuyas frecuencias son características para este tipo de ligantes.

Tabla 4. Datos de espectroscopía IR para los complejos (7-10)

Compuesto	Frecuencias de vibración (cm ⁻¹)			
	H ₂ O	CH ₃	B-H	CO
7	3416	2952	2524	1698
8	3407	2948	2533	1712
9	3354	2921	2533	1712
10	3388	2948	2533	1714

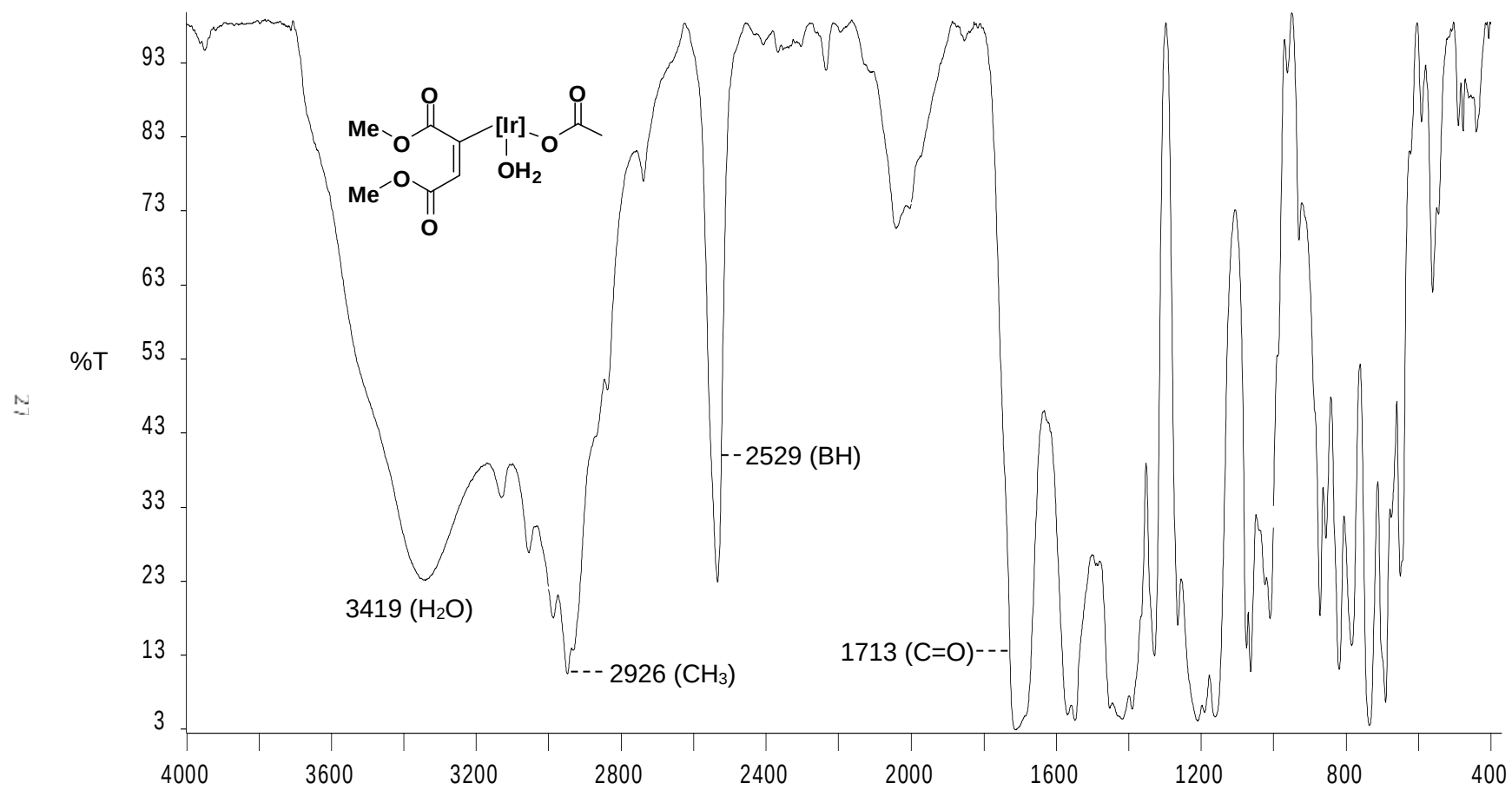


Figura 14.- Espectro de IR para el complejo **6**.

7.3 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOCH}_3)]$ (6).

El espectro de RMN de ^1H de **6** (figura 15) muestra una señal simple en 8.78 ppm asignada a los átomos de hidrógeno de la molécula de agua coordinada al Ir. Las señales características de los grupos C-H de los tres anillos de pirazol del ligante Tp^{Me_2} se desplazaron hacia 5.87, 5.80, 5.73 ppm, respectivamente. Otra serie de señales características, fueron las asignadas para los grupos metilo de pirazol que se encontraron en 2.43, 2.42, 2.38, 2.25, 2.22 y 2.18 ppm. Respecto a la señal simple en 4.58 ppm ésta se asignó al C-H del fragmento alquénico. Por último se observan las señales correspondientes a los metilos de los grupos carboxilato provenientes del DMAD que se desplazaron hacia 3.93 y 3.60 ppm, y la señal del grupo metilo proveniente del derivado del ácido acético que se encuentra en 1.99 ppm.

7.4 Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOCH}_3)]$ (6).

El espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **6** (Figura 16) se asignó con ayuda del espectro de correlación a un enlace C-H HMQC (Figura 17) y a dos y tres enlaces con el espectro de correlación HMBC (Figura 18). En 187.7 ppm se observó el carbonilo correspondiente al derivado del ácido acético. En 180.7 y 163.7 ppm se encontraron las señales de los dos grupos COOMe del ligante alquénico, por otra parte los desplazamientos para el ligante trispirazoliborato, se observaron entre 151.0 – 150.3 y 143.3 – 143.0 ppm para los carbonos cuaternarios de los pirazoles que se correlacionan a dos enlaces con las señales en 5.86, 5.79 y 5.73 ppm debido a los H de los CH_{Pz} , en 107.3 – 106.6 ppm se observaron los grupos C-H de pirazol y por último los grupos CH_3 en 13.9, 12.4, 12.36, 11.6 y 11.3 ppm respectivamente. En cuanto al ligante alquénico las señales se observaron en 151.3 ppm para el carbono cuaternario coordinado al Ir, en 126.9 ppm se observó el carbono del fragmento $\text{C}=\text{CHR}$, las señales desplazadas en 52.3 y 51.1 ppm fueron asignadas a los CH_3 de los grupos carboxilatos. Por último la señal desplazada hacia 24.2 ppm correspondió al CH_3 derivado del ligante del ácido carboxílico.

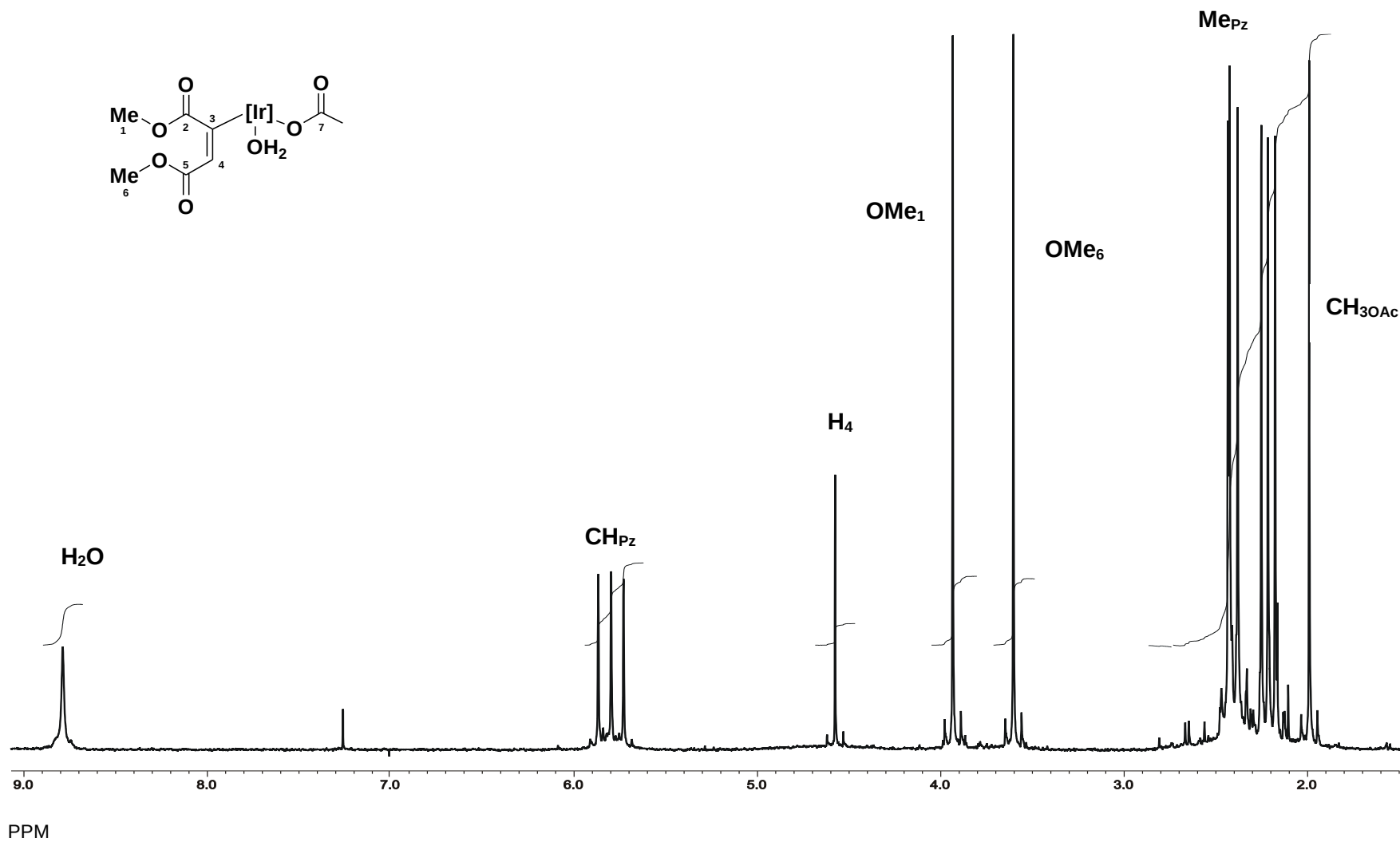


Figura 15.- Espectro de RMN de ^1H para el complejo **6** a 400 MHz en CDCl_3 .

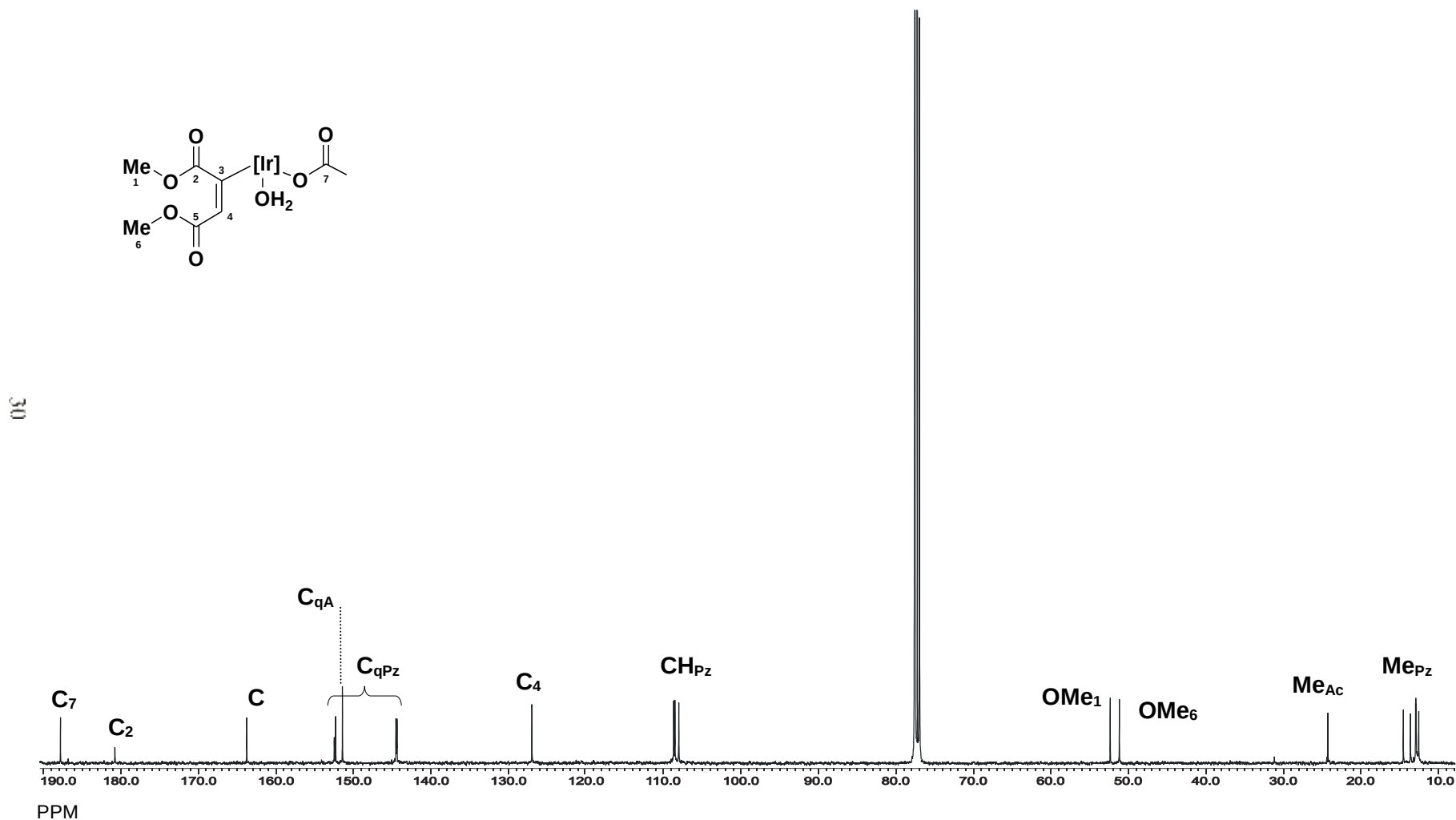


Figura 16.- Espectro de RMN de ¹³C para el complejo **6** a 400 MHz en CDCl₃.

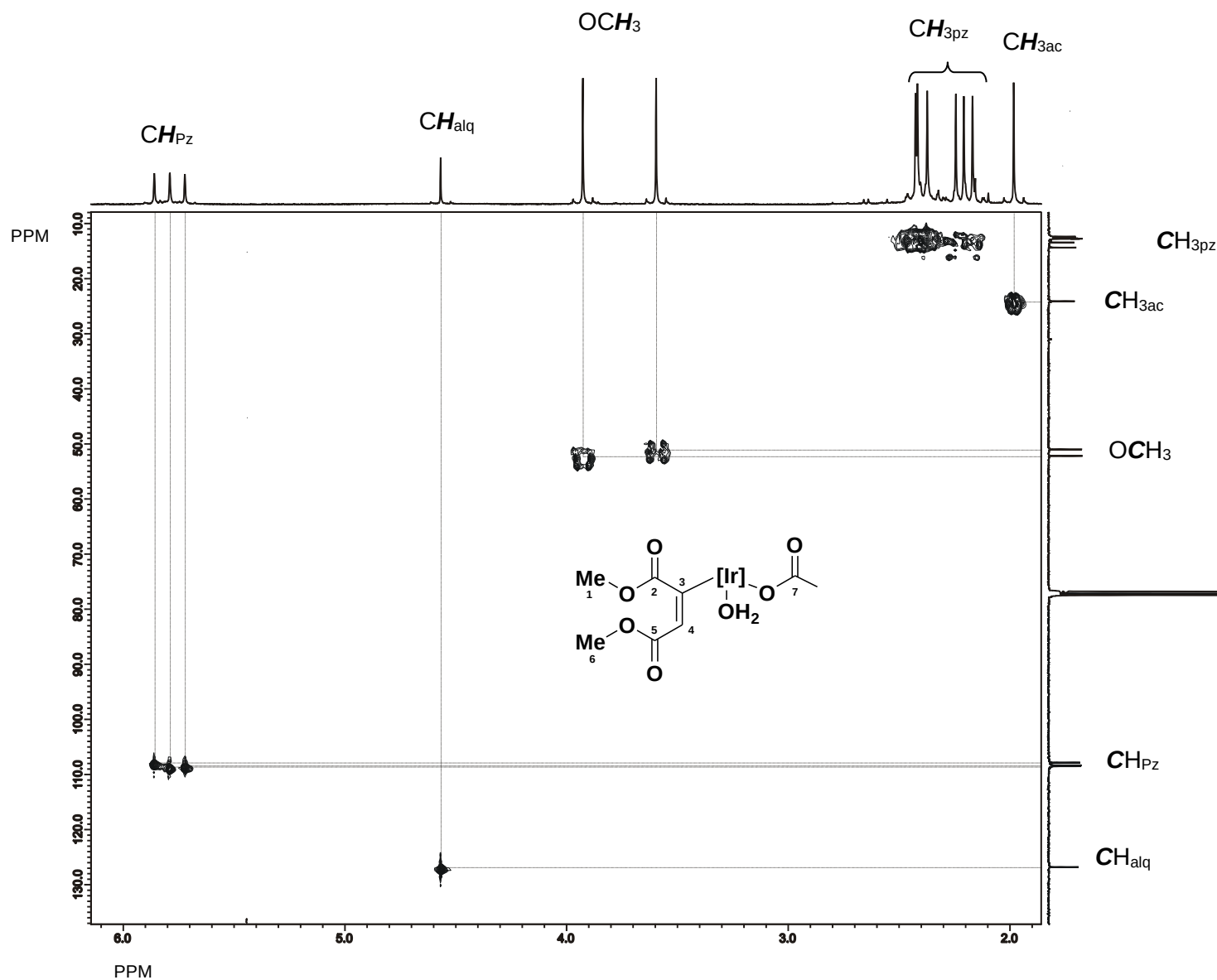


Figura 17.- Diagrama de correlación HMBC para el compuesto **6** a 400 MHz en CDCl_3 .

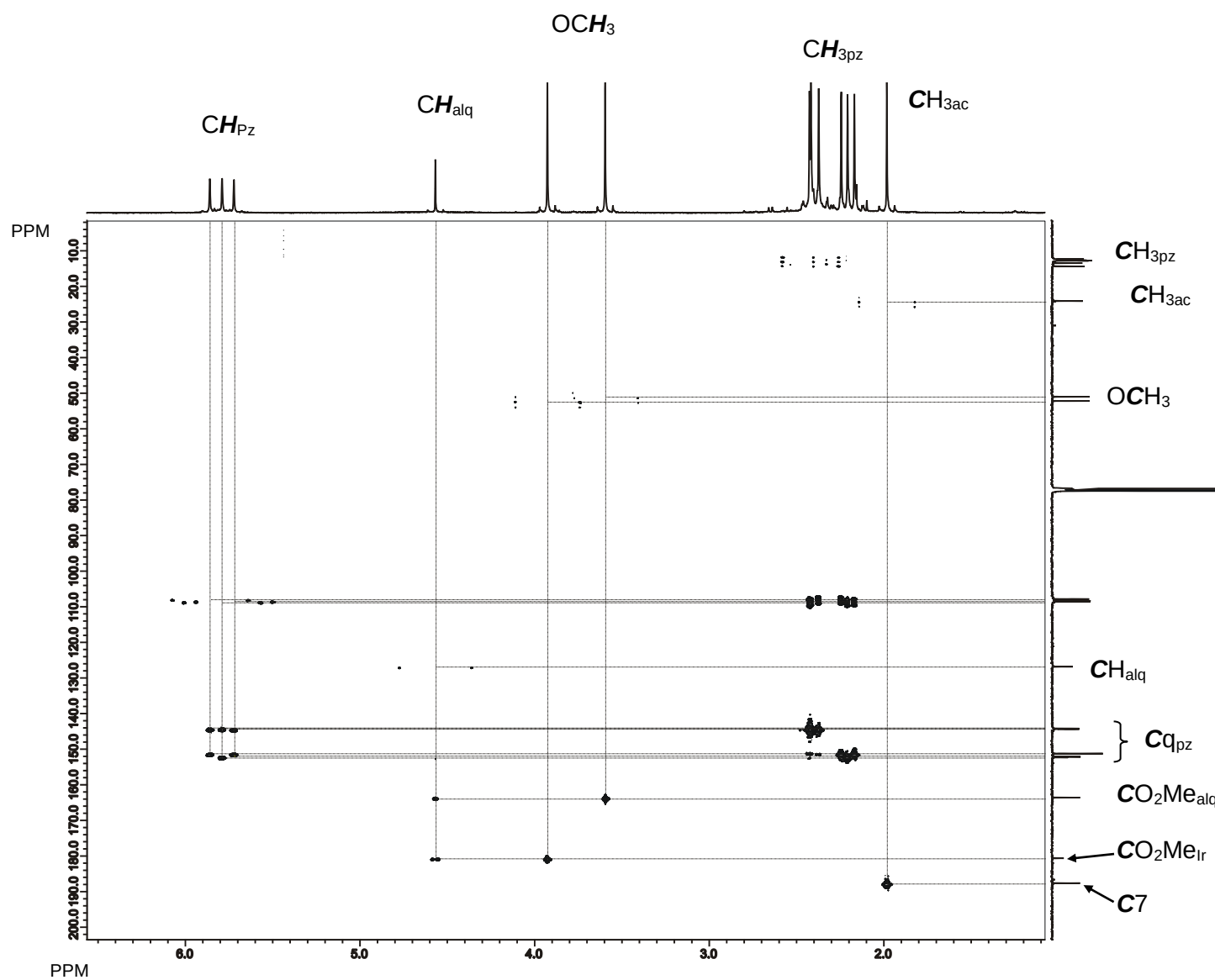


Figura 18.- Diagrama de correlación HMBC para el compuesto **6** a 400 MHz en CDCl_3 .

7.5 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo



El espectro de RMN de ^1H del compuesto **7** (figura 19), se observa nuevamente la coordinación de una molécula de agua hacia el centro metálico, el desplazamiento químico de los átomos de hidrógeno se encuentran en 8.83 ppm. Las cuatro señales que aparecen en 7.82 ($J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz), 7.73 ($J_{\text{HH}} = 8.1, 1.5$ Hz), 7.32 ($J_{\text{HH}} = 8.1, 2.2, 1.1$ Hz) y 7.18 ($J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz) ppm se asignaron a los protones aromáticos H9, H13, H11 y H12 con multiplicidad de triple, doble de triples, doble de dobles de dobles y triple respectivamente. Estos protones presentaron diferente desplazamiento químico debido a la meta sustitución del anillo aromático.

El desplazamiento químico del protón alquenílico se muestra en 4.53 ppm. Las señales características de los grupos C-H de los tres anillos de pirazol del ligante Tp^{Me_2} se desplazaron hacia 5.79, 5.76, 5.67 ppm, respectivamente. Otra serie de señales características, fueron las asignadas a los grupos metilo de pirazol que se encontraron en 2.41, 2.37, 2.33, 2.19, 2.15, 2.09 ppm. Finalmente las señales correspondientes a los metilos de los grupos carboxilato provenientes del DMAD se desplazaron a 3.64 y 3.51 ppm.

7.6 Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo



El espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **7** (Figura 20) se asignó con ayuda de los espectros de correlación C-H a un enlace HMQC (Figura 21) y a dos y tres enlaces HMBC (Figura 22). En 179.7 y 162.4 ppm se observaron las señales que correspondieron a los dos grupos COOMe del ligante alquenílico, la señal en 179.3 ppm se asignó al grupo carbonilo que proviene del ácido carboxílico.

Este complejo conservó el patrón de desplazamientos para el ligante trispirazoliborato, en donde se observaron los carbonos cuaternarios de pirazol entre 151.0 – 150.2 y 144.3 – 143.1 ppm que se correlacionan a dos enlaces con las señales en 5.79, 5.76, 5.67 debido a los H de los CH_{Pz} . En 107.4 – 106.7 ppm se asignaron los grupos C-H de pirazol y por último los grupos CH_3 de pirazol se observaron en 13.6, 12.4, 11.7, 11.3 ppm.

Las señales para el ligante alquenílico se asignaron de la siguiente forma: el carbono cuaternario coordinado al Ir en 150.5 ppm, el carbono proveniente del enlace C=CHR en 125.8 ppm, los carbonos de los grupos CH₃ del fragmento carboxilato se desplazaron hacia 51.1 y 49.8 ppm respectivamente. Las señales en 130.5, 128.3, 128.1 y 126.3 se asignaron a los C-H del anillo aromático que provienen del ácido *m*-cloro benzoico. Por último las señales en 134.9 y 132.9 ppm se asignaron a los carbonos cuaternarios del anillo aromático C8 y C10.

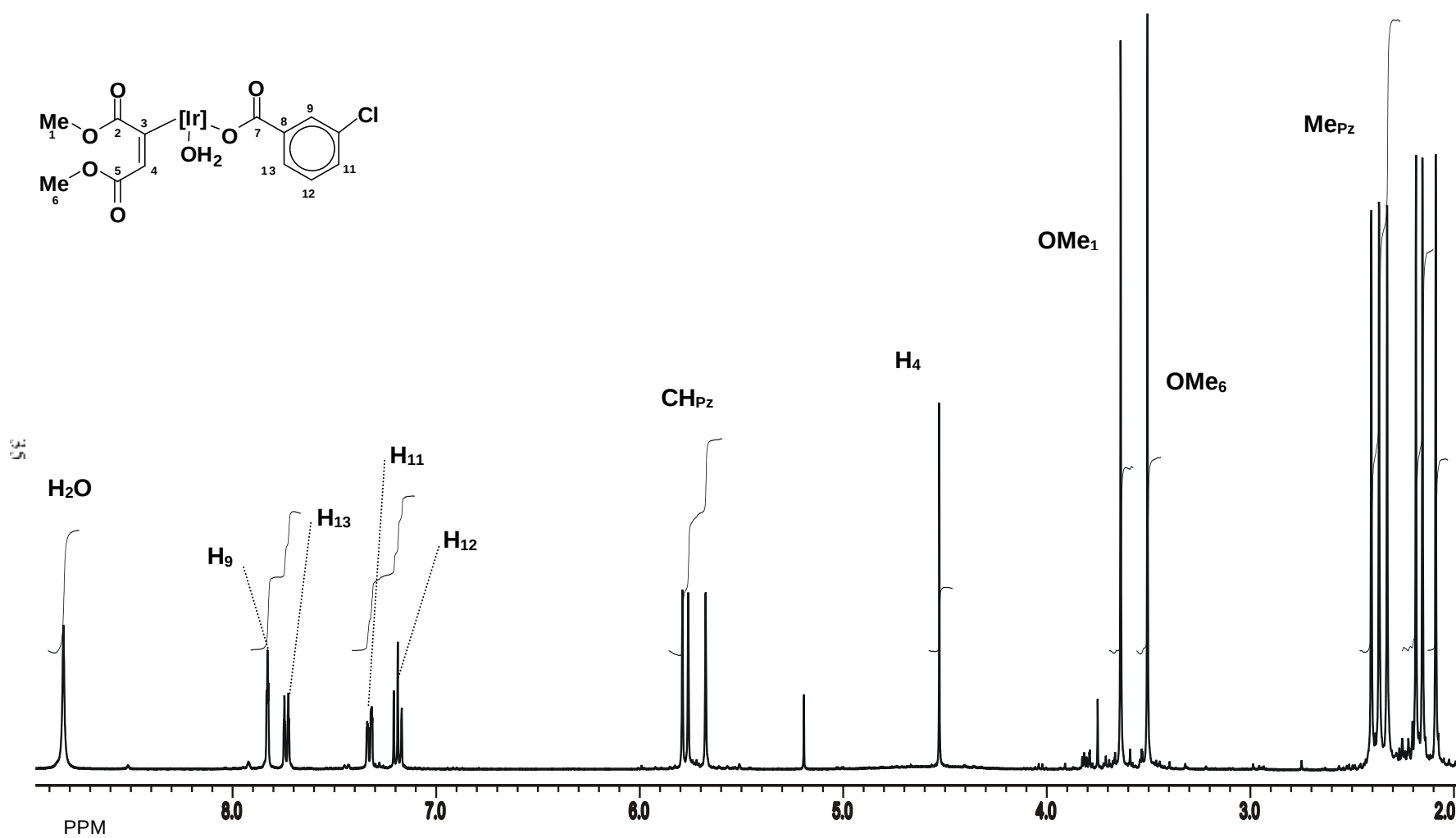


Figura 19.- Espectro de RMN de ^1H para el complejo 7 a 400 MHz en CDCl_3 .

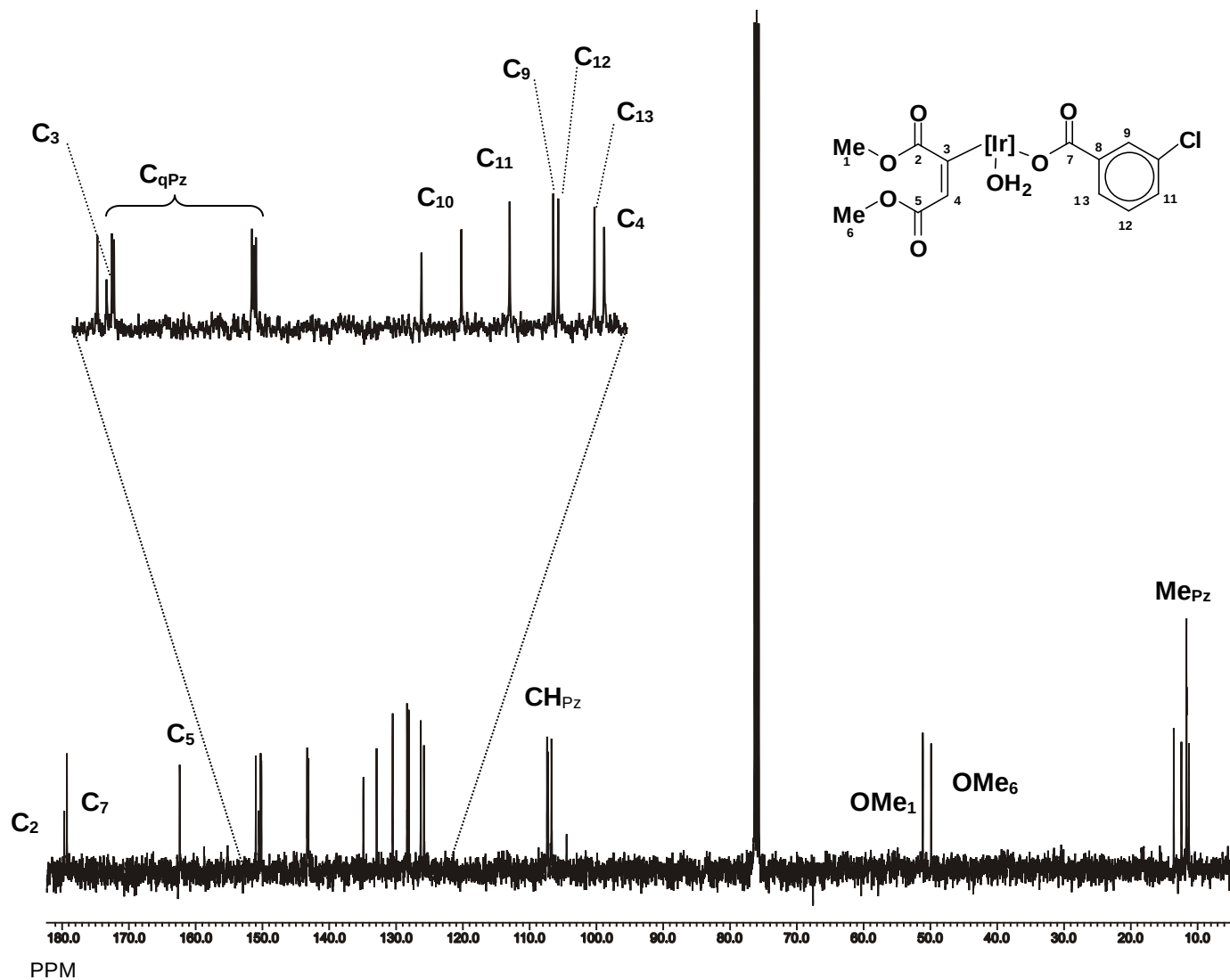


Figura 20.- Espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **6** a 400 MHz en CDCl_3 .

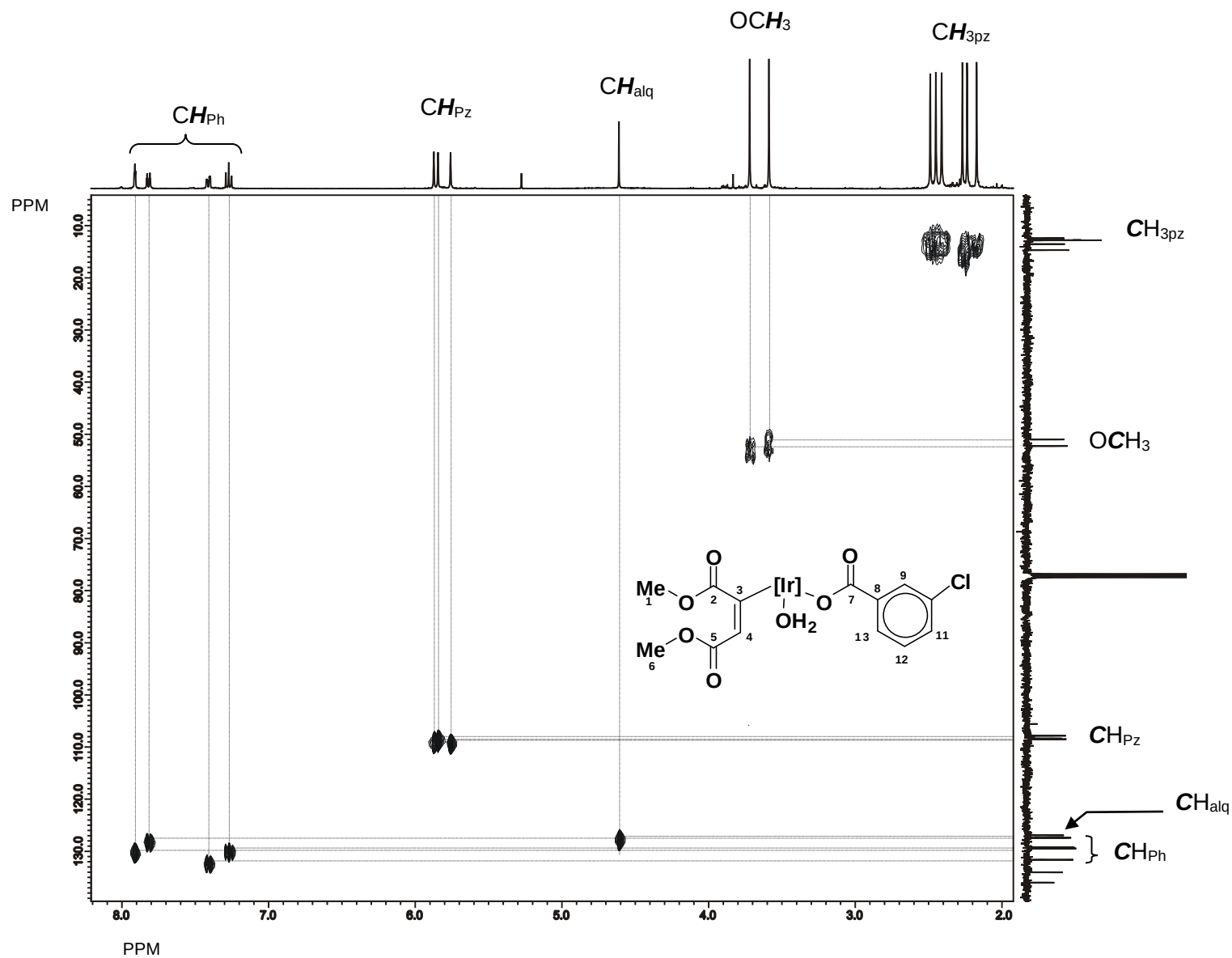


Figura 21.- Diagrama de correlación HMQC para el compuesto 7 a 400 MHz en CDCl₃.

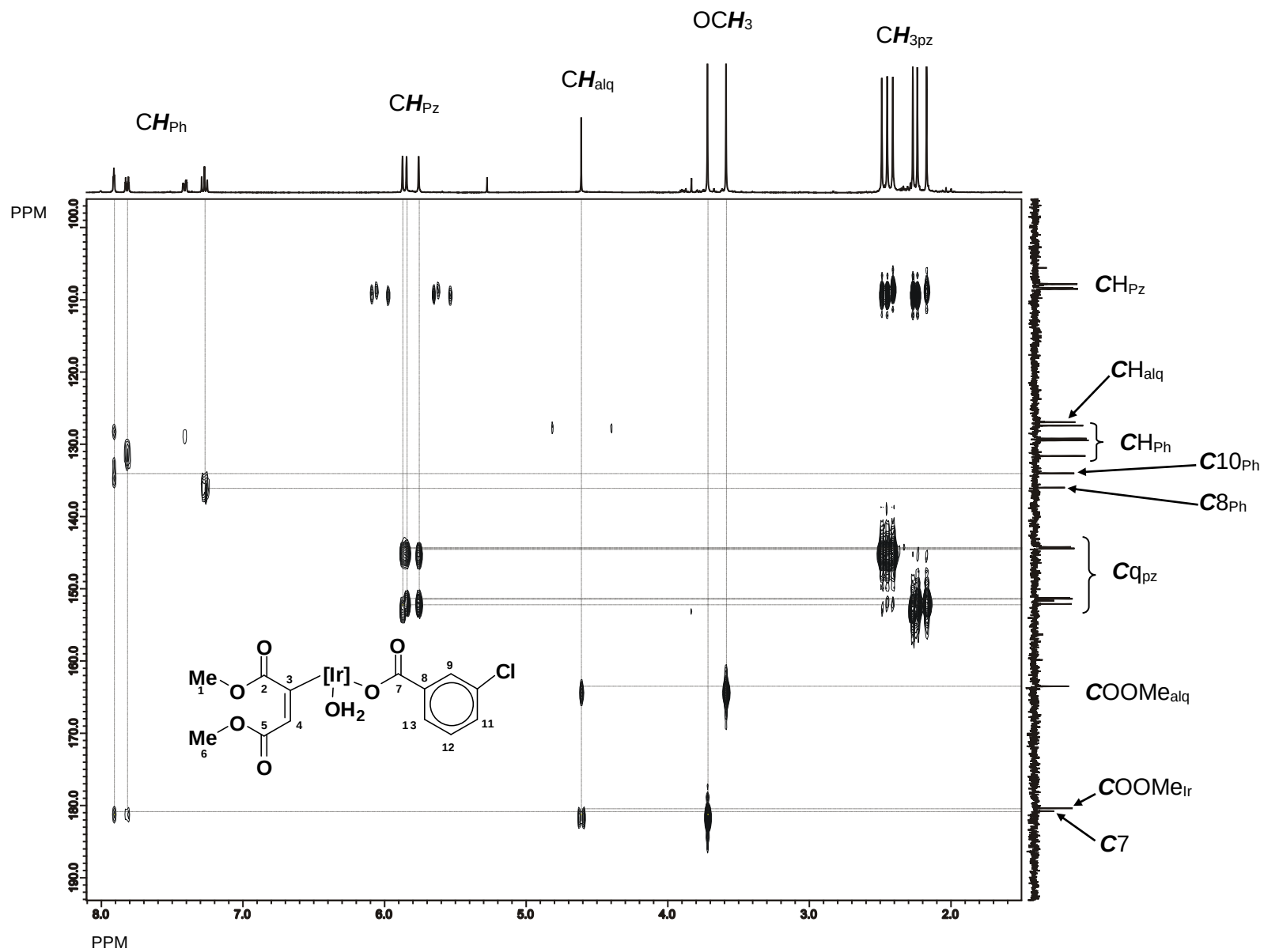


Figura 22.- Diagrama de correlación HMBC para el compuesto 7 a 400 MHz en CDCl₃.

7.7 Espectroscopía de RMN de ^1H del complejo [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCO}_{(-3)}\text{C}_4\text{H}_3\text{O})$] (**8**).

En el espectro de RMN de ^1H correspondiente al compuesto **8** (Figura 23) se observó en 8.49 ppm la señal simple correspondiente a los átomos de hidrógeno de la molécula de agua coordinada al centro metálico. La señal doble observada en 7.83 ($J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz), la señal triple en 7.32 ($J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz), la señal triple en 6.62 ($J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz) ppm se asignaron a los protones del heterociclo, respectivamente. La señal del fragmento alquénico se observó en 4.59 ppm. Por otra parte las señales características de los grupos C-H de los tres anillos de pirazol del ligante Tp^{Me_2} se desplazaron hacia 5.85, 5.83, 5.74 ppm, respectivamente. Otra serie de señales características, fueron las asignadas para los grupos metilos de pirazol que se encontraron en 2.46, 2.43, 2.40, 2.27, 2.23, 2.21 ppm. Finalmente las señales correspondientes a los grupos metilo de los carboxilatos provenientes del DMAD se desplazaron a 3.75 y 3.58 ppm.

Los datos de RMN de ^1H de los complejos **9** y **10** mostraron semejanza con los desplazamientos reportados para **6**, **7** y **8** (ver anexos) con lo cual se concluye que el modo de coordinación del ácido carboxílico es análogo y con base a este resultado podemos deducir que no existe un efecto electrónico importante por parte de los sustituyentes.

7.8 Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo [$\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCO}_{(-3)}\text{C}_4\text{H}_3\text{O})$] (**8**).

El espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **8** (Figura 24) se asignó con ayuda de los espectros de correlación a un enlace C-H HMQC (Figura 25) y a dos y tres enlaces HMBC (Figura 26), se observó en 180.7 y 163.4 ppm las señales correspondientes a los dos grupos COOMe del ligante alquénico por lo que corresponde al grupo carbonilo proveniente del ácido carboxílico se desplazó en 178.6 ppm. Por otro lado las señales que entre 152.0 – 151.2 y 144.3 – 144.1 se asignaron a los carbonos cuaternarios de pirazol que se correlacionan a dos enlaces con las señales en 5.85, 5.83 y 5.74 ppm debido a los H de los CH_{Pz} . Las señales en 108.3, 108.2, 107.7 ppm se asignaron los grupos C-H de pirazol y por último los grupos CH_3 de pirazol se observaron en 14.4, 13.4, 12.7, 12.6, 12.3 ppm.

Las señales correspondientes para el ligante alquénico se muestran en 152.0 ppm para el carbono cuaternario coordinado al Ir, en 126.6 se observa el carbono del fragmento C=CHR, En cuanto a las señales desplazadas en 52.1 y 51.0 ppm fueron asignadas a los CH₃ de los grupos carboxilatos. Finalmente las señales en 146.4, 142.9 y 110 ppm corresponden a los C-H del heterociclo así como en 123.1 ppm su carbono cuaternario.

Los datos de RMN de ¹H de los complejos **9** y **10** (ver anexos) mostraron semejanza con los desplazamientos reportados para **6**, **7** y **8** con lo cual se concluye que el modo de coordinación del ácido carboxílico es análogo.

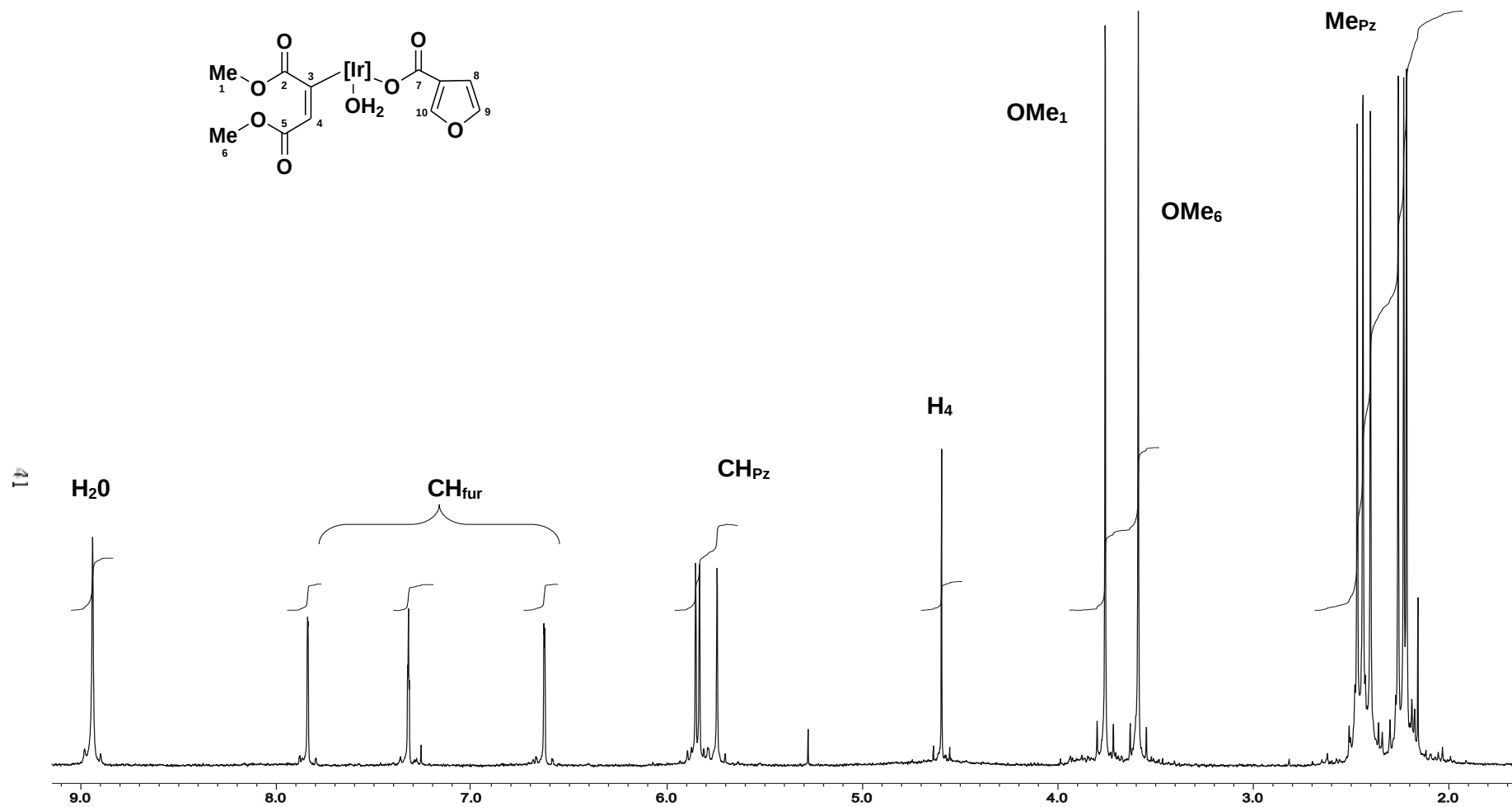


Figura 23.- Espectro de RMN de ^1H para el complejo **8** a 400 MHz en CDCl_3 .

42

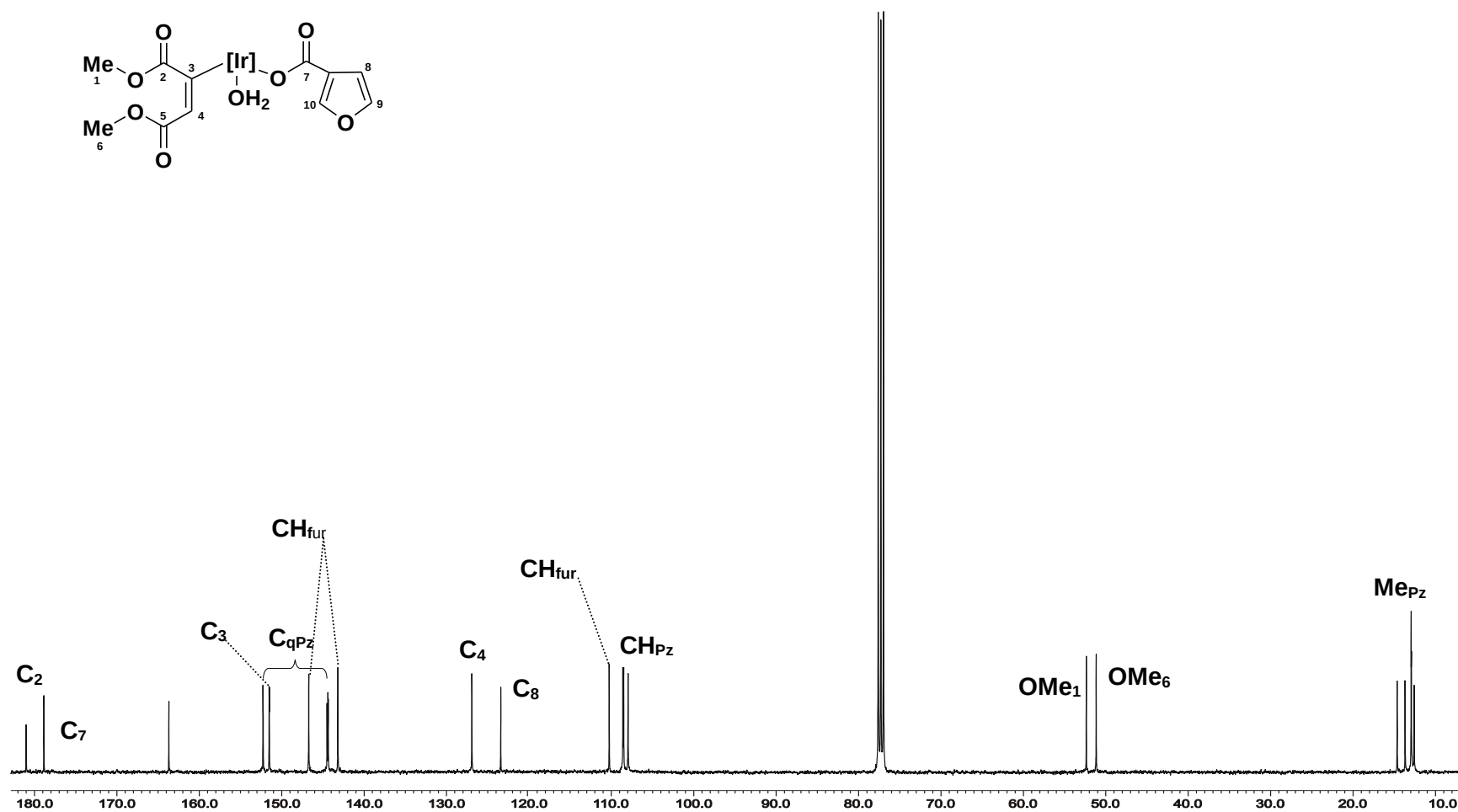


Figura 24.- Espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **8** a 400 MHz en CDCl_3 .

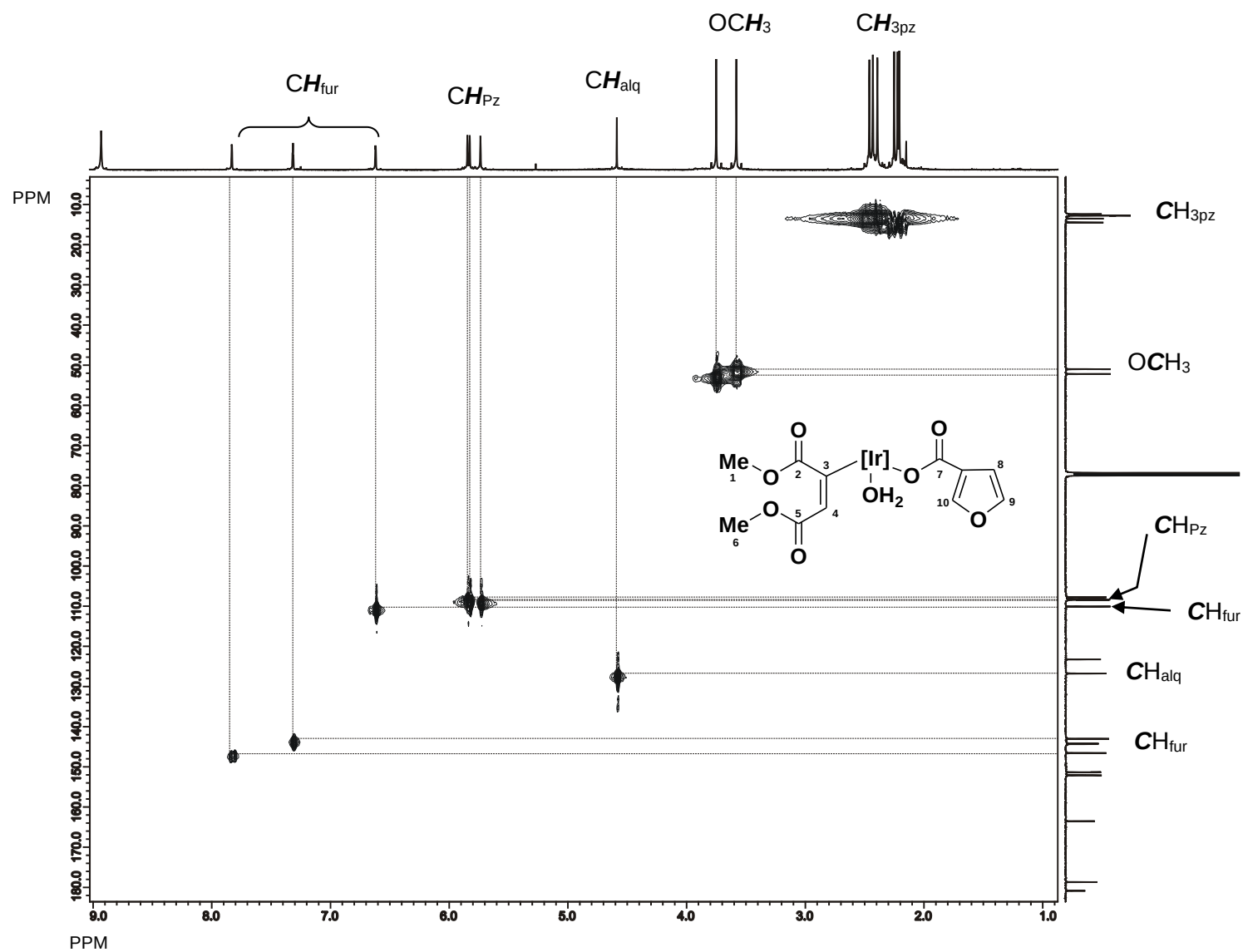


Figura 25.- Diagrama de correlación HMQC para el compuesto **8** a 400 MHz en CDCl₃.

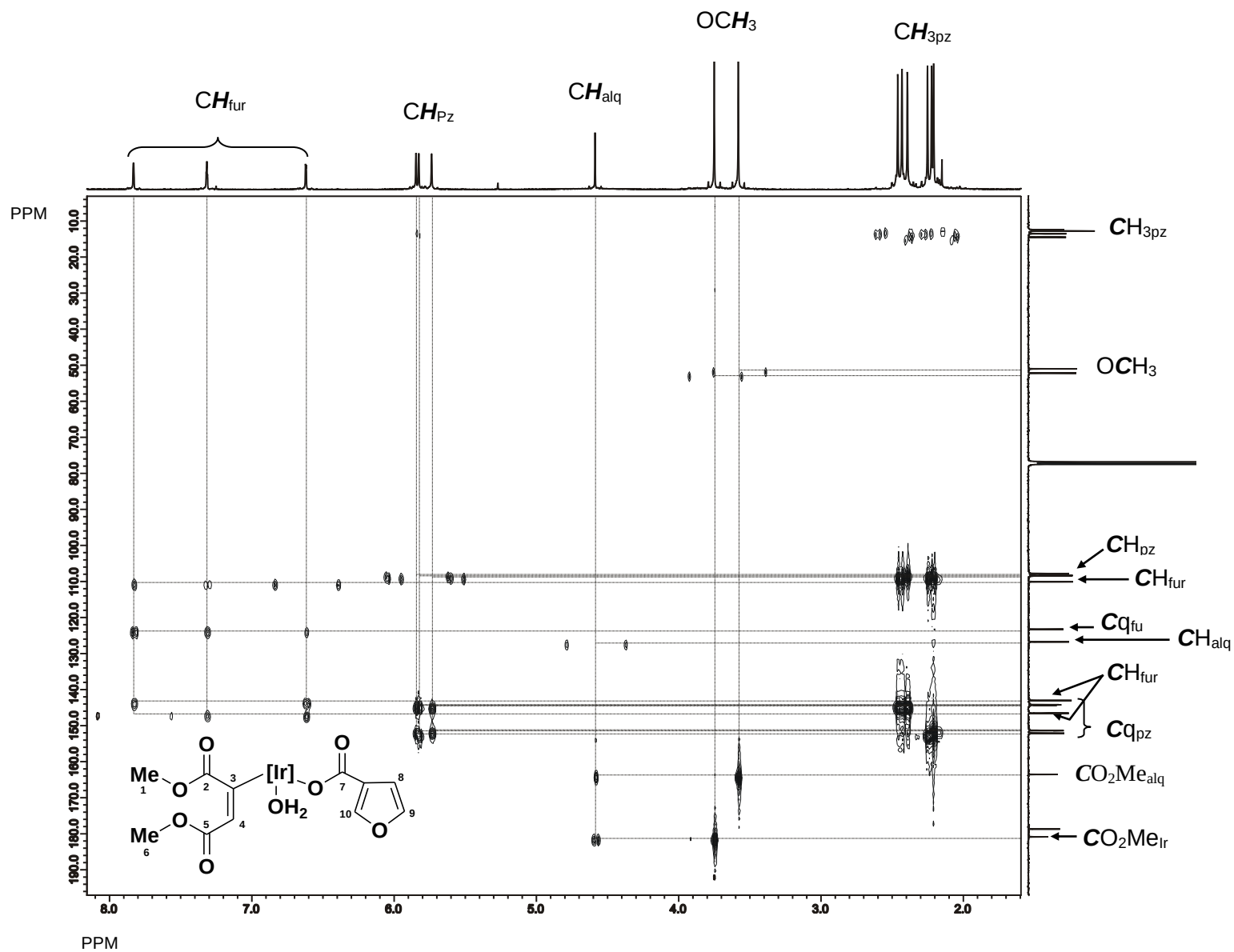


Figura 26.- Diagrama de correlación HMBC para el compuesto **9** a 400 MHz en CDCl₃.



Figura 27.- Porción del diagrama de correlación HMBC para el compuesto **8** a 400 MHz en CDCl₃.

7.9 Difracción de Rayos X del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOC}_6\text{H}_5m\text{-Cl})]$ (7).

Fue posible un estudio de cristales de buena calidad de **7** lo que hizo posible llevar a cabo un estudio por difracción de Rayos X de monocristal lo que permitió la caracterización estructural de este compuesto. En la figura 28 se muestra la representación ORTEP. Los ángulos principales, así como las distancias de enlace se encuentran reportados en las tablas 5 y 6.

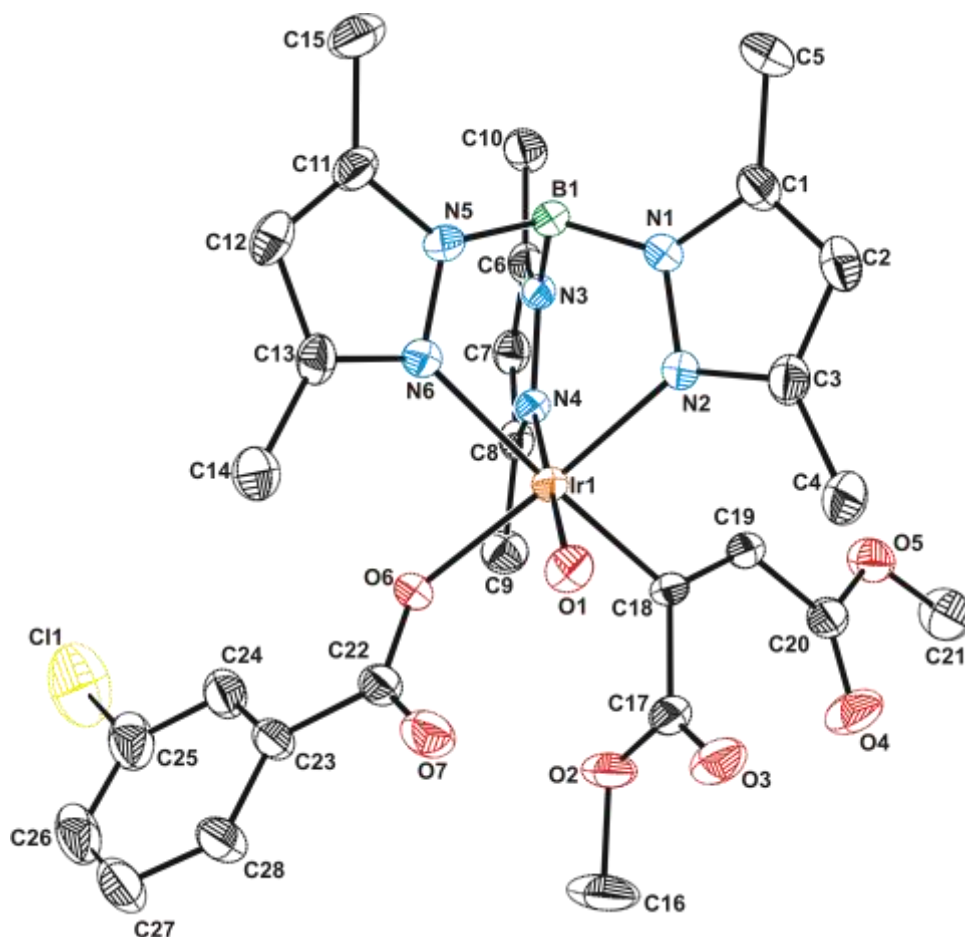


Figura 28.- Estructura de rayos X para el complejo **7** en su forma solvatada con pentano, representación ORTEP (elipsoides con 30% probabilidad). Los átomos de hidrógeno y la molécula de pentano han sido omitidos para mejor claridad.

Tabla 5. Datos cristalográficos para el compuesto **7**

Compuesto	7
Fórmula	C₂₈ H₃₅ O₇ Cl N₆ B Ir . C₅H₁₂
P.M (g/mol)	878.23
Color	Beige
Tamaño	0.90 x 0.58 x 0.63
Grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	12.6199 (10)
<i>b</i> , Å	19.0261 (13)
<i>c</i> , Å	16.7046.(16)
α , (°)	90
β , (°)	100.142(2)
γ , (°)	90
<i>V</i> , Å ³	3569.9(7)
<i>Z</i>	4
ρ_{calcd} , g cm ⁻³	1.549
λ (Mo K α), Å	0.71073
<i>M</i> , mm ⁻¹	4.0
Intervalo de 2θ (°)	3.34-37.36
<i>T</i> (K)	293(2)
Reflexiones colectadas	10625
Reflexiones unicas	2741 (<i>R</i> _{int} = 0.0894)
Datos/ Restricciones/ parámetros	419/0
<i>R</i> 1 ^{<i>a</i>} (<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²))	4.5
w <i>R</i> 2 ^{<i>b</i>} (todos los datos)	11.1
σ (todos los datos)	0.962

^{*a*} $R1(F) = \Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma||F_o|$. ^{*b*} $wR2(F^2) = \{\Sigma[w(F_o^2-F_c^2)^2]/\Sigma[(w(F_o^2)^2)]\}^{1/2}$. ^{*c*}GOF = *S* = $\{\Sigma[(F_o^2-F_c^2)^2]/(n-p)\}^{1/2}$, donde *n* es el número de reflexiones y *p* es el número de parámetros refinados.

Los experimentos de RMN indican que la estructura en estado sólido determinada es la que predomina también en solución del complejo 7. Se asume que el enlace π impide la libre rotación de los grupos alrededor del enlace doble, consecuentemente se determinaron las propiedades con el sistema de nomenclatura *E Z*. En este caso los grupos de mayor prioridad se encuentran de lados opuestos del enlace doble, por lo tanto el compuesto se asigna como isómero de configuración (*E*) (Figura 29).

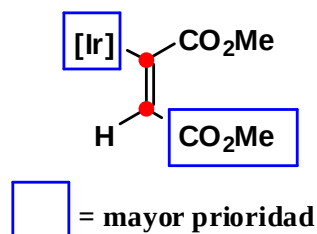


Figura 29.- Isomero (*E*)

Al igual que otros complejos de Tp^{Me_2} hexacoordinados, los ángulos N(2)-Ir(1)-N(4) 90.32(15) Å, N(2)-Ir(1)-N(6) 88.67(16) Å, N(4)-Ir(1)-N(6) 86.26(15) Å tienen valores próximos a un sistema octaédrico de 90 °, manifestándose una vez más la tendencia de esta familia de ligantes a imponer la coordinación octaédrica. Esto se debe al carácter duro del ligante tris(pirazolil)borato, Tp^{Me_2} , comparado con la naturaleza blanda de los ligantes ciclopentadienilos, Cp^{Me_2} , el cual favorece la conversión a estados de oxidación de Ir (III), esta tendencia es bien conocida y especialmente favorecida para configuraciones electrónicas d^6 de Ir (III). El enlace C(18)-C(19) 1.351(7) Å presentó un valor indicativo a un enlace doble. Los distancias de enlace de Ir(1)-C(18), Ir(1)-O(6) Å y Ir(1)-O(1) corresponden a 2.031 (5), 2.092(4) Å y 2.089(3) Å cuyos valores corresponden al tipo de enlaces simples.

Tabla 6. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para el complejo 7.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Ir(1)-N(6)	2.154(4)	C(22)-O(7)	124.1(7)
Ir(1)-N(2)	2.026(4)	C(18)-C(17)-O(2)	111.20(5)
Ir(1)-N(4)	2.025(4)	C(19)-C(20)-O(5)	110.40(5)
Ir(1)-O(1)	2.092(4)	N(2)-Ir(1)-N(4)	90.32(15)
Ir(1)-O(6)	2.089(3)	N(2)-Ir(1)-N(6)	88.67(16)
Ir(1)-C(18)	2.031 (5)	N(4)-Ir(1)-N(6)	86.26(15)
C(18)-C(19)	1.351(7)	N(6)-Ir(1)-O(6)	88.33(14)
C(22)-C(23)	1.512(7)	N(4)-Ir(1)-C(18)	90.64(17)
C(25)-Cl(1)	1.732(9)	N(2)-Ir(1)-C(18)	89.11(18)

Con base a los datos de ángulos de enlace obtenidos se puede deducir que el centro metálico prefiere una coordinación octaédrica, siendo ésta una característica que presentan los complejos con ligantes trispirazolilborato. Así mismo, se deduce que se trata de una molécula asimétrica cuyo estado de oxidación para el metal es de (III), por tanto es una especie estable de 18 electrones.

8. CONCLUSIONES

- Con base a los hechos experimentales podemos concluir que las reacciones del $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)$ con acetilendicarboxilato de dimetilo y ácidos carboxílicos lleva a la formación de complejos del tipo $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOR})$.
- El fragmento insaturado $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, generado *in situ*, en presencia de DMAD y ácidos carboxílicos de diversa naturaleza induce a una variedad de reacciones de activación de enlaces C=C y O-H, con la formación de especies de fórmula $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOR})$.
- Mediante estudios de difracción de Rayos X se observó que el complejo **7** presenta simetría octaédrica que cumple con la regla de los 18 e^- , en donde el estado de oxidación del iridio es de (III). Además se comprobó que sólo un equivalente del ácido carboxílico es incorporado al producto final.
- Con base al estudio de difracción de rayos X del complejo $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOC}_6\text{H}_5\text{o-Cl})]$ (**7**) se determinó que el fragmento olefínico de la parte alquenílica coordinada al iridio tiene una configuración (*E*).

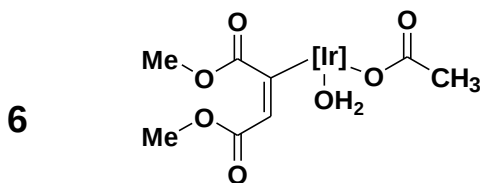
9. PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de IR se determinaron en un espectrómetro Perkin-Elmer system 2000 FT-IR en matriz de KBr y hatr. Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un espectrómetro modelo eclipse marca Jeol a 400 MHz para protón y 100 MHz para carbono-13, en CDCl_3 como disolvente y TMS (tetrametilsilano) como referencia interna.

La mayoría de las asignaciones de ^1H y de ^{13}C se basan en el análisis de experimentos mono y bidimensionales (experimentos de desacoplamiento $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -gated, HMQC y HMBC).

Todos los experimentos para la obtención de nuevos complejos de iridio, se realizaron bajo atmósfera de N_2 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 nitrógeno). Algunos de los disolventes y reactivos líquidos utilizados se secaron, destilaron y desgasificaron antes de usarse siguiendo procedimientos convencionales.

El estudio de difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker-Smart 6000 CCD a temperatura ambiente. El análisis elemental se llevó a cabo en un aparato Perkin Elmer Serie II CHNS/O 2400.



Síntesis del complejo de [Tp^{Me2}Ir(MeCO₂C=CHCO₂Me) (H₂O)(OCOCH₃)]

Se disuelven (50 mg; 0.091 mmol) del compuesto de Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂ en 3 mL de CH₂Cl₂, la suspensión se coloca en un baño de CO₂-acetona (-10 °C), a continuación se adicionan (11.2 µL; 0.091 mmol) de DMAD. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 10 minutos y posteriormente se adicionan (5.24 µL; 0.091 mmol) de ácido acético, se retira del baño frío y se deja en agitación 14 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se realiza un lavado con pentano, el sólido resultante se filtra y se seca a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de ¹H indica la presencia del complejo **6** con un rendimiento de 76.3 %. Se obtiene un sólido de color beige.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido beige.

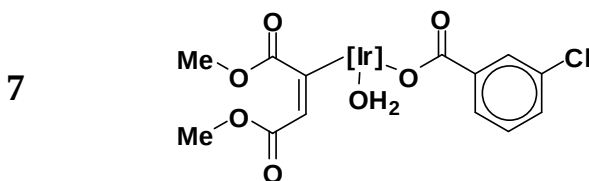
Peso Molecular: 709.2 g/mol

¹H NMR, (CDCl₃, 25 °C): δ 8.78 (H₂O), 5.86, 5.79, 5.73 (s, 1 H cada, CH_{pz}), 4.57 (s, 1 H, CH_{C=CH}), 3.60, 3.93 (s, 3 H cada, CH_{3OMe}), 2.43, 2.42, 2.38, 2.25, 2.21 2.17 (s, 3 H cada, CH_{3pz}), 1.99 (s, 3 H, CH_{3OAc}).

¹³C{¹H} NMR, (CDCl₃, 25 °C): δ 187.7 (CO_{COOIr}), 180.7, 163.7 (1 C cada, CO_{COOMe}), 152.4, 152.2, 144.4, 144.3, 144.2 (1:2:1:1:1, C_{qpz}), 151.3 (C_{qC=CHCOOMe}), 126.8 (¹J_{C-H} = 166.1 Hz, CH_{C=CH}), 11108.6, 108.4, 107.9, (1 C cada, ¹J_{C-H} = 175.3 Hz, CH_{pz}), 52.2, 51.0 (1 C cada, ¹J_{C-H} = 147.5 Hz CH_{3OMe}), 24.2 (1 C, ¹J_{C-H} = 128.4 Hz, CH_{3OAc}), 14.4, 12.9, 12.8, 12.7, 12.4 (6 C, 1:1:1:2:1, ¹J_{C-H} = 129.2 Hz, CH_{3pz}).

IR (KBr): ν = (H₂O); (CH₃); (BH); (CO) cm⁻¹.

Anal. Calculado C₂₃H₃₄BN₆O₇Ir (709.2): C, **38.9 %**; H, **4.8 %**; N, **11.8 %**.



Síntesis del complejo de [Tp^{Me2}Ir(MeCO₂C=CHCO₂Me)(H₂O)(OCOC₆H₅*m*-Cl)]

Se disuelven (50 mg; 0.091 mmol) del compuesto de Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂ en 3 mL de CH₂Cl₂, la suspensión se coloca en un baño de CO₂-acetona (-10 °C), a continuación se adicionan (11.2 µL; 0.091 mmol) de DMAD. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 10 minutos y posteriormente se adicionan (14.4 mg; 0.091 mmol) de ácido *m*-cloro benzoico, se retira del baño frío y se deja en agitación 14 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se realiza un lavado con pentano, el sólido resultante se filtra y se seca a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de ¹H indica la presencia del complejo **7** con un rendimiento de 68 %. Se obtiene un sólido de color beige.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido beige.

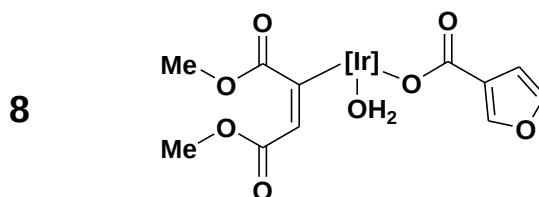
Peso Molecular: 806.2 g/mol

¹H NMR (CDCl₃): δ 8.83 (s ancho, 2H, H₂O); 7.82 (t, 1H, *J*_{HH} = 1.7 Hz, H₉); 7.74 (td, 1H, *J*_{HH} = 8.1, 1.5 Hz, H₁₃); 7.32 (ddd, 1H, *J*_{HH} = 8.1, 2.2, 1.1 Hz, H₁₁); 7.18 (t, 1H, *J*_{HH} = 8.1 Hz, H₁₂); 5.79, 5.76, 5.67 (3s, 1H cada, 3CH_{pz}); 4.53 (s, 1H, H₄); 3.64 (s, 3H, Me₁); 3.51 (s, 3H, Me₆); 2.41, 2.37, 2.33, 2.19, 2.15, 2.09 (6s, 3H cada, 6CH_{3pz}).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 179.7 (C₂), 179.3 (C₇), 162.4 (C₅), 150.6 (C₃), 151.0, 150.3, 150.2, 144.3, 143.2, 143.1 (6C_{qpz}), 134.9 (C₈); 132.9 (C₁₀), 130.5 (C₁₁); 128.3 (C₉); 128.1 (C₁₂); 126.3 (C₁₃); 125.8 (C₄); 107.4, 107.2, 106.7, (3CH_{pz}); 51.1 (Me₁); 49.8 (Me₆); 13.6, 12.4, 11.7, 11.3 (6Me_{pz}).

IR (KBr): ν = 3384.5 (H₂O); 2919.6 (CH₃); 2533.7 (BH); 1713.9 (CO) cm⁻¹.

Anal. Calculado: C₂₈H₃₅BClN₆O₇Ir (**806.2**): C, **41.6** %; H, **4.3** %; N, **10.4**%.



Síntesis del complejo de [Tp^{Me2}Ir(MeCO₂C=CHCO₂Me) (H₂O)(OCO(-3)C₄H₃O)]

Se disuelven (50 mg; 0.091 mmol) del compuesto de Tp^{Me2}Ir(C₂H₄)₂ en 3 mL de CH₂Cl₂, la suspensión se coloca en un baño de CO₂-acetona (-10 °C), a continuación se adicionan (11.2 µL; 0.091 mmol) de DMAD. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 10 minutos y posteriormente se adicionan (10.26 mg; 0.096 mmol) del ácido 3-furoico, se retira del baño frío y se deja en agitación 14 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se realiza un lavado con pentano, el sólido resultante se filtra y se seca a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de ¹H indica la presencia del complejo **8** con un rendimiento de 68 %. Se obtiene un sólido de color beige.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido beige.

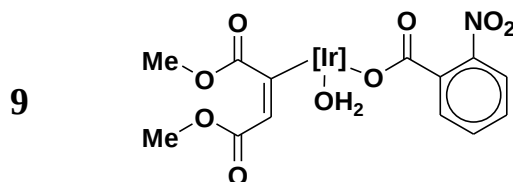
Peso Molecular: 761.2 g/mol

¹H NMR, (CDCl₃, 25 °C): δ 8.49 (H₂O), 7.83, 7.32, 6.62 (s, 1 H each, CH_{fur}), 5.85, 5.83, 5.74 (s, 1 H each, CH_{pz}), 4.59 (s, 1 H, CH_{C=CH}), 3.75, 3.58 (s, 3 H each, CH_{3OMe}), 2.46, 2.43, 2.40, 2.27, 2.23, 2.21 (s, 3 H each, CH_{3pz}).

¹³C{¹H} NMR, (CDCl₃, 25 °C): δ 178.6(CO_{COOIr}), 180.7, 163.4 (1 C each, CO_{COOMe}), 152.0 (C_{qC=CHCOOMe}), 152.0, 151.3, 151.2, 144.3, 144.2, 144.1 (1 C each, C_{qpz}), 123.1 (C_{qfur}), 110.0, 142.9, 146.4 (1 C each, ¹J_{C-H} = 178.4, 204.1, 205.2 Hz, CH_{fur}), 126.6 (¹J_{C-H} = 166.0 Hz CH_{C=CH}), 108.3, 108.2, 107.7 (1 C each, ¹J_{C-H} = 173.6 Hz, CH_{pz}), 52.1, 51.0 (1 C each, ¹J_{C-H} = 146.8 Hz, CH_{3OMe}), 14.4, 13.4, 12.7, 12.6, 12.3 (6 C each, 1:1:2:1:1, ¹J_{C-H} = 129.1 Hz CH_{3pz}).

IR (KBr): ν = 3406.9 (H₂O); 2947.8 (CH₃); 2532.9 (BH); 1711.6 (CO) cm⁻¹.

Anal. Calcd for C₂₆H₃₄BN₆O₈Ir (761.2): C, 40.9%; H, 4.4 %; N, 11.0



Síntesis del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOC}_6\text{H}_5(o\text{-NO}_2))]$

Se disuelven (50 mg; 0.091 mmol) del compuesto de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en 3 mL de CH_2Cl_2 , la suspensión se coloca en un baño de CO_2 -acetona ($-10\text{ }^\circ\text{C}$), a continuación se adicionan (11.2 μL ; 0.091 mmol) de DMAD. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 10 minutos y posteriormente se adicionan (15.3 mg; 0.091 mmol) de ácido *o*-nitro benzoico, se retira del baño frío y se deja en agitación 14 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se realiza un lavado con pentano, el sólido resultante se filtra y se seca a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de ^1H indica la presencia del complejo **9** con un rendimiento del 88.2 %. Se obtiene un sólido de color beige.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido beige.

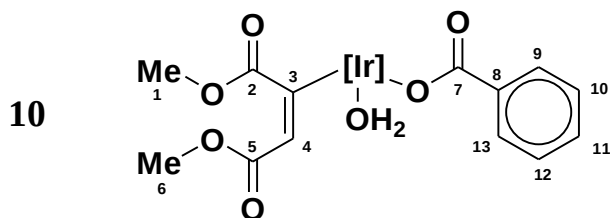
Peso Molecular: 816.2 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): δ 8.42 (s ancho, 2H, H_2O); 7.93, 7.50 (m, 4H, H10-H13); 5.88, 5.82, 5.74 (3s, 1H cada, CH_{Pz}); 4.57 (s, 1H, H4); 3.80 (s, 3H, Me1); 3.59 (s, 3H, Me6); 2.46, 2.44, 2.40, 2.32, 2.19, 2.18 (6s, 3H cada, 6 Me_{Pz}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 180.8 (C2); 177.9 (C7); 163.6 (C5); 151.0 (C3); 150.3 (C9); 152.2, 152.0, 151.4, 144.6, 144.4, 144.3 (6 C_{qPz}); 131.5, 131.2, 131.0, 123.0 (C10-C13); 128.7 (C8); 127.5 (C4); 108.6, 108.3, 107.9 (3 CH_{Pz}); 52.7 (Me1); 51.2 (Me6); 15.0, 13.6, 13.2, 13.0, 12.9, 12.6 (6 Me_{Pz}).

IR (KBr): ν = 3354.2 (H_2O); 2920.8 (CH_3); 2533.2 (BH); 1712.2 (CO) cm^{-1} .

Anal. Calculado: $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{O}_9\text{Ir}$ (816.2): C, 41.1 %; H, 4.2 %; N, 12.0%.



Síntesis del complejo de $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{MeCO}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{Me})\cdot(\text{H}_2\text{O})(\text{OCOC}_6\text{H}_5)]$

Se disuelven (300 mg; 0.547 mmol) del compuesto de $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ en 3 mL de CH_2Cl_2 , la suspensión se coloca en un baño de CO_2 -acetona ($-10\text{ }^\circ\text{C}$), a continuación se adicionan (67.8 μL ; 0.547 mmol) de DMAD. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 10 minutos y posteriormente se adicionan (111.0 mg; 0.912 mmol) de ácido benzoico, se retira del baño frío y se deja en agitación 14 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se evapora el disolvente a presión reducida y se realiza un lavado con pentano, el sólido resultante se filtra y se seca a vacío, el análisis del crudo de reacción mediante RMN de ^1H indica la presencia del complejo **10** con un rendimiento del 89.6 %. Se obtiene un sólido de color beige.

Datos espectroscópicos y analíticos:

Sólido beige.

Peso Molecular: 771.2 g/mol

^1H NMR (CDCl_3): δ 9.12 (s ancho, 2H, H_2O), 7.93 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, H9, H13); 7.43 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.40\text{ Hz}$, H11); 7.33 (t, 2 H, $J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$, H10, H12); 5.86, 5.83, 5.75 (3s, 1H cada, CH_{Pz}); 4.62 (s, 1H, H4); 3.72 (s, 3H, Me1); 3.59 (s, 3H, Me6); 2.48, 2.45, 2.40, 2.27, 2.24, 2.19 (6s, 3H cada, 6Me $_{\text{Pz}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 181.9 (C7); 180.8 (C2); 163.4 (C5); 152.1 (C3); 152.1, 151.3, 151.2, 144.3, 144.1, 144.0 (6C $_{\text{QpZ}}$); 134.1 (C8); 131.5 (C11); 129.3 (C9, C13); 127.8 (C10, C12); 126.7 (C4); 108.4, 108.2, 107.7, (3C $_{\text{HPz}}$); 52.1 (Me1); 50.9 (Me6); 14.6, 13.5, 12.7, 12.3 (6Me $_{\text{Pz}}$).

IR (KBr): $\nu = 3425.2$ (H_2O); 2944.7 (CH_3); 2531.2 (BH); 1693.8 (CO) cm^{-1} .

Anal. Calculado: $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{BN}_6\text{O}_7\text{Ir}$ (771.2): C, 43.5% ; H, 4.6 %; N, 10.8 %.

Anexos

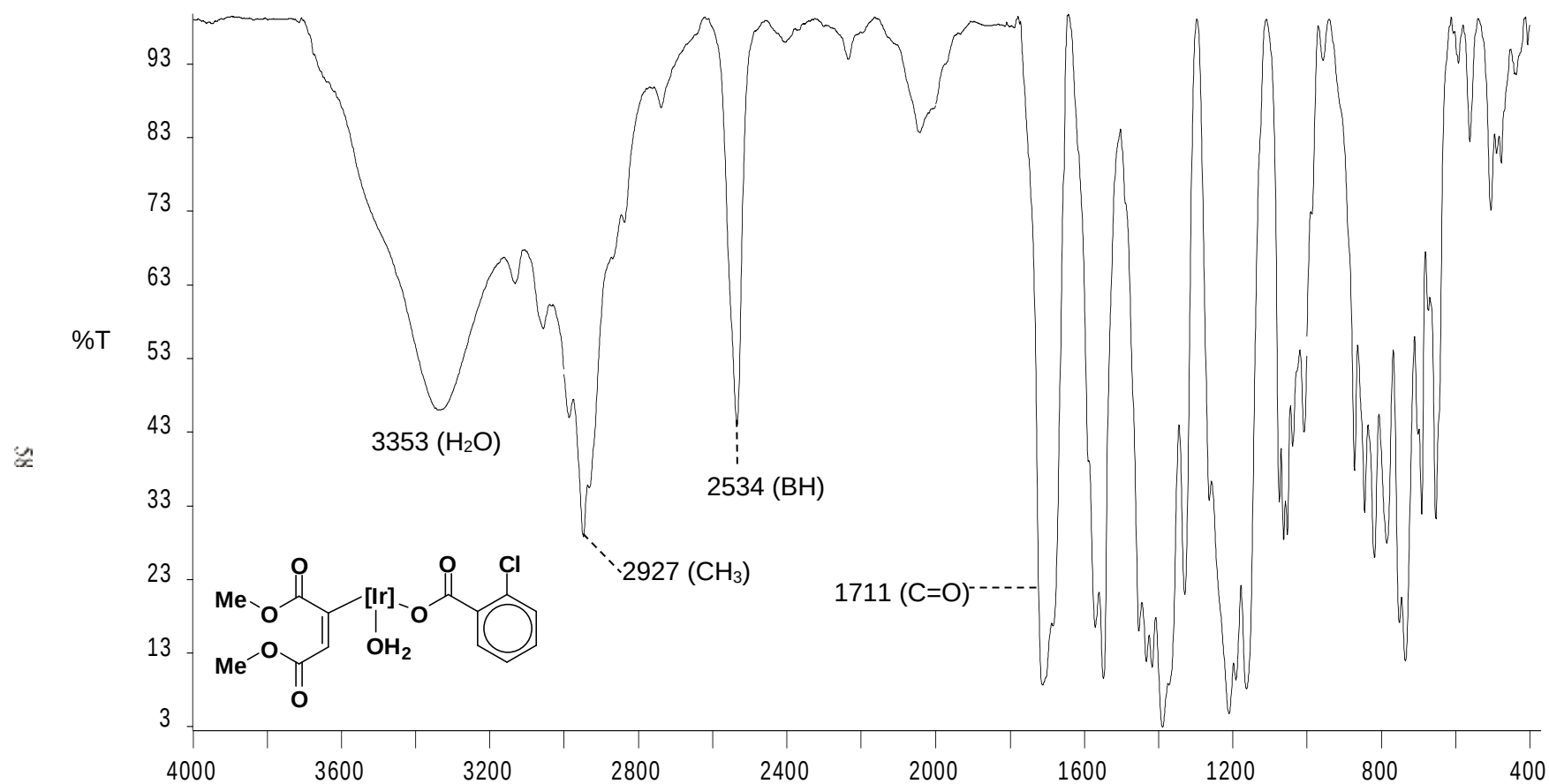


Figura 30.- Espectro de IR para el complejo 7

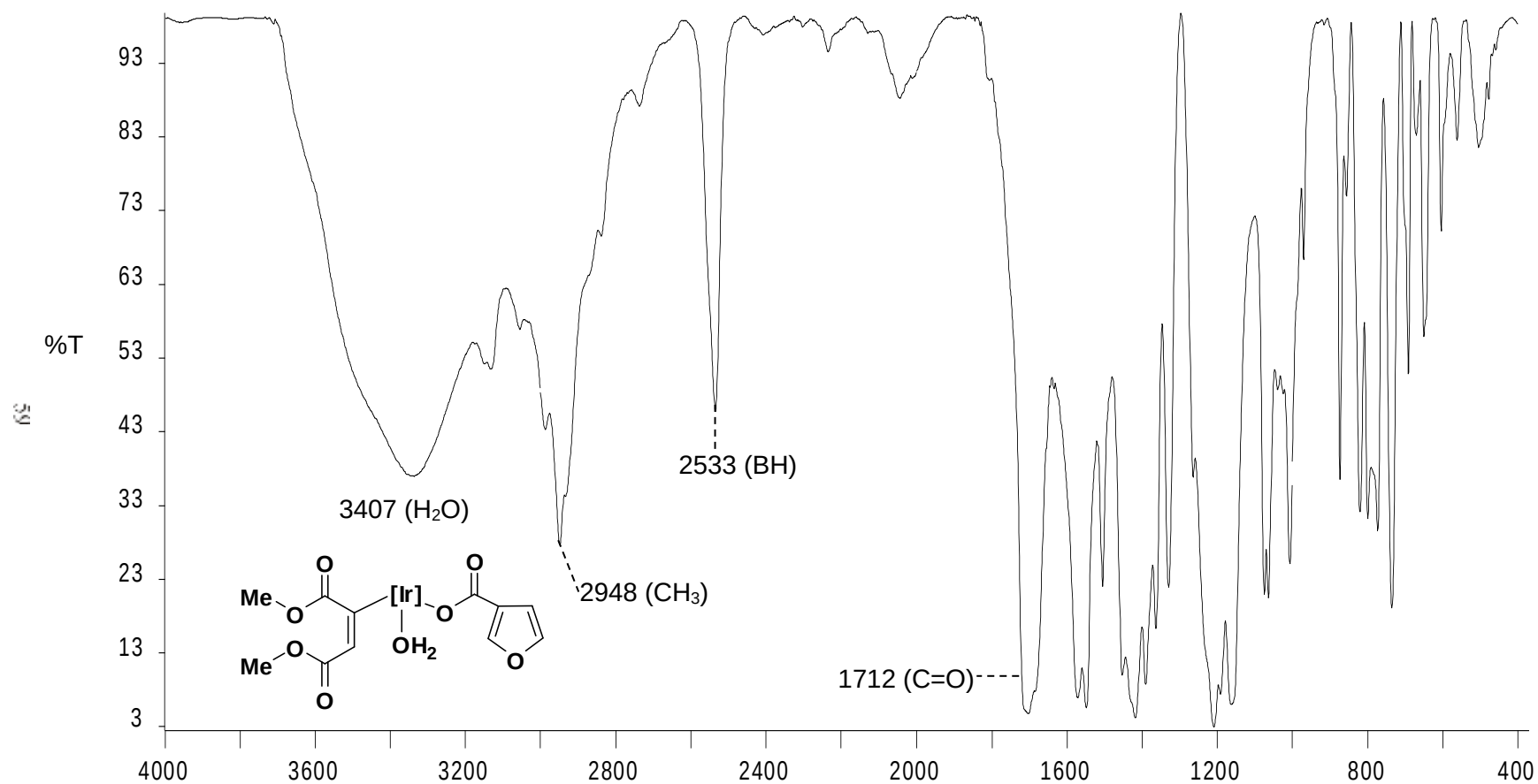


Figura 31.- Espectro de IR para el complejo **8**.

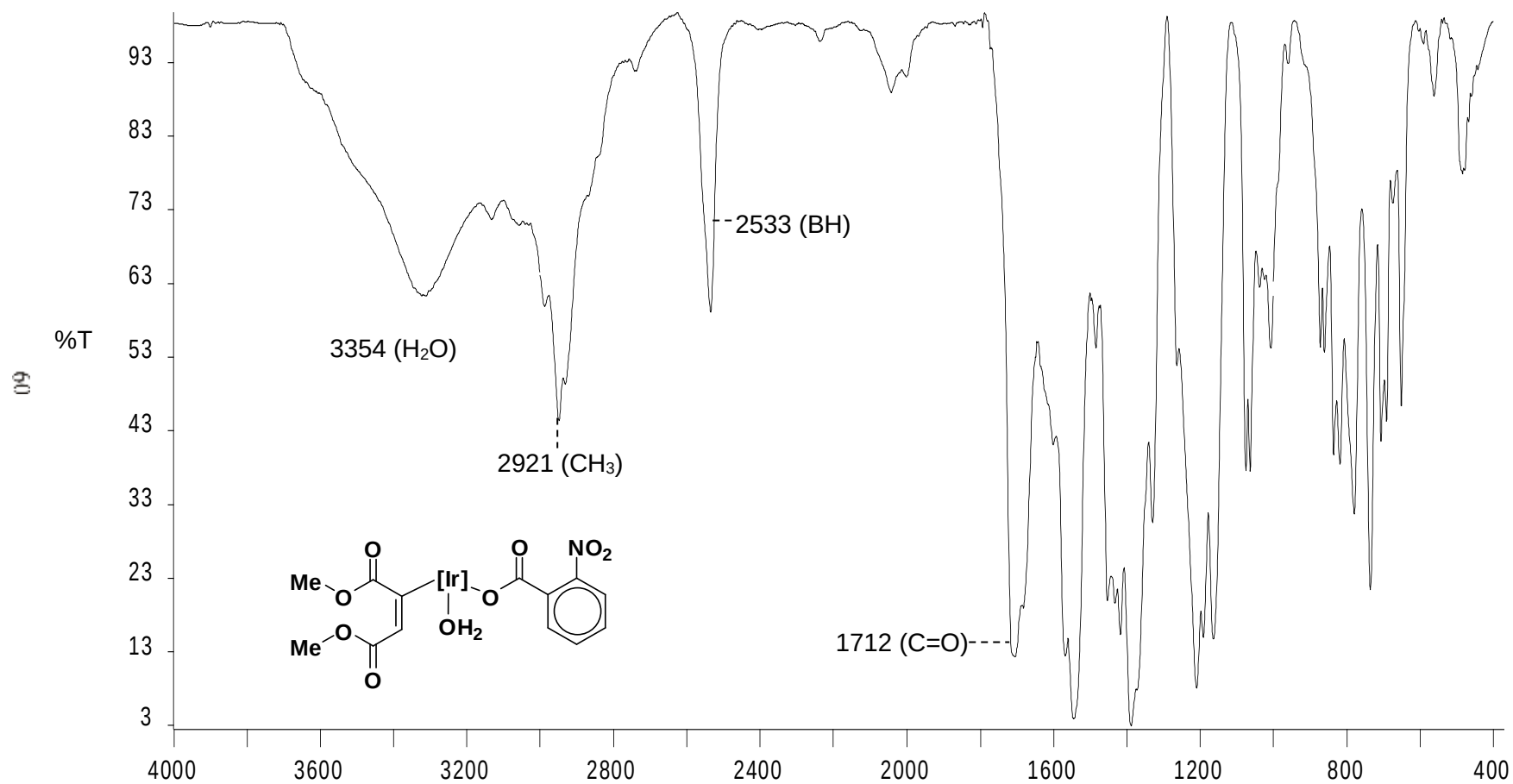


Figura 32.- Espectro de IR para el complejo **9**.

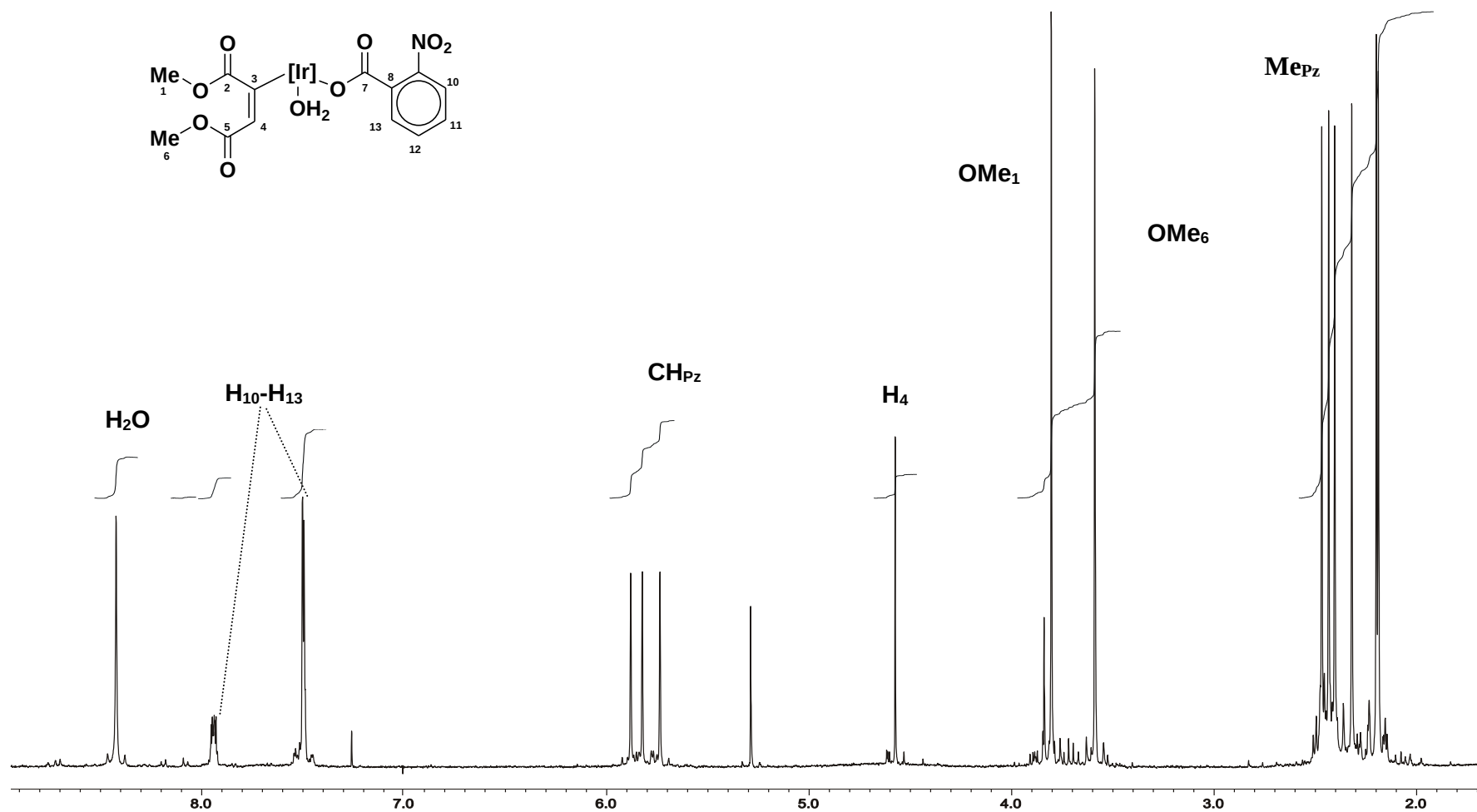


Figura 33.- Espectro de RMN de ^1H para el complejo **9** a 400 MHz en CDCl_3 .

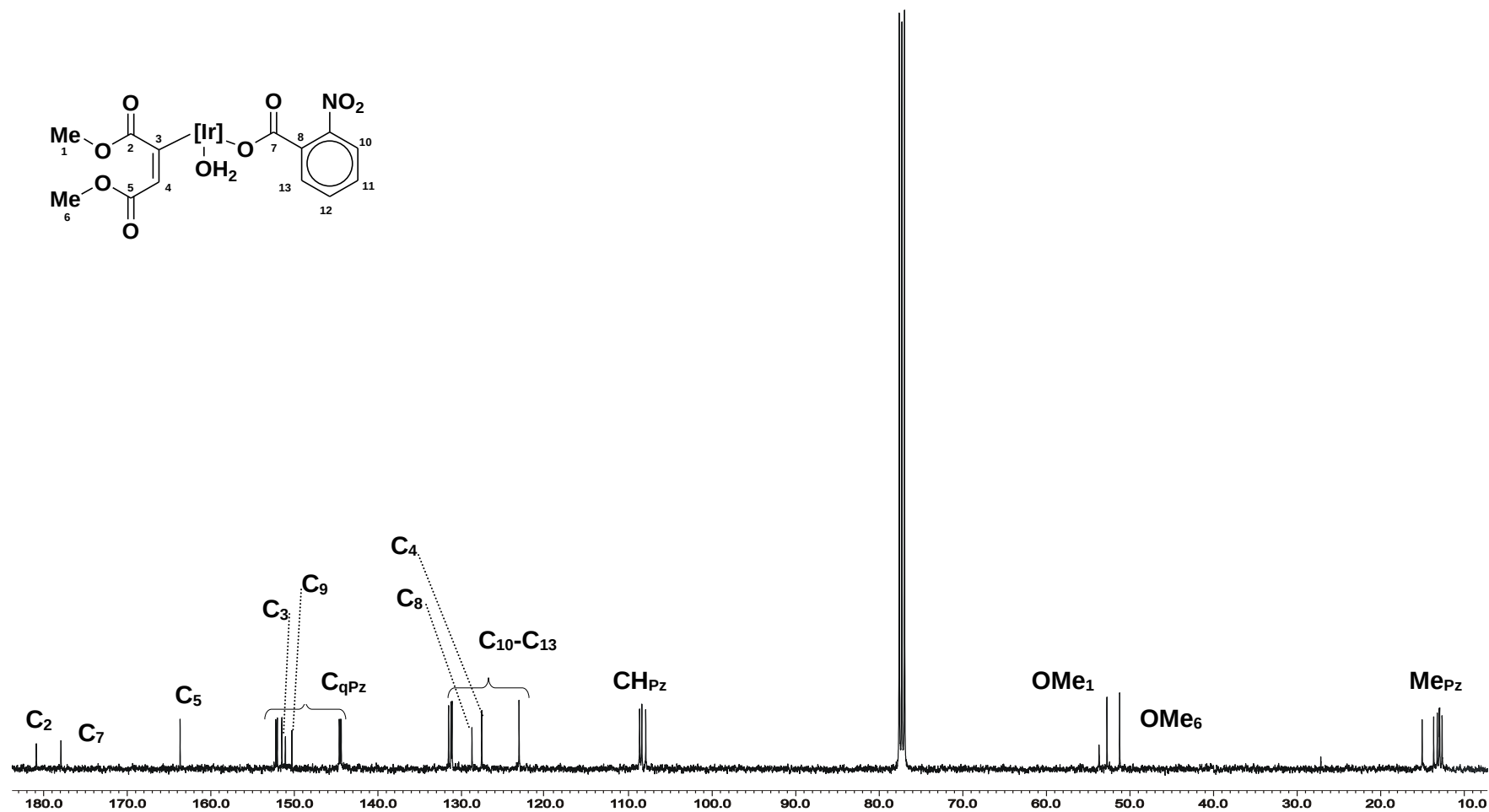


Figura 34.- Espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **9** a 400 MHz en CDCl_3 .

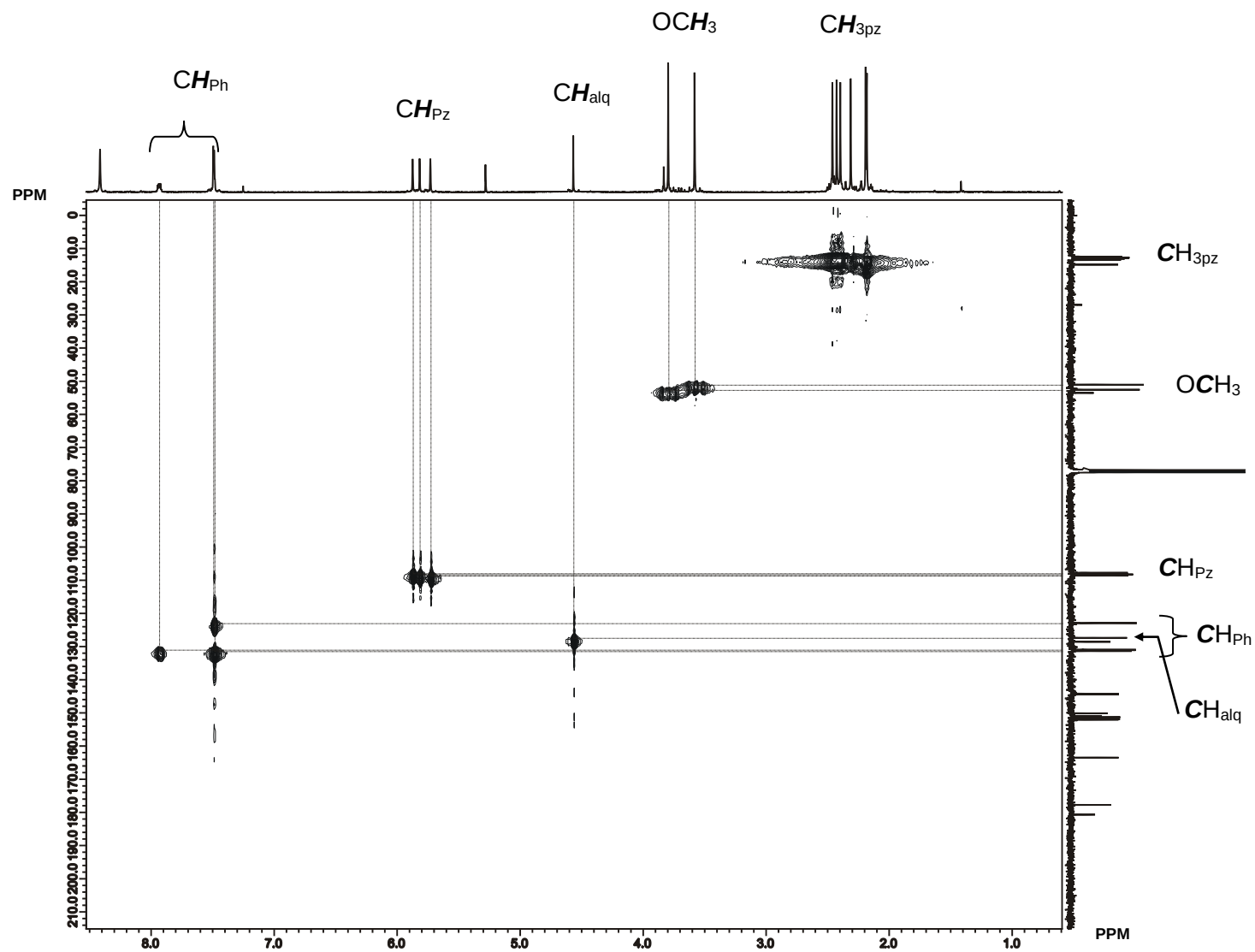


Figura 35.- Diagrama de correlación HMQC para **9** a 400 MHz en CDCl_3 .

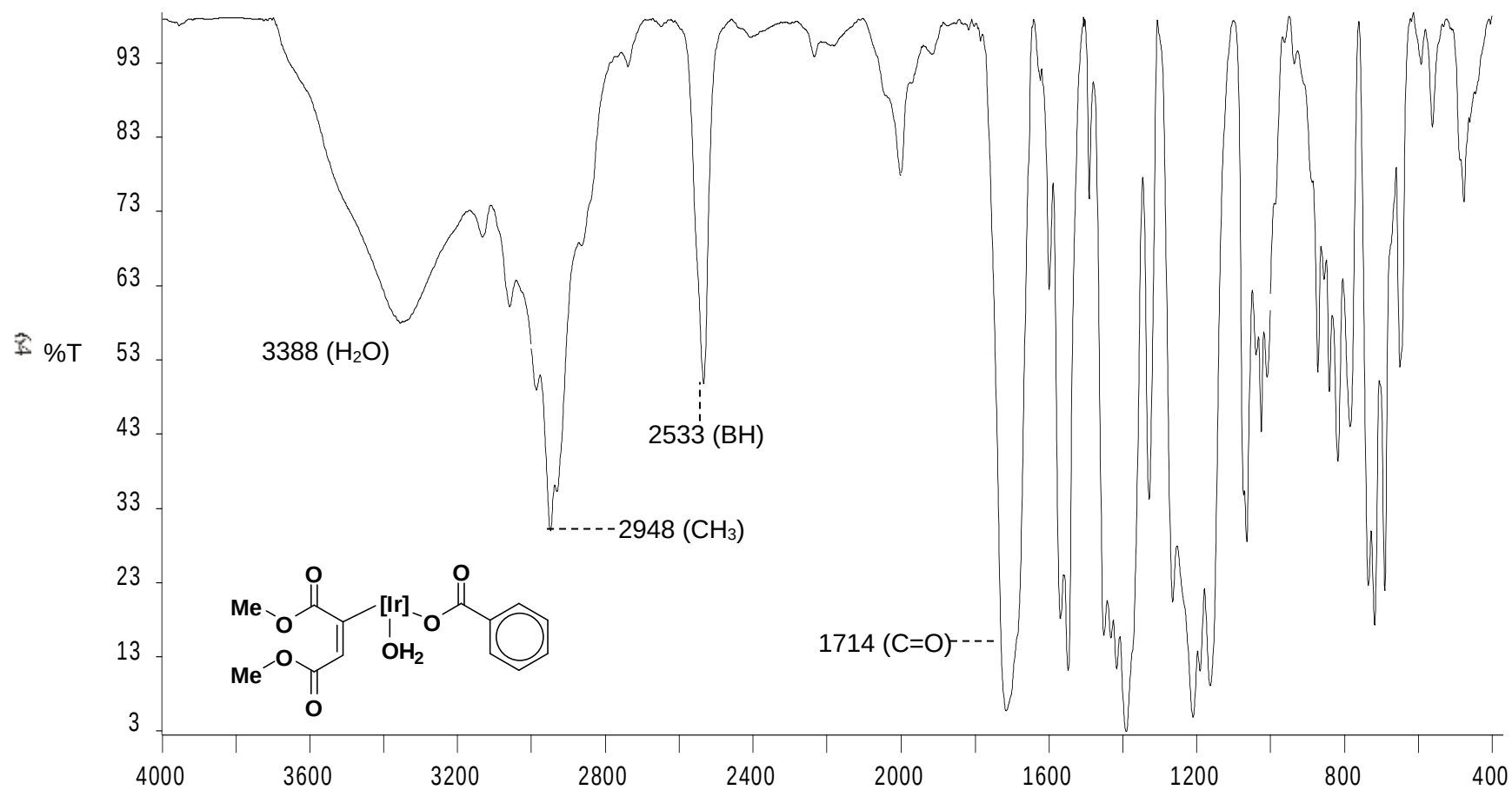


Figura 36.- Espectro de IR para el complejo **10**.

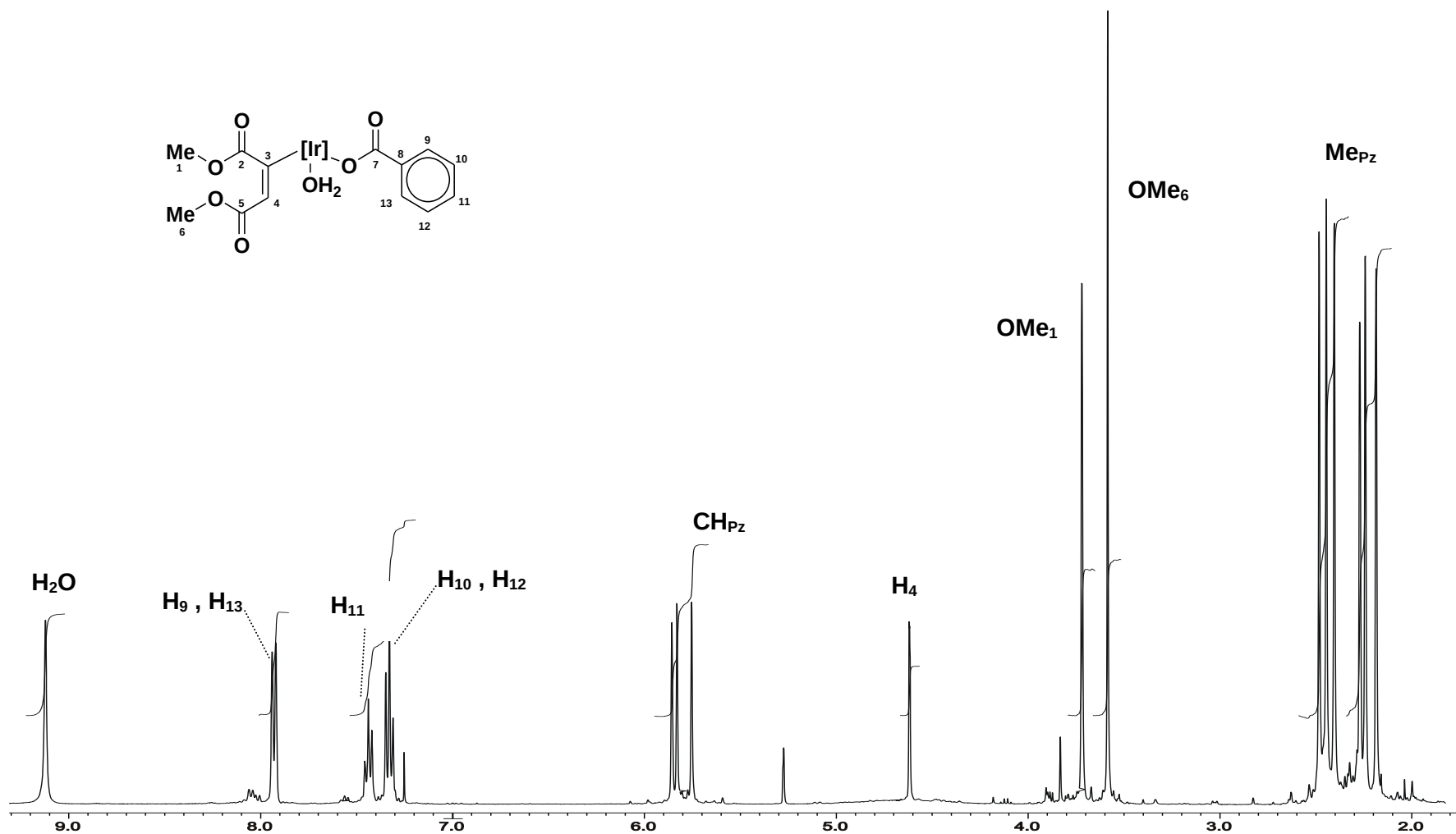


Figura 37.- Espectro de RMN de ^1H para el complejo **10** a 400 MHz en CDCl_3 .

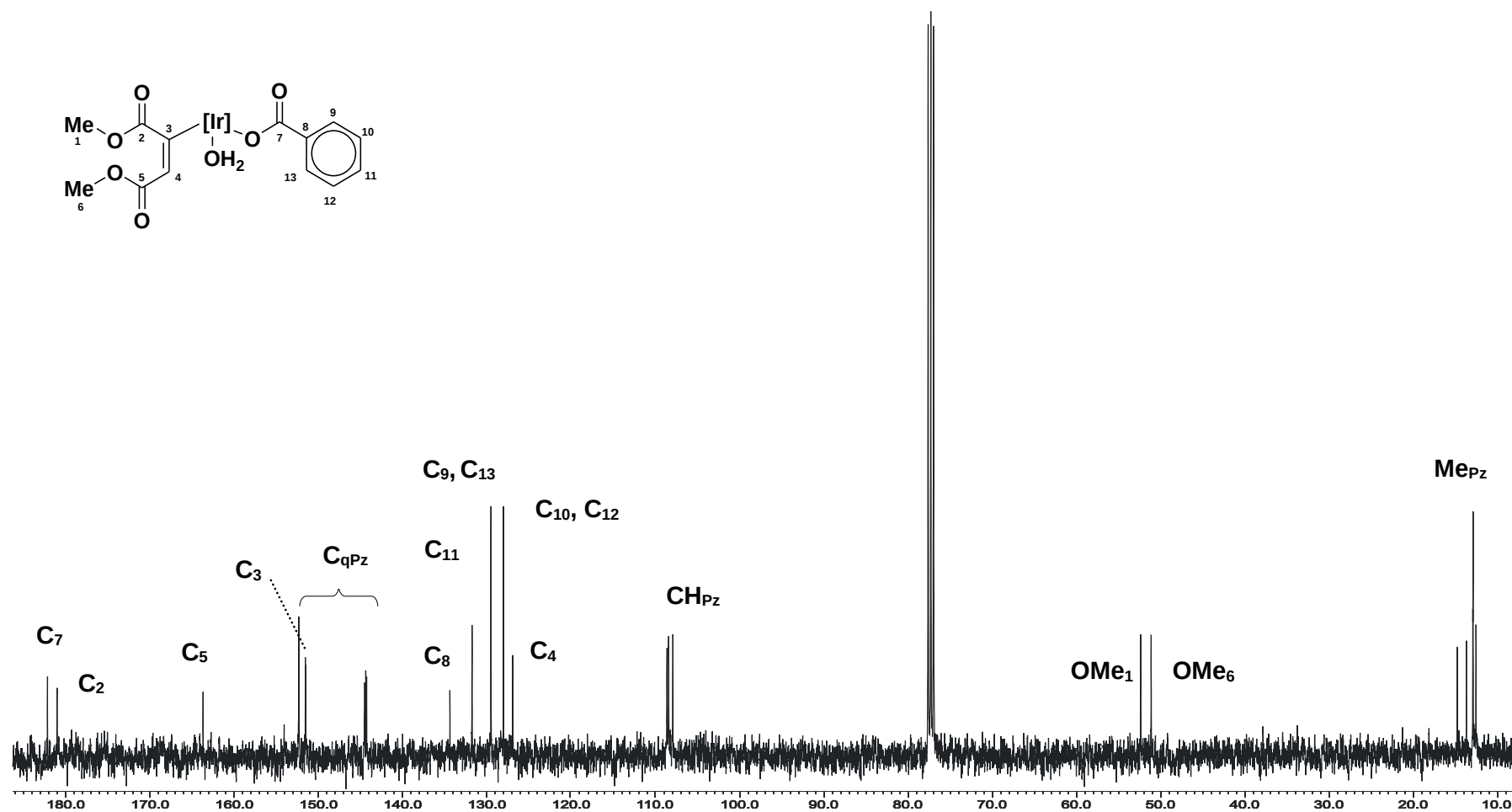


Figura 38.- Espectro de RMN de ^{13}C para el complejo **10** a 400 MHz en $CDCl_3$.

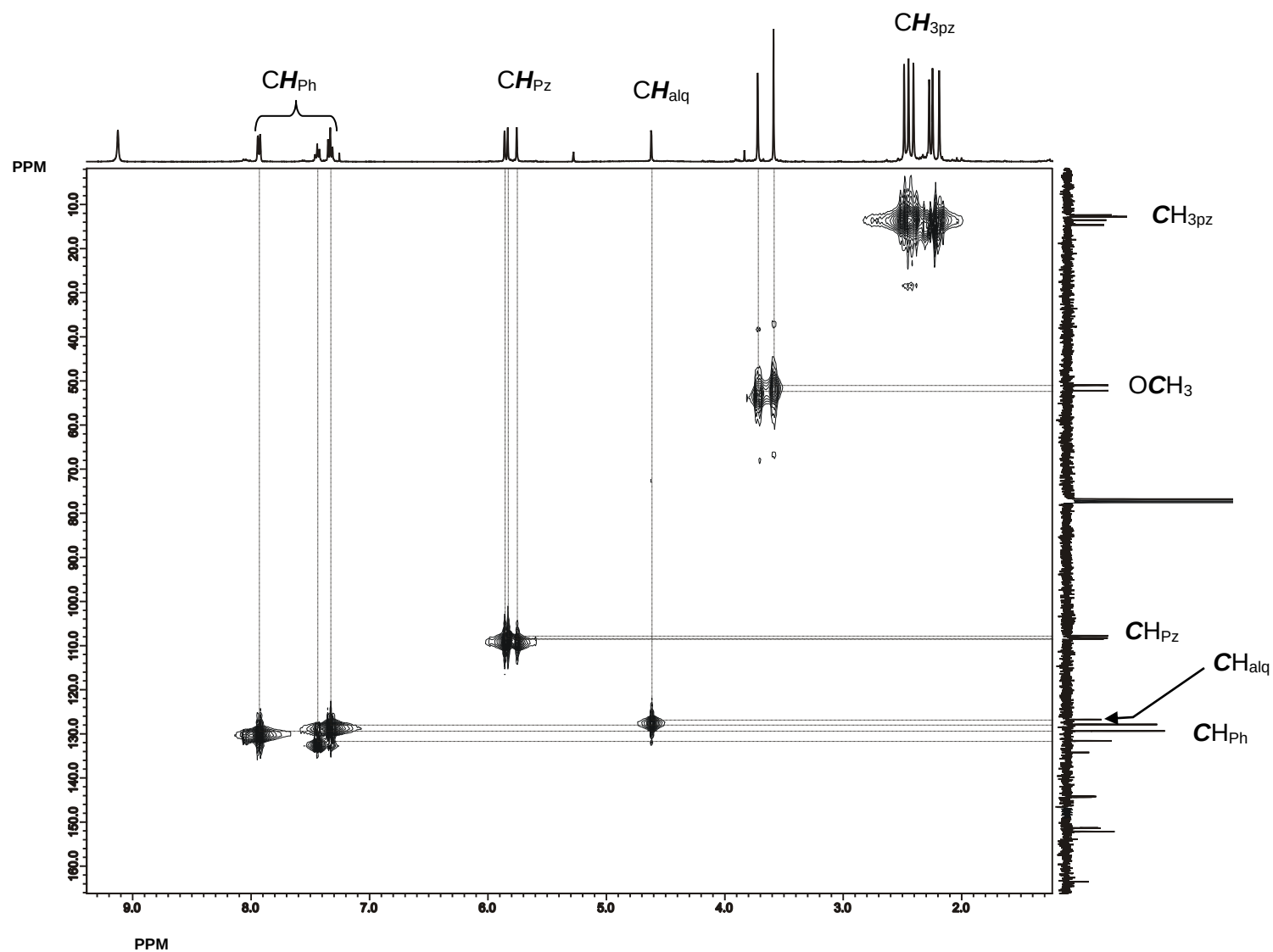


Figura 39.- Diagrama de correlación HMQC para **10** a 400 MHz en CDCl_3 .

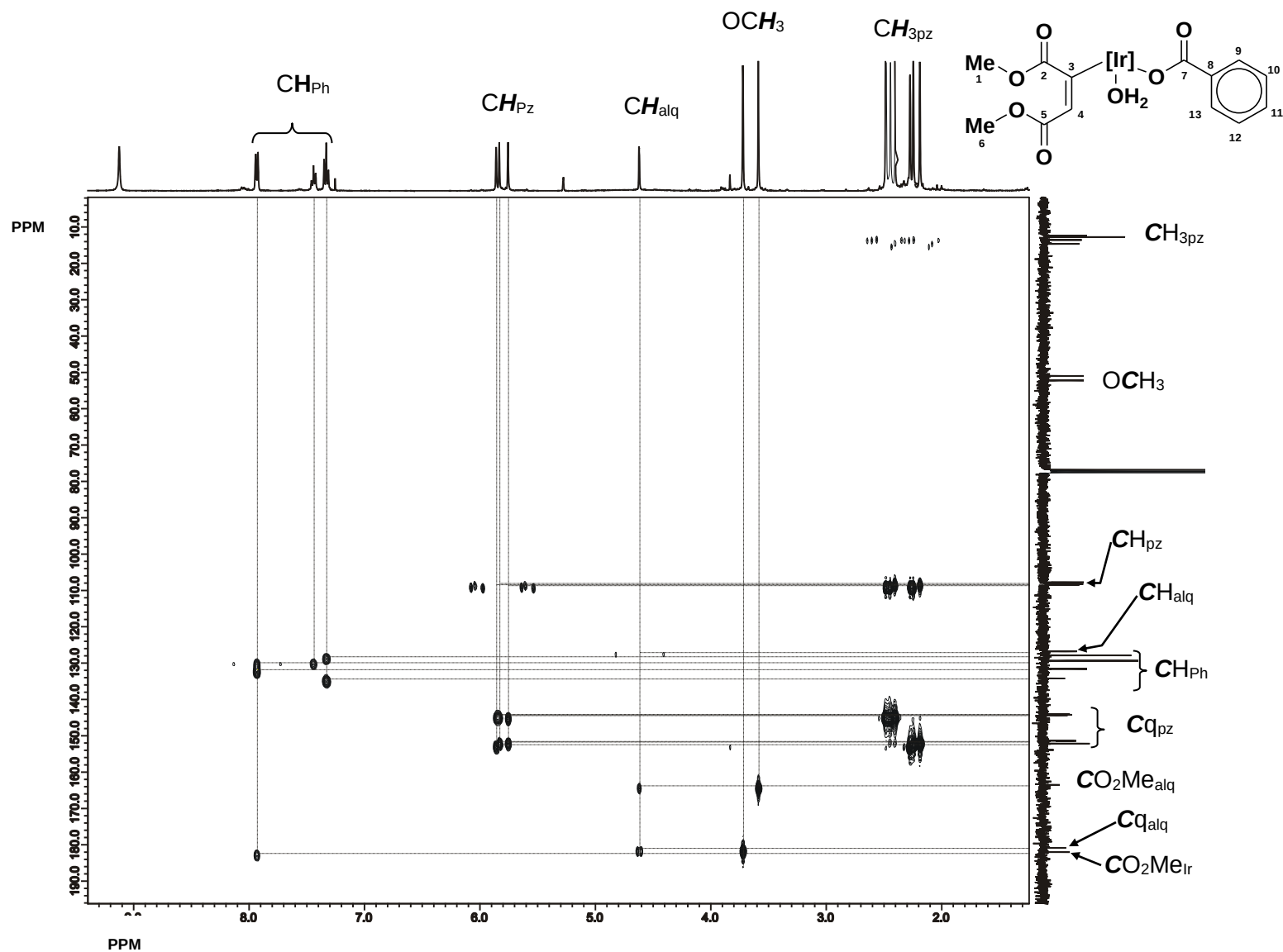


Figura 40.- Diagrama de correlación HMBC para **10** a 400 MHz en CDCl_3 .

Tabla 7. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos ($\text{\AA} \times 10^3$) para el compuesto 7.

	x	y	z	U(eq)
C (1)	11452 (5)	- 65 (3)	2809 (3)	48 (1)
C (2)	10974 (5)	- 440 (3)	3300 (4)	58 (2)
C (3)	9908 (5)	- 156 (3)	3161 (4)	48 (1)
C (4)	9074 (5)	- 382 (3)	3575 (4)	63 (2)
C (5)	12613 (5)	- 136 (3)	2761 (5)	65 (2)
C (6)	9700 (5)	940 (3)	120 (4)	43 (1)
C (7)	8592 (5)	971 (3)	- 380 (3)	45 (1)
C (8)	7952 (5)	1023 (2)	154 (3)	39 (1)
C (9)	6705 (5)	1080 (3)	- 95 (4)	54 (1)
C (10)	10730 (5)	893 (3)	- 125 (4)	54 (2)
C (11)	11491 (4)	2283 (3)	2427 (3)	45 (1)
C (12)	11013 (5)	2801 (3)	2749 (4)	52 (1)
C (13)	9951 (5)	2557 (3)	2725 (3)	43 (1)
C (14)	9106 (5)	2934 (3)	3000 (4)	57 (2)
C (15)	12619 (5)	2250 (4)	2308 (5)	67 (2)
C (16)	4468 (6)	746 (5)	1723 (6)	102 (3)
C (17)	6348 (5)	377 (3)	2106 (4)	46 (1)
C (18)	7356 (4)	319 (3)	1827 (3)	36 (1)
C (19)	7464 (4)	- 261 (3)	1395 (3)	42 (1)
C (20)	6659 (5)	- 849 (3)	1158 (4)	46 (1)
C (21)	6173 (6)	-1873 (3)	318 (5)	79 (2)
C (22)	6687 (4)	2149 (3)	2050 (4)	46 (1)
C (23)	5963 (4)	2768 (3)	1619 (4)	49 (1)
C (24)	5927 (5)	3011 (3)	832 (4)	59 (2)
C (25)	5294 (6)	3595 (4)	489 (5)	76 (2)
C (26)	4708 (6)	3948 (4)	928 (7)	87 (3)
C (27)	4731 (6)	3705 (4)	1700 (7)	84 (2)
C (28)	5343 (5)	3119 (3)	2056 (5)	67 (2)
C (29)	8458 (7)	2093 (4)	5093 (5)	80 (2)
C (30)	9702 (7)	2153 (4)	5311 (4)	74 (2)
C (31)	10075 (4)	1736 (2)	4767 (3)	30 (1)
C (32)	11206 (7)	1802 (4)	4923 (5)	86 (2)
C (33)	11652 (7)	1277 (4)	4463 (5)	84 (2)
N (1)	10708 (3)	434 (2)	2381 (3)	39 (1)
N (2)	9747 (3)	380 (2)	2596 (3)	38 (1)
N (3)	9763 (3)	979 (2)	948 (2)	33 (1)
N (4)	8672 (3)	1031 (2)	965 (2)	32 (1)
N (5)	10743 (3)	1737 (2)	2210 (3)	38 (1)
N (6)	9799 (3)	1904 (2)	2398 (3)	37 (1)
O (1)	8404 (4)	1189 (2)	3346 (2)	43 (1)
O (2)	5469 (3)	659 (2)	1495 (3)	64 (1)
O (3)	6352 (4)	222 (2)	2807 (3)	62 (1)
O (4)	5886 (4)	-956 (2)	1411 (3)	72 (1)
O (5)	6906 (4)	- 1283 (2)	611 (3)	61 (1)
O (6)	7307 (3)	1894 (2)	1653 (2)	40 (1)
O (7)	6657 (4)	1947 (2)	2747 (3)	62 (1)
Cl (1)	5270 (3)	3899 (1)	- 496 (2)	138 (1)
Ir (1)	8514 (1)	1106 (1)	2128 (1)	31 (1)
B (1)	10787 (5)	1023 (3)	1782 (4)	37 (1)

Tabla 8. Distancias de enlace (Å) para el compuesto 7.

C (1) – N (1)	1.353 (6)
C (1) – C (2)	1.374 (8)
C (1) – C (5)	1.500 (8)
C (2) – C (3)	1.393 (8)
C (3) – N (2)	1.356 (6)
C (3) – C (4)	1.507 (8)
C (6) – C (7)	1.361 (8)
C (6) – N (3)	1.361 (6)
C (6) – C (10)	1.494 (7)
C (7) – C (8)	1.397 (7)
C (8) – N (4)	1.347 (6)
C (8) – C (9)	1.487 (8)
C (11) – C (12)	1.360 (8)
C (11) – N (5)	1.366 (6)
C (11) – C (15)	1.504 (8)
C (12) – C (13)	1.406 (8)
C (13) – N (6)	1.343 (6)
C (13) – C (14)	1.487 (7)
C (16) – O (2)	1.449 (7)
C (17) – O (3)	1.206 (6)
C (17) – O (2)	1.334 (7)
C (17) – C (18)	1.502 (7)
C (18) – C (19)	1.351 (7)
C (18) – Ir (1)	2.031 (5)
C (19) – C (20)	1.471 (7)
C (20) – O (4)	1.206 (7)
C (20) – O (5)	1.345 (7)
C (21) – O (5)	1.430 (7)
C (22) – O (7)	1.241 (7)
C (22) – O (6)	1.282 (6)
C (22) – C (23)	1.512 (7)
C (23) – C (24)	1.380 (9)
C (23) – C (28)	1.409 (8)
C (24) – C (25)	1.373 (9)
C (25) – C (26)	1.382 (12)
C (25) – Cl (1)	1.732 (9)
C (26) – C (27)	1.361 (12)
C (27) – C (28)	1.371 (10)
C (29) – C (30)	1.489 (10)
C (30) – C (31)	1.405 (8)
C (31) – C (32)	1.365 (9)
C (32) – C (33)	1.484 (10)
N (1) – N (2)	1.382 (5)
N (1) – B (1)	1.528 (7)
N (2) – Ir (1)	2.026 (4)
N (3) – N (4)	1.390 (5)
N (3) – B (1)	1.542 (7)
N (4) – Ir (1)	2.025 (4)
N (5) – N (6)	1.370 (5)
N (5) – B (1)	1.545 (7)
N (6) – Ir (1)	2.154 (4)
O (1) – Ir (1)	2.092 (4)
O (6) – Ir (1)	2.089 (3)

Tabla 9. Ángulos (°) para el compuesto 7.

N (1) – C (1) – C (2)	108.1 (5)
N (1) – C (1) – C (5)	123.2 (5)
C (2) – C (1) – C (5)	128.6 (5)
C (1) – C (2) – C (3)	107.3 (5)
N (2) – C (3) – C (2)	108.2 (5)
N (2) – C (3) – C (4)	125.0 (5)
C (2) – C (3) – C (4)	126.8 (5)
C (7) – C (6) – N (3)	108.0 (5)
C (7) – C (6) – C (10)	130.0 (5)
N (3) – C (6) – C (10)	122.0 (5)
C (6) – C (7) – C (8)	108.0 (5)
N (4) – C (8) – C (7)	107.8 (5)
N (4) – C (8) – C (9)	124.3 (5)
C (7) – C (8) – C (9)	127.9 (5)
C (12) – C (11) – N (5)	107.1 (5)
C (12) – C (11) – C (15)	130.6 (5)
N (5) – C (11) – C (15)	122.2 (5)
C (11) – C (12) – C (13)	107.4 (5)
N (6) – C (13) – C (12)	108.5 (5)
N (6) – C (13) – C (14)	123.8 (5)
N (12) – C (13) – C (14)	127.7 (5)
O (3) – C (17) – O (2)	124.5 (5)
O (3) – C (17) – C (18)	124.2 (5)
O (2) – C (17) – C (18)	111.2 (5)
C (19) – C (18) – C (17)	118.6 (4)
C (19) – C (18) – Ir (1)	122.6 (4)
C (17) – C (18) – Ir (1)	118.9 (3)
C (18) – C (19) – C (20)	125.3 (5)
O (4) – C (20) – O (5)	122.6 (5)
O (4) – C (20) – C (19)	126.9 (5)
O (5) – C (20) – C (19)	110.4 (5)
O (7) – C (22) – O (6)	126.2 (5)
O (7) – C (22) – C (23)	118.6 (5)
O (6) – C (22) – C (23)	115.2 (5)
C (24) – C (23) – C (28)	119.5 (6)
C (24) – C (23) – C (22)	122.1 (5)
C (28) – C (23) – C (22)	118.4 (6)
C (25) – C (24) – C (23)	119.6 (7)
C (24) – C (25) – C (26)	120.8 (8)
C (24) – C (25) – Cl (1)	118.9 (7)
C (26) – C (25) – Cl (1)	120.3 (6)
C (27) – C (26) – C (25)	119.9 (7)
C (26) – C (27) – C (28)	120.8 (8)
C (27) – C (28) – C (23)	119.4 (7)
C (31) – C (30) – C (29)	111.0 (6)
C (32) – C (31) – C (30)	112.6 (5)
C (31) – C (32) – C (33)	113.4 (6)
C (1) – N (1) – N (2)	108.8 (4)
C (1) – N (1) – B (1)	132.1 (4)
N (2) – N (1) – B (1)	119.0 (4)
C (3) – N (2) – N (1)	107.6 (4)
C (3) – N (2) – Ir (1)	133.8 (4)
N (1) – N (2) – Ir (1)	118.4 (3)
C (6) – N (3) – N (4)	108.2 (4)

C (6) – N (3) – B (1)	131.2 (4)
N (4) – N (3) – B (1)	120.4 (4)
C (8) – N (4) – N (3)	108.0 (4)
C (8) – N (4) – Ir (1)	135.3 (3)
N (3) – N (4) – Ir (1)	116.8 (3)
C (11) – N (5) – N (6)	109.8 (4)
C (11) – N (5) – B (1)	131.2 (4)
N (6) – N (5) – B (1)	118.9 (4)
C (13) – N (6) – N (5)	107.1 (4)
C (13) – N (6) – Ir (1)	136.8 (4)
N (5) – N (6) – Ir (1)	116.1 (3)
C (17) – O (2) – C (16)	114.5 (5)
C (20) – O (5) – C (21)	116.1 (5)
C (22) – O (6) – Ir (1)	124.8 (3)
N (4) – Ir (1) – N (2)	90.32 (15)
N (4) – Ir (1) – C (18)	90.64 (17)
N (2) – Ir (1) – C (18)	89.11 (18)
N (4) – Ir (1) – O (6)	89.22 (14)
N (2) – Ir (1) – O (6)	176.98 (14)
C (18) – Ir (1) – O (6)	93.88 (17)
N (4) – Ir (1) – O (1)	178.21 (16)
N (2) – Ir (1) – O (1)	88.59 (16)
C (18) – Ir (1) – O (1)	90.76 (17)
O (6) – Ir (1) – O (1)	91.79 (15)
N (4) – Ir (1) – N (6)	86.26 (15)
N (2) – Ir (1) – N (6)	88.67 (16)
C (18) – Ir (1) – N (6)	176.17 (16)
O (6) – Ir (1) – N (6)	88.33 (14)
O (1) – Ir (1) – N (6)	92.30 (16)
N (1) – B (1) – N (3)	109.1 (4)
N (1) – B (1) – N (5)	108.8 (4)
N (1) – B (1) – N (5)	108.2 (4)

Tabla 10. Parámetros de desplazamientos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para el compuesto 7.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	43 (3)	43 (3)	53 (3)	5 (2)	12 (3)	10 (2)
C (2)	62 (4)	44 (3)	66 (4)	17 (3)	20 (3)	14 (3)
C (3)	55 (3)	39 (3)	51 (3)	7 (2)	20 (3)	2 (2)
C (4)	72 (4)	55 (4)	74 (4)	27 (3)	40 (4)	9 (3)
C (5)	38 (3)	66 (4)	85 (5)	10 (3)	16 (3)	16 (3)
C (6)	53 (3)	31 (3)	54 (3)	1 (2)	29 (3)	2 (2)
C (7)	57 (4)	38 (3)	42 (3)	- 2 (2)	19 (3)	- 2 (2)
C (8)	43 (3)	32 (3)	41 (3)	- 1 (2)	12 (2)	- 1 (2)
C (9)	43 (3)	62 (4)	51 (3)	2 (3)	7 (2)	- 2 (3)
C (10)	65 (4)	54 (3)	59 (3)	9 (3)	42 (3)	12 (3)
C (11)	37 (3)	44 (3)	49 (3)	2 (2)	10 (2)	- 11 (2)
C (12)	56 (3)	40 (3)	56 (3)	- 10 (2)	14 (3)	- 19 (3)
C (13)	56 (3)	31 (3)	45 (3)	- 6 (2)	20 (3)	- 4 (2)
C (14)	61 (4)	44 (3)	68 (4)	- 14 (3)	26 (3)	- 4 (3)
C (15)	46 (4)	69 (4)	89 (5)	- 9 (4)	28 (3)	- 19 (3)
C (16)	49 (4)	134 (7)	140 (8)	13 (6)	56 (5)	20 (5)
C (17)	42 (3)	39 (3)	62 (4)	- 4 (3)	25 (3)	- 7 (2)
C (18)	29 (2)	39 (3)	43 (3)	6 (2)	18 (2)	0 (2)

C (19)	38 (3)	35 (3)	57 (3)	- 2 (2)	24 (3)	- 2 (2)
C (20)	39 (3)	42 (3)	54 (3)	- 3 (2)	13 (3)	- 2 (2)
C (21)	64 (4)	57 (4)	106 (6)	- 31 (4)	17 (4)	- 15 (3)
C (22)	39 (3)	40 (3)	60 (3)	- 9 (2)	19 (3)	0 (2)
C (23)	35 (3)	39 (3)	70 (4)	- 12 (3)	16 (3)	2 (2)
C (24)	51 (4)	45 (3)	72 (4)	- 1 (3)	13 (3)	5 (3)
C (25)	57 (4)	52 (4)	97 (6)	3 (4)	0 (4)	5 (3)
C (26)	45 (4)	49 (4)	141 (8)	- 2 (4)	- 3 (5)	13 (3)
C (27)	61 (5)	51 (4)	137 (8)	- 23 (5)	32 (5)	11 (3)
C (28)	49 (4)	55 (4)	102 (5)	- 11 (3)	32 (4)	7 (3)
C (29)	113 (7)	67 (4)	78 (5)	4 (4)	54 (5)	14 (4)
C (30)	105 (6)	53 (4)	59 (4)	-1 (3)	22 (4)	4 (4)
C (31)	33 (2)	29 (2)	20 (2)	- 3 (2)	1 (2)	- 2 (2)
C (32)	128 (8)	64 (5)	59 (4)	1 (3)	23 (5)	- 6 (5)
C (33)	65 (5)	110 (6)	70 (5)	0 (4)	13 (4)	3 (4)
N (1)	33 (2)	34 (2)	50 (2)	3 (2)	16 (2)	5 (2)
N (2)	36 (2)	32 (2)	47 (2)	6 (2)	17 (2)	2 (2)
N (3)	36 (2)	28 (2)	41 (2)	- 1 (2)	20 (2)	0 (2)
N (4)	30 (2)	29 (2)	38 (2)	- 1 (2)	14 (2)	- 2 (2)
N (5)	28 (2)	39 (2)	46 (2)	1 (2)	10 (2)	- 3 (2)
N (6)	34 (2)	34 (2)	43 (2)	- 2 (2)	16 (2)	0 (2)
O (1)	48 (2)	46 (2)	38 (2)	- 5 (2)	18 (2)	- 7 (2)
O (2)	38 (2)	80 (3)	83 (3)	9 (2)	32 (2)	8 (2)
O (3)	66 (3)	69 (3)	65 (3)	- 2 (2)	41 (2)	- 12 (2)
O (4)	59 (3)	74 (3)	91 (3)	- 20 (2)	37 (3)	- 31 (2)
O (5)	54 (3)	47 (2)	82 (3)	- 21 (2)	25 (2)	- 4 (2)
O (6)	36 (2)	35 (2)	52 (2)	0 (2)	21 (2)	5 (1)
O (7)	65 (3)	65 (3)	69 (3)	5 (2)	40 (2)	16 (2)
Cl (1)	172 (3)	110 (2)	110 (2)	51 (2)	22 (2)	48 (2)
Ir (1)	31 (1)	30 (1)	30 (1)	0 (1)	16 (1)	0 (1)
B (1)	31 (3)	33 (3)	33 (3)	2 (2)	16 (3)	- 2 (2)

11. Bibliografía

- 1 (a) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943. (b) Parkin, G. *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, 42, 291. (c) Kitajima, N.; Tolman, W. B. *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 418. (d) Trofimenko, S. *Scorpionates. The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate ligands*. Imperial College Press, Londres, **1999**.
- 2 Gutiérrez Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 248.
- 3 Gutiérrez Puebla, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225
- 4 (a) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Tabeada, S.; Carmona, E.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Ruiz, C. *Organometallics* **1999**, 18, 139. (b) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; Salazar, V. *Dalton Trans.* **2005**, 8, 1422
- 5 Gutiérrez Puebla, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Pérez, P. J.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2225
- 6 Álvarez, E.; Gómez, M.; Santos, L.; Posadas, C. M.; Paneque, M.; Rendón, N.; Rojas-Lima, S.; Salazar, V.; Poveda, M. L.; Kurt, M.; Ruiz, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1478.
- 7 Alías, M. F.; Daff, P. J.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Carmona, E.; Pérez, P. J.; Salazar, V.; Alvarado, Y.; Atencio R.; Sánchez-Delgado, R.; *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 22.
- 8 Alvarado, Y.; Boutry, O.; Gutiérrez, E.; Monge, A.; Nicasio, M. C.; Poveda, M. L.; Pérez, P. J.; Ruiz, C.; Bianchini, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 860.
- 9 Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Salazar, V. *Organometallics* **2000**, 19, 3120.
- 10 Química un proyecto de la (ACS) American Chemical Society, Editorial Reverte, S. A. **2005**, 334.

- 11 Wade, L. G. *Química Organica*, Segunda edición, Editorial Pearson. **1993**, 719.
12. Paquette, L. A.; *Fundamentos de química heterocíclica*. Universidad estatal de Ohio. Ed. Limusa. **2002**, 113.
- 13 Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 1842.
- 14 *The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate ligands*. Imperial College Press, Londres, **1999**.
- 15 Trofimenko, S. *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 99.
- 16 Hasinoff, L.; Takats, J.; Zhang, X. W.; Bond, A. H.; Rogers, R. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8833
- 17 Reger, D. L.; Swift, C. A.; Lebioda, L. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 349.
- 18 Niedenzu, K.; Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4222
- 19 Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3170
- 20 Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6288.
- 21 Bloch, L. L.; Gamble, A. S.; Boncella, J. M. *J. Mol. Catal.* **1992**, 76, 229.
- 22 Pérez, P. J.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *Organometallics*. **1993**, 12, 261.
- 23 Brent Gunnoe, T.; White, P.S.; Templeton, J. L.; Casarrubios, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3171.
- 24 Kitajima, N.; Fukui, H.; Moro-oka, Y.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1988**, 485.

- 25 Costas, M.; Llobet, A. *J. Mol. Cat.* **1999**, 142, 113.
- 26 Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W.; Longridge, M. E.; Khandelwal, B.; Klausmeyer, K. K.; Reibenspies, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 318.
- 27 Hambley, T. W.; Lynch, M. J.; Zvargulis, E. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4283.
- 28 Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W.; Khandelwal, B.; Klausmeyer, K. K.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2389.
- 29 Bellanchioma, G.; Cardaci, G.; Gramlich, V.; Macchioni, A.; Pieroni F.; Venanzi, L. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 947.
- 30 Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books, Mill Valley. California. **1987**.
- 31 Kirchner, K.; Calhorda, M. J.; Schmid, R.; Verois, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11721.
Yamamoto, Y.; Arakawa, T.; Ogawa, R.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12143
- 32 Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10166.
- 33 Hevia, E.; Perez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, 21, 1750.
- 34 Hevia, E.; Perez, J.; Riera, V.; Miguel, D.; *Organometallics* **2003**, 22, 257.
- 35 Cuesta, L.; Gerbino, D. C.; Hevia, E. Morales, D.; Navarro Clemente, M. E.; Perez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; del Rio, I.; Garcia-Granda, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1765.
- 36 Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, 21, 1966..